

Ag-Au二元纳米微粒吸收谱的计算*

李思祺¹⁾ 齐卫宏^{1)2)3)†}

1)(中南大学材料科学与工程学院, 长沙 410083)

2)(中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

3)(教育部有色金属材料科学与工程重点实验室, 长沙 410083)

(2013年9月10日收到; 2014年3月4日收到修改稿)

纳米微粒的光学性能与其表面等离子体共振关系密切. 本文利用推广的Mie理论计算研究了Au-Ag体系单质、合金以及核壳结构纳米颗粒的消光、吸收和散射的性能(包括壳核结构Ag-Au微粒在紫外-可见光的吸收性能), 计算结果与实验值相符合得很好. 研究表明, 随着粒径的增加, 微粒表面等离子体共振偶极吸收峰出现红移, 波峰位置与纳米微粒的尺寸具有线性关系. 壳核结构中, 粒径与核壳比决定了整个微粒的吸收性能. 进一步研究表明, 当Au壳层较薄时, 可以获得具有可调光学性能的壳核纳米结构; 而当Au壳层较厚时, 其光学性能与同尺寸单质Au微粒一致. 通过计算分析, 本文还将Mie理论推广到具有空腔结构并且壳层厚度达到一定值的纳米微粒. 另外, 研究发现合金结构纳米微粒的吸收峰位置与合金成分有着线性关系. 本研究表明, 人们可以通过控制纳米微粒的尺寸、形貌和结构, 调节其表面等离子体共振峰位, 这大大拓展了纳米微粒的应用范围.

关键词: Mie理论, 表面等离子体共振, 壳核结构, UV-Vis光谱**PACS:** 78.67.Bf**DOI:** 10.7498/aps.63.117802

1 引言

在光照作用下, 贵金属表面的自由电子发生极化, 在纳米颗粒内部产生偶极子, 这些偶极子随着电磁场的变化而集体振荡, 在特定的波长产生强烈的表面等离子体共振吸收(例如在UV-Vis中的吸收峰的出现). 表面等离子体共振, 在生物、化学、医学等方面有着广泛的应用^[1,2], 有学者制备出壳核型纳米粒子, 半壳型纳米薄膜, 纳米线以控制粒子的表面等离子体共振的有关性能^[3-5]. 对于壳核结构纳米微粒, 其光学特性由颗粒的等离激元共振所决定^[6], 等离激元共振受到颗粒核/壳半径比的调制. 研究表明, 核/壳结构金属纳米微粒的等离共振依赖于微粒大小和形状等因素^[7], 该类材料在纳米尺寸等离激元共振波导^[8]、表面增强拉曼散射及光热癌症治疗等方面有很好的应用前景.

近年来, 由于壳核结构的纳米微粒具有可调节的光学性能, 使得其制备和应用都成为时下的热点并取得很大的成果. 如Wang等人^[3]采用热还原法得到了核/壳厚度13 nm/2 nm, 13 nm/4 nm Ag/Au核壳结构纳米微粒, 并对它们的紫外吸收光谱进行了分析, 结果表明, 壳核结构纳米微粒的吸收光谱与Au外壳吸收光谱相似. 如Graf等人对Au_{shell}/SiO₂core复合结构的纳米颗粒光学吸收特性的研究发现, 随着金壳厚度的改变, 其等离共振吸收峰在可见-近红外光光谱的范围内移动^[9]. 但是由于实验技术等条件的限制, 尚无法对其进行系统、深入的研究. 因此, 理论计算成为纳米材料的光学性能研究的重要方法.

本文通过Mie理论详细研究了Ag, Au纳米微粒的光学性能与微粒半径的关系, 并且分析了Ag/Au合金结构的吸收谱与合金比例成分的关系.

* 国家自然科学基金(批准号: 21373273)和湖南省自然科学基金(批准号: 13JJ1002)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: qiw216@csu.edu.cn

系, 采用推广的 Mie 理论分析了 Au/Ag 壳核结构不同粒径大小及不同壳核比的紫外-可见吸收光谱 (UV-Vis 谱), 计算值与实验结果相符合. 该计算结果可以用来设计具有特定光学性能的壳核结构纳米微粒. 本研究为纳米微粒在光电器件、化学传感元件等领域的应用提供了理论参考.

