

表面修饰基团对金纳米颗粒非线性光学效应的影响研究*

郑立思 冯苗 詹红兵†

(福州大学材料科学与工程学院, 福州 350108)

(2011年5月31日收到; 2011年6月24日收到修改稿)

采用两相法分别制备一级硫醇修饰和二级十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 修饰的金纳米颗粒, 通过透射电子显微镜和紫外-可见吸收光谱表征了其结构和线性光学性质. 采用开孔 Z 扫描技术, 研究表面修饰对金纳米颗粒在 532 nm 波长激光作用下的非线性光学效应及光限幅性能的影响行为. 结果表明, 二级 CTAB 的修饰增强了颗粒在激光照射下的局域场作用, 并提高了热电子对非线性光学效应的贡献程度, 从而有效地提高了金纳米颗粒的光限幅性能.

关键词: 金纳米颗粒, 表面修饰, Z 扫描

PACS: 42.65.-k, 42.79.-e, 42.70.Nq

1 引言

贵金属纳米颗粒由于其量子限制效应、表面效应及其导电电子的表面等离子激元, 表现出较强的三阶非线性光学 (nonlinear optical, NLO) 效应, 并且响应迅速, 在光信息处理、光学开关、激光防护等领域具有广泛的应用前景. 光限幅是一种 NLO 现象, 即当一束强激光通过光限幅材料时, 材料能有效地将激光强度降低到一定阈值以下. 近年来, 人们对贵金属纳米颗粒光限幅效应的研究主要集中在胶体溶液^[1]、复合薄膜^[2-4]、复合玻璃^[5,6]等, 其光限幅效应主要由非线性吸收和非线性散射机理引起^[7]. 在纳米颗粒的制备过程中, 通常采用物理和化学方法对纳米颗粒表面进行处理, 有目的地改变颗粒表面的物理化学性质, 如表面官能团、亲水疏水性^[8]、带电性和反应特性等. 对贵金属纳米颗粒而言, 表面修饰能够改善材料的光催化性能^[9], 调控光学、电学、热学性能, 提高稳定性等, 在纳米制造、排列、自组装中起到举足轻重的作用^[10]. 表面修饰对贵金属纳米颗粒的 NLO 效应已有报道, 但在多数研究中, 表面修饰配体本身具有

光学功能基团, 其配体结构对称性及其与纳米颗粒间的桥链长度, 被认为是影响材料 NLO 效应的主要因素^[11-13]. 非功能基团表面修饰对贵金属纳米颗粒非线性光学效应的影响研究目前尚不多见, 然而, 大部分的表面修饰剂是非光功能性的, 因此研究非光功能基团表面修饰对贵金属纳米颗粒 NLO 效应的影响对实现以贵金属纳米颗粒为基础的复合材料在 NLO 器件方面的应用具有重要的科学意义.

本文以金纳米颗粒为研究对象, 选择正十二烷基硫醇 (DT) 与十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为表面改性剂, 制备了一级硫醇 DT 修饰的油溶性金纳米颗粒和二级 CTAB 修饰的水溶性金纳米颗粒, 采用开孔 Z 扫描测试技术研究其非线性光学效应及光限幅性能, 并探讨了非光功能基团表面修饰对金纳米颗粒非线性光学效应的影响.

2 实验部分

2.1 实验药品

本实验中 HAuCl_4 、甲苯、无水乙醇购于国

* 国家自然科学基金 (批准号: 51172045/E0207) 和高校博士点基金 (批准号: 20113514120006) 资助的课题.

† E-mail: hbzhan@fzu.edu.cn

药集团化学试剂有限公司, 四辛基溴化铵, DT, NaBH_4 , CTAB 均购于 Sigma-Aldrich 公司. 实验所用的水为去离子水, 各种化学试剂均为分析纯.

2.2 样品制备

采用改进的 Brust 方法^[14,15] 制备一级巯基修饰金纳米颗粒 Au-DT: 将 12 mL HAuCl_4 水溶液 (含 0.14 g $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 与 32 mL 含有 0.8 g 四辛基溴化铵的甲苯溶液混合, 搅拌直至 HAuCl_4 完全转移到有机相中. 再加入 80 μL DT, 在搅拌中缓缓加入新制的 NaBH_4 水溶液 8 mL (含 0.156 g

NaBH_4). 继续搅拌反应 3 h 后, 将水相有机相分离, 之后采用旋转蒸发仪浓缩有机相. 130 $^\circ\text{C}$ 油浴回流 45 min, 加入适量无水乙醇, 离心取沉淀, 再两次加入甲苯/乙醇混合液 (体积比 2 mL/10 mL) 进行尺寸选择沉降, 离心分离沉淀, 烘干, 得到深棕色蜡状物, 即为表面巯基修饰的金纳米颗粒 Au-DT.

制备二级 CTAB 修饰的金纳米颗粒 Au-DT-CTAB: 取 100 mg Au-DT 分散在约 2 mL 的氯仿中, 再取 60 mg CTAB 溶于水中, 将其混合搅拌, 适当加热, 直至氯仿完全挥发. 2000 r/min 离心去除沉淀, 得到水相分散的金纳米颗粒 Au-DT-CTAB, 如图 1 所示.

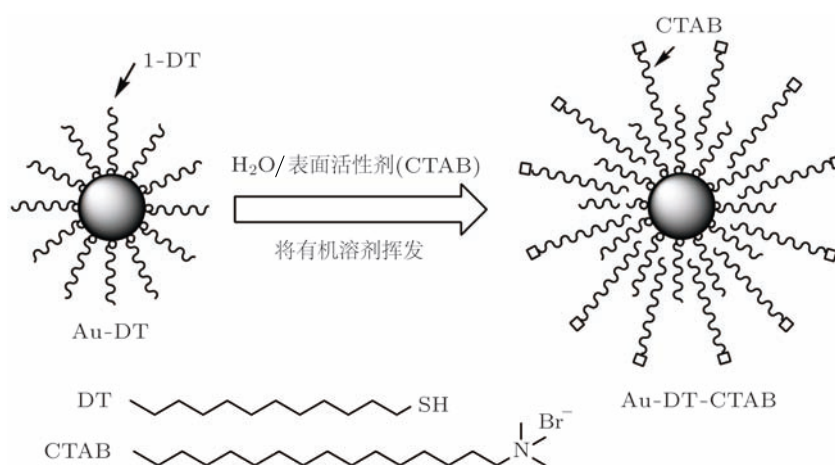


图 1 金纳米颗粒制备示意图

2.3 测试与表征

采用日本电子 JEOL 公司 JEM2010 透射电子显微镜观察样品的形貌和粒径分布, 将样品逐滴滴加到铜网膜上, 干燥后, 放入电镜的样品腔中观察, 电镜工作电压为 200 kV.

采用岛津 Shimadzu UV-2450 紫外可见 (UV-vis) 分光光度计测试样品的线性光学性能, 将均匀稳定的样品悬浮液注入光程为 10 mm 的石英比色皿中测试.

采用开孔 Z-扫描技术对金纳米颗粒进行非线性光学性质测试^[16], 光源为 Gauss 激光脉冲, 由一台调 Q Nd:YAG 脉冲激光器产生, 波长 532 nm, 脉宽 8 ns, 重复频率 1 Hz. 光束经空间过滤除去 Gauss 模式, 通过一个焦距为 15 cm 的凸透镜汇聚用于测试, 并在与 Z 轴成 45 $^\circ$ 角的直线位置探测样品的散射光强. 样品盛放在光程为 5 mm 的石英比色皿中, 通过逐级稀释调节浓度使其线性透过率基

本一致, 约为 80%. 此时, Au-DT 与 Au-DT-CTAB 样品的浓度分别为 7.2×10^{-5} , 5.7×10^{-4} g/mL. 采用 Ophir PE25 能量探测器记录样品由焦点左侧 ($-Z = 80$ mm) 向焦点 ($Z = 0$) 及焦点右侧 ($+Z = 80$ mm) 移动过程中不同位置 Z 处的透射能量. 根据 Z 扫描数据计算样品的归一化透过率与入射光能量密度之间的关系, 最终得到光限幅效应曲线.