2 理论原理与计算方法

对于贵金属纳米微粒的表面等离子体共振 (SPR) 方面的研究, 很多学者有了精确解, 其中 1908 年, Mie 求出了有关均匀的球状微粒散射问题的精确解, 也就是 Mie 理论^[10]. Mie 理论将纳米微粒看作球形, 并且忽略了介质球之间的相互影响. 单核纳米微粒的消光系数 Q_{ext} , 吸收系数 Q_{abs} 和散射系数 Q_{sca} 可以由下式解出:

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

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

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

其中 $k = 2\pi/\lambda$, a_n, b_n 为 Mie 系数, 可以由下式给出:

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)[xj_n(x)]' - \psi_n(x)\psi_n'(mx)}{m\psi_n(mx)\xi_n'(x) - \xi_n(x)\psi_n'(mx)}, \quad (4)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi_n' - m\psi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\psi_n'(mx)}. \quad (5)$$

上面两式中, $x = m_0kr$, $m = m_1/m_0$, 它们分别为微粒的尺度参数和微粒相对周围介质的折射率, 其中 r 为微粒半径, m_0, m_1 分别为周围介质和微粒的折射率, $\psi_n(x), \xi_n(x)$ 为 Riccati-Bessel 函数. 分别被定义为 $\psi_n(x) = x\sqrt{\pi/2x}J_{n+1/2}(x)$, $\xi_n(x) = x[\sqrt{\pi/2x}J_{n+1/2}(x) + i\sqrt{\pi/2x}N_{n+1/2}(x)]$, 这里 $J_{n+1/2}(x), \sqrt{\pi/2x}N_{n+1/2}(x)$ 分别为第一类 Bessel 函数和第二类 Bessel 函数. a_n, b_n 的计算需要对无穷多项求和, 研究表明, 一般计算的项数由下式确定^[11]:

$$N_c = x + 4.05x^{1/3} + 2. \quad (6)$$

球体微粒光散射 Mie 理论可以推广到分层均匀的球体微粒的光散射问题, 但是当层数大于两层的时候, 结果会十分复杂. 对于两层的壳核结构纳米微粒来说, 可以获得用于实际计算的结果. 仍然可以

按照 (1)—(3) 式计算消光系数 Q_{ext} 、吸收系数 Q_{abs} 和散射系数 Q_{sca} , 其中 a_n, b_n 分别为

$$a_n = \left\{ \psi_n(y)[\psi_n'(m_2y) - A_n\chi_n'(m_2y)] - m_2\psi_n'[\psi_n(m_2y) - A_n\chi_n(m_2y)] \right\} \times \left\{ \xi_n(y)[\psi_n'(m_2y) - A_n\chi_n'(m_2y)] - m_2\xi_n'[\psi_n(m_2y) - A_n\chi_n(m_2y)] \right\}^{-1}, \quad (7)$$

$$b_n = \left\{ m_2\psi_n(y)[\psi_n'(m_2y) - B_n\chi_n'(m_2y)] - \psi_n'[\psi_n(m_2y) - B_n\chi_n(m_2y)] \right\} \times \left\{ \xi_n(y)[\psi_n'(m_2y) - B_n\chi_n'(m_2y)] - \xi_n'[\psi_n(m_2y) - B_n\chi_n(m_2y)] \right\}^{-1}, \quad (8)$$

其中

$$A_n = \frac{m_2\psi_n(m_2x)\psi_n'(m_1x) - m_1\psi_n'\psi_n(m_2x)\psi_n(m_1x)}{m_2x_n(m_2x)\psi_n'(m_1x) - m_1\chi_n'(m_2x)\psi_n(m_1x)}, \quad (9a)$$

$$B_n = \frac{m_2\psi_n(m_1x)\psi_n'(m_2x) - m_1\psi_n'\psi_n(m_2x)\psi_n(m_1x)}{m_2\chi_n'(m_2x)\psi_n(m_1x) - m_1\psi_n'(m_1x)\chi_n(m_2x)}, \quad (9b)$$