3 结果与讨论

图 2 是 Au-DT 和 Au-DT-CTAB 纳米颗粒的透射电镜 (TEM) 图像. 可以看出, 两者粒径大小均为 3 nm 左右. 从图 2(a) 可明显看出 Au-DT 的特征晶格条纹, 由于大量 CTAB 烷基链修饰于 Au-DT-CTAB 纳米颗粒表面的缘故, Au-DT-CTAB 的晶格条纹在高分辨 TEM 中并不明显 (图 2(b)), 但颗粒尺寸分布均匀.

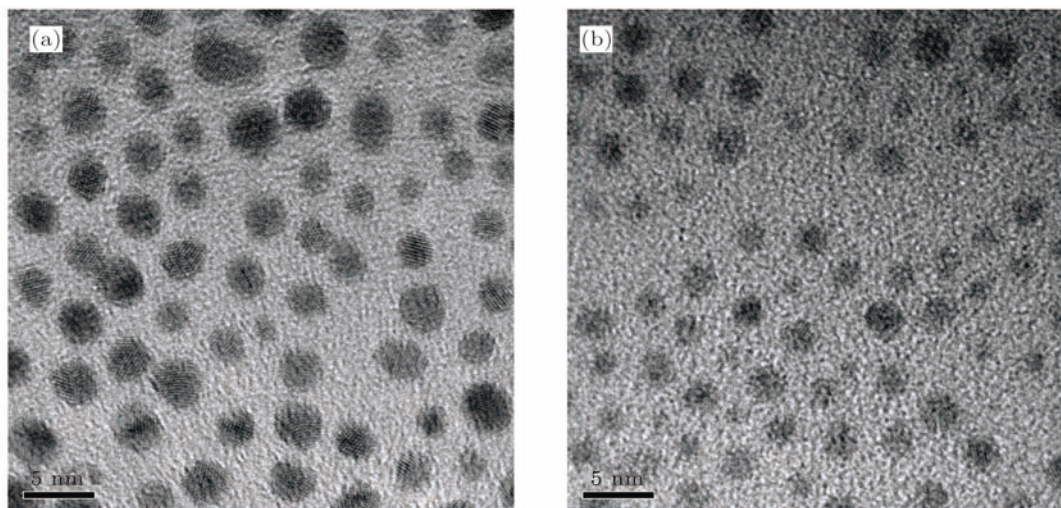


图2 Au-DT 和 Au-DT-CTAB 纳米颗粒的 TEM 图像

Au-DT 和 Au-DT-CTAB 纳米颗粒的 UV-vis 吸收光谱如图 3 所示. 两种胶体金纳米颗粒在 520 nm 附近均出现一个明显的吸收峰, 归属于金纳米颗粒的特征等离子体表面共振吸收, 吸收谱中较长拖尾是由于粒径分布和颗粒的表面缺陷引起的^[17]. 但相对 Au-DT 而言, Au-DT-CTAB 的吸收峰发生略微宽化, 且在紫外可见光波段吸收增强. 这说明, 在 Au-DT 的基础上表面再修饰 CTAB 后, 一定程度上提高了 Au-DT-CTAB 对紫外可见光的吸收能力, 但对金纳米颗粒的粒径大小没有明显影响.

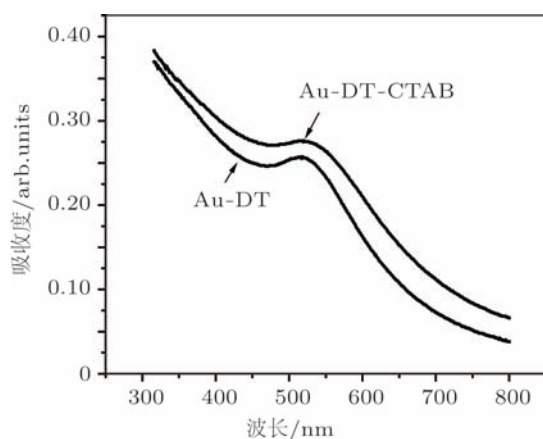


图3 Au-DT 和 Au-DT-CTAB 纳米颗粒的 UV-vis 吸收光谱图

我们对两种金纳米颗粒样品进行不同能量入射激光作用, 其开孔 Z 扫描测试结果如图 4 所示. 各样品的透过率显示出相似的变化规律: 当样品远离焦点时, 透射能量基本保持不变, 为线性光学区域, 当样品向焦点逐渐靠近时, 透射能量急剧降低, 进入非线性光学区域. 在图中表现为一个谷的趋势,

这是光限幅材料的典型特征, 由谷的深度可以直观地判断光限幅效应大小. 当入射能量为 100, 200 和 400 μJ 时, Au-DT 样品的谷值分别为 0.88, 0.71 和 0.50, 而 Au-DT-CTAB 样品的谷值分别为 0.56, 0.49 和 0.43. 证明了金纳米颗粒 Au-DT 和 Au-DT-CTAB 对 532 nm 激光均具有良好的非线性光学效应, 这与文献报道结果相同^[1]. 在同样的条件下得到 DT 和 CTAB 的开孔 Z 扫描结果, 没有得到非线性信号, 这表明图 3 所测结果主要为金纳米颗粒的贡献. 烷基硫醇保护修饰下的金纳米颗粒具有激发态吸收, 同时还具有自散焦效应, 因此产生了反饱和和吸收从而具备光限幅的性质^[1]. 在 532 nm 激光脉冲下, 金纳米颗粒自身在 510 nm 波长附近存在表面等离子共振吸收, 对其光限幅也具有一定贡献.

三阶非线性吸收系数 β 的大小可以通过下面公式计算得出^[16]:

$$T(z, s = 1) = 1 - \frac{\beta I_0 L_{\text{eff}}}{2\sqrt{2}[1 + (z/z_0)^2]},$$

式中 $T(z, s = 1)$ 表示样品在 z 位置处的归一化透过率; s 为小孔线性透过率 (对于开孔 Z 扫描, $s = 1$); $I_0 = E_0/\pi\omega_0^2\tau$ 为 Gauss 光束焦点处的光强, 其中, E_0 为入射脉冲能量, ω_0 为束腰半径, τ 为激光脉宽; $L_{\text{eff}} = [1 - \exp(-\alpha L)]/\alpha$ 为样品有效长度, 其中 L 为比色皿光程, $\alpha = -\ln T_0/L$ 为样品的线性吸收系数, T_0 是线性透过率; $z_0 = \pi\omega_0^2/\lambda$ 为 Rayleigh 长度, λ 为激光波长.

对于不同入射光的强度 I_0 , 得到对应的 β 值列于表 1. 可以看出, Au-DT 对 532 nm 激光的三阶非线性吸收系数 β 值明显小于 Au-DT-CTAB, 二

者的 β 值均随入射光强度 I_0 的增大而增大, 表明增加入射光强度有利于增强金纳米颗粒的非线性吸收, 但 Au-DT 的非线性吸收系数升高幅度不及 Au-DT-CTAB.

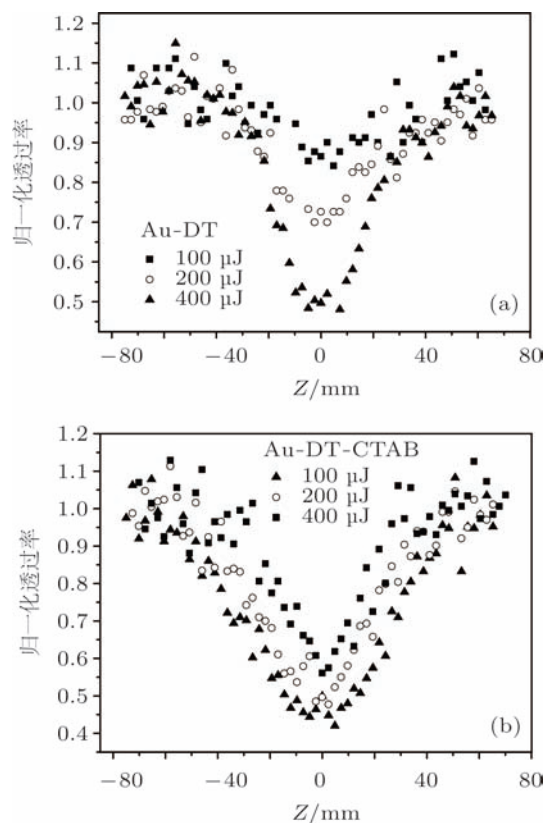


图4 Au-DT 和 Au-DT-CTAB 纳米颗粒的开孔 Z 扫描结果图

表1 不同入射光强下金纳米颗粒的三阶非线性吸收系数

$E_0/\mu\text{J}$	$I_0/\times 10^4 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\beta/\times 10^{-5} \text{ cm}\cdot\text{GW}^{-1}$	
		Au-DT	Au-DT-CTAB
100	5.9	1.4	4.6
200	12	1.6	5.4
400	23	1.6	5.9

从计算结果可以看出, 两种金纳米溶胶在开孔 Z 扫描实验中, 均表现出较强的非线性光学效应. 我们还注意到, 两种金纳米颗粒的粒径差异可以忽略不计, 说明金纳米颗粒的共振吸收增强效应对三阶非线性光学响应过程的贡献可以忽略, 而它们的非线性吸收系数却有明显差别, 并且对入射激光强度变化的响应也不同, 我们认为这种变化趋势的差异可能来自于由表面修饰基团引起的局域场增强效应. 对于表面修饰有机基团的金纳米颗粒而言, 由于组分不同的表面修饰剂的存在, 在颗粒表面将产生折射率的突变, 当激光入射时,

在边界条件的限制下, 光场的波面被扭曲, 成为颗粒表面电场的一部分. DT 与 CTAB 水溶液的折射率分别为 1.459 和 1.336, 由于疏水 van de Waals 力使 CTAB 与 DT 各自分子中的烷基链产生界面相互作用, 将 CTAB 引入到 Au-DT 表面, 正是因为 Au-DT-CTAB 较 Au-DT 的表面多修饰上一层 CTAB 分子, 所以 Au-DT-CTAB 样品中 Au 与表面修饰层 -DT-CTAB 间的电场强度因光场波面畸变而增强较大, 因此 Au-DT-CTAB 具有较大的三阶非线性吸收系数.

研究表明, 非线性散射 (nonlinear scattering, NLS) 也是 Au, Ag 等贵金属纳米颗粒非线性光学效应产生的重要机理之一, 利用溶液中的吸光物质产生对入射光的散射效应, 是与入射激光能流有关的物理过程, 通常依赖于液相基质的存在 [8]. 一方面, 由于激光作用于液体介质中的金纳米颗粒而使其产生了等离子体, 该等离子体作为一级散射中心, 散射了大量的入射光; 另一方面, 光被金纳米颗粒吸收后, 以热的形式扩散, 使液体基质局部受热达到沸点温度, 由此产生气泡, 气液界面就成为二级散射中心, 达到降低透过率的目的. 图 5 黑色数据点 \blacksquare 和 \bullet 分别表示 Au-DT 和 Au-DT-CTAB 在 532 nm 激光照射下的归一化透过率与入射能量密度的关系. 当入射能量较低时, 样品的透过率保持恒定; 当入射能量密度超过 $0.1 \text{ J}/\text{cm}^2$ 时, 透过率开始下降, 说明光限幅效应开始作用. 数据点 \square 和 \circ 分别表示 Au-DT 和 Au-DT-CTAB 在 532 nm 激光照射下的归一化散射率与入射能量密度的关系. 当入射能量密度较低时, 散射信号成线性不变的趋势; 当入射能量密度达到 $0.1 \text{ J}/\text{cm}^2$ 时, 散射信号开始增大. 随着入射激光能量不断增加, NLS 也越来越大. 从图 5 中可以看出, Au-DT-CTAB 的光限幅效应和 NLS 效应均明显强于 Au-DT. 值得注意的是, 样品对激光的透过率的减小与散射信号的增大几乎是同时发生的, 说明 NLS 是 Au-DT 和 Au-DT-CTAB 对 532 nm 激光光限幅效应的主导机理, CTAB 对金纳米颗粒的进一步修饰作用有效地提高了金纳米颗粒在液相中的光限幅效应.

为了进一步研究表面修饰对金纳米颗粒非线性光学效应的影响, 在开孔 Z 扫描测试的同时探测得到所有样品的散射数据结果, 如图 6 所示. 在两种金纳米颗粒的散射曲线中存在一个关于焦点对称的散射峰, 说明在 532 nm 脉冲激光照射下, 金纳米颗粒具有很强的 NLS 效应. 一般而言, 光限幅材料的 NLS 效应与入射激光强度呈正比. 图 6(a) 中,

随着入射激光能量由 100 μJ 增大到 400 μJ , Au-DT 的 NLS 效应逐渐增强, 焦点处的归一化 NLS 数值由 1.7 增加到 4.0. 而 Au-DT-CTAB 的 NLS 效应与激光能量大小没有明显关联, 散射峰形对称且宽化, 焦点处的归一化 NLS 数值始终保持在 2.8 左右.

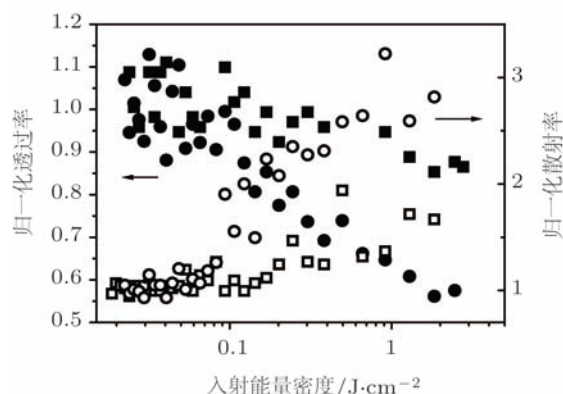


图5 Au-DT 和 Au-DT-CTAB 纳米颗粒的光限幅测试结果 (■ Au-DT; ● Au-DT-CTAB) 及散射结果与入射能量密度关系图 (□ Au-DT; ○ Au-DT-CTAB)

通过图 6 与图 4 的对比分析, Au-DT 和 Au-DT-CTAB 的激光透射、散射效应与入射激光能量表现出相似的对应关系, 进一步说明两种金纳米颗粒对 532 nm 激光的非线性光学效应主要由 NLS 引起, 这是由于产生等离子体所需时间很短 (皮秒量级甚至更短), 但热量转移形成气泡所需时间较长 (纳秒至微秒量级). 对于 Au-DT-CTAB 而言, 由于表面基团 CTAB 具有良好的亲水性, 使 Au-DT-CTAB 纳米颗粒均匀稳定地分散在水相溶剂中. 当金纳米颗粒将部分入射激光吸收后转化为热的形式传递给溶剂水时, 由于沸点较低, 水易于局部受热产生微气泡, 有利于 Au-DT-CTAB 悬浮液的非线性散射效应的实现.

此外, 我们也注意到, 当入射激光能量达到 400 μJ 时, Au-DT 的 NLS 效应 (焦点处的归一化散射峰值为 4.0) 已经完全超过了 Au-DT-CTAB (焦点处的归一化散射峰值为 3.0), 而此时 Au-DT (焦点处的归一化透射率值为 0.50) 的 NLO 效应却依然弱于 Au-DT-CTAB (焦点处的归一化透射率值为 0.43). 由于小尺寸效应, 贵金属纳米颗粒内部 d 带和 s-p 导带分裂成分离的能级. 本实验测试激光波长为 532 nm, 对应的光子能量约为 2.33 eV, 与金纳米颗粒 d 带 Brillouin 区 L 点与导带 Fermi 能级的能量差 $\Delta E_{ds} \approx 2.4$ eV 相当接近^[18], 此时将发生热电子贡献, 即比热较小的导带电子吸收能量后温度迅速升高, 处于非热平衡状态, 导致金属粒子介

电函数 ϵ_m 的增加. 我们推测, 随着入射激光强度的增加, Au-DT-CTAB 表面富电子的基团发生电子向金纳米颗粒的转移, 增加了金纳米颗粒的基态布居数, 当激光强度较大时, 由于激发波长 532 nm 非常接近表面等离子体共振波长, 金纳米颗粒基态等离子体几乎全部被激发, 进一步产生自由载流子吸收. 由此使 Au-DT-CTAB 在高能量激光照射下的 NLO 效应强于 Au-DT.

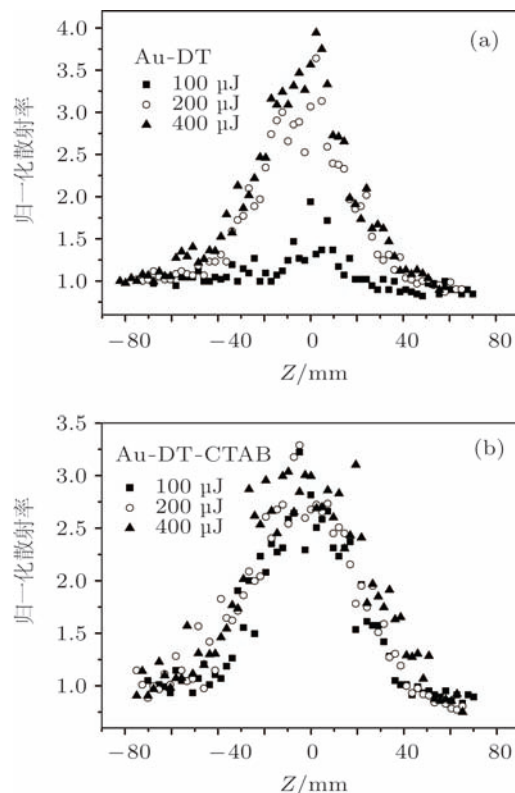


图6 Au-DT 和 Au-DT-CTAB 纳米颗粒的非线性散射测试结果图

4 结论

本文成功制备了一级硫醇 DT 修饰的油溶性金纳米颗粒和二级 CTAB 修饰的水溶性金纳米颗粒, 通过在 532 nm 激光激发下的开孔 Z 扫描测试技术研究其非线性光学效应及光限幅性能, 重点讨论了表面修饰对金纳米颗粒非线性光学效应的影响. 结果表明, 二级 CTAB 修饰, 增强了金纳米颗粒在 532 nm 激光照射下的局域场作用及热电子贡献, 相比 DT 一级修饰, 有效地提高了金纳米颗粒在液相中的非线性吸收作用, 进而使金纳米颗粒的光限幅性能得到增强.

- [1] Zhan C L, Li D H, Zhang D Q, Xu W, Nie Y X, Zhu D B 2004 *Opt. Mater.* **26** 11
- [2] Wang P, Lu Y H, Tang L, Zhang J Y, Ming H, Xie J P, Ho F H, Chang H H, Lin H Y, Tsai D P 2004 *Opt. Commun.* **229** 425
- [3] Shen H, Cheng B L, Lu G W, Guan D Y, Chen Z H, Yang G Z 2006 *J. Phys. D Appl. Phys.* **39** 233
- [4] Wang K, Long H, Fu M, Zhang L C, Yang G, Lu P X 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 034209 (in Chinese) [王凯, 龙华, 付明, 张莉超, 杨光, 陆培祥 2011 物理学报 **60** 034209]
- [5] Qu S L, Zhao C J, Jiang X W, Fang G Y, Gao Y C, Zeng H D, Song Y L, Qiu J R, Zhu C S, Hirao K 2003 *Chem. Phys. Lett.* **368** 352
- [6] Wang K, Yang G, Long H, Li Y H, Dai N L, Lu P X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3862 (in Chinese) [王凯, 杨光, 龙华, 李玉华, 戴能利, 陆培祥 2008 物理学报 **57** 3862]
- [7] Wang J, Blau W J 2009 *Opt. A Pure Appl. Opt.* **11** 024001
- [8] Wu W Z, Zheng Z R, Jin Q H, Yan Y X, Liu W L, Zhang J P, Yang Y Q, Su W H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1177 (in Chinese) [吴文智, 郑植仁, 金钦汉, 闫玉禧, 刘伟龙, 张建平, 杨延强, 苏文辉 2008 物理学报 **57** 1177]
- [9] Su W Y, Fu X Z, Wei K M 2001 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **17** 28 (in Chinese) [苏文悦, 付贤智, 魏可镁 2001 物理化学学报 **17** 28]
- [10] Fan H Y, Yang K, Boye D M, Sigmon T, Malloy K J, Xu H F, López G P, Brinker C J 2004 *Science* **304** 567
- [11] West R, Wang Y, Goodson T 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 3419
- [12] Sun W F, Dai Q, Worden J G, Huo Q 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 20854
- [13] Gao L Z, Zhang X T, Dai S X, Li Y C, Huang Y B, Du Z L, Li T J 2006 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **20** 647 (in Chinese) [高丽珍, 张兴堂, 戴树玺, 李蕴才, 黄亚彬, 杜祖亮, 李铁津 2006 物理化学学报 **20** 647]
- [14] Brust M, Walker M, Bethell D, Schiffrin D J, Whyman R 1994 *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **7** 801
- [15] Fan H Y, Wright A, Gabaldon J, Rodriguez A, Brinker C J, Jiang Y B 2006 *Adv. Funct. Mater.* **16** 891
- [16] Sheik-Bahae M, Said A A, Wei T H, Hagan D J, van Stryland E W 1990 *IEEE J. Quantum Electron* **26** 760
- [17] Qu S L, Gao Y C, Jiang X W, Zeng H D, Song Y L, Qiu H R, Zhu C S, Hirao K 2003 *Opt. Commun.* **224** 321
- [18] Qu S L, Zhao C J, Gao Y C, Song Y L, Liu S T, Qiu J R, Zhu C S 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 139 (in Chinese) [曲士良, 赵崇军, 高亚臣, 宋瑛林, 刘树田, 邱建荣, 朱从善 2005 物理学报 **54** 139]

Effects of surface modification on nonlinear optical performance of gold nanoparticles*

Zheng Li-Si Feng Miao Zhan Hong-Bing[†]

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

(Received 31 May 2011; revised manuscript received 24 June 2011)

Abstract

Two kinds of gold nanoparticles with different surface-capping groups (Au-DT and Au-DT-CTAB), 1-dodecanthiol and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) are prepared by a two-phase method. Structures and linear optical properties of the materials are characterized using transmission electron microscopy and ultraviolet–visible absorption spectroscopy. The effects of surface modification on nonlinear optical (NLO) performance and optical limiting behavior of gold nanoparticles are investigated using the open *Z*-scan technique at a laser wavelength of 532 nm. The results show that Au-DT-CTAB shows an enhanced NLO effect in comparison with Au-DT. The secondary modification with CTAB can not only improve local field enhancement effect but also make the contribution of thermoelectrons to NLO performance of gold nanoparticles on laser irradiation.

Keywords: gold nanoparticles, surface modification, *Z*-scan measurement

PACS: 42.65.-k, 42.79.-e, 42.70.Nq

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51172045/E0207) and the Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20113514120006).

[†] E-mail: hbzhan@fzu.edu.cn