上式中, m_1 和 m_2 分别为微粒核与壳相对介质的折射率, x 和 y 分别为核与壳的微粒尺度, $\chi_n(x)$ 是 Riccati-Bessel 函数, 定义为

$$\chi_n(x) = -x\sqrt{\pi/2x}N_{n+1/2}(x)^{[12]}.$$

对于空腔结构, 可以认为空腔型纳米微粒的外表面以及内表面均为真空 (空气), 参考壳核结构模型的推导过程^[11], 可以推出 a_n, b_n 仍然满足 (7), (8) 式. 若取真空 (空气) 的复折射率是为 1, 可以得到 A_n, B_n 为

$$A_n = \frac{m_2\psi_n(m_2x)\psi_n'(x) - \psi_n'\psi_n(m_2x)\psi_n(x)}{m_2x_n(m_2x)\psi_n'(x) - \chi_n'(m_2x)\psi_n(x)}, \quad (10a)$$

$$B_n = \frac{m_2\psi_n(x)\psi_n'(m_2x) - \psi_n'\psi_n(m_2x)\psi_n(x)}{m_2\chi_n'(m_2x)\psi_n(x) - \psi_n'(x)\chi_n(m_2x)}. \quad (10b)$$

基于以上 Mie 理论给出的计算公式, 我们就可以计算单质、合金、核壳结构及空腔结构的纳米微粒的光学性质. 按照 Bohren 等对截止项数的建议^[11], 参考相应的计算程序^[13], 实现了对单质纳米球, 壳核结构以及空腔型纳米微粒的光学性能的计算.

3 分析与讨论

3.1 Au纳米微粒的消光性能

Mie理论计算得到的半径为50 nm以及100 nm的Au纳米微粒的消光性能得图1和图2所示。

由图1、图2可见，Mie理论给出的消光谱是由吸收谱和散射谱叠加形成的。并且在100 nm时，Au纳米微粒的消光主要是依靠纳米微粒的散射，这与文献[14]中的得到结论一致。比较图1和图2，当Au纳米微粒的半径大于100 nm的时候，Au纳米微粒的消光过程主要是散射，散射强度大于吸收强度。消光峰与散射峰位于620 nm附近，吸收峰主要是在520 nm处，当Au纳米微粒的尺寸为50 nm时，Au纳米微粒的消光过程以吸收为主，吸收强度大于散射强度，消光峰位于525 nm处，吸收峰位于515 nm处，这与文献[15]的结论相同。

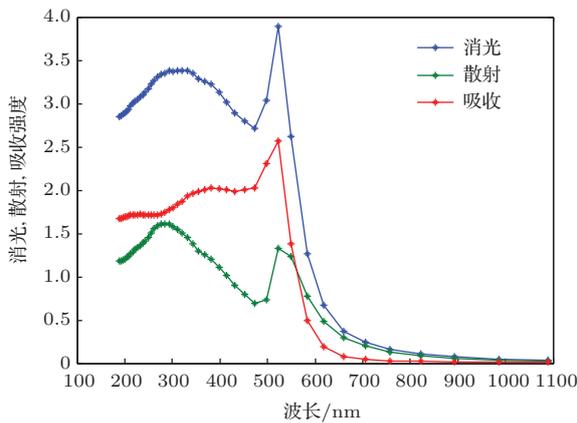


图1 (网刊彩色) 半径50 nm的Au纳米微粒消光系数, 散射系数, 吸收系数

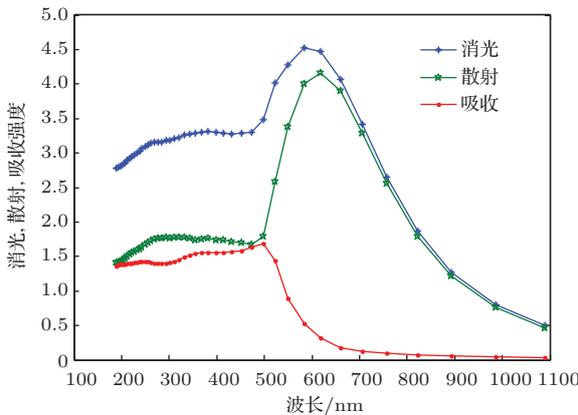


图2 (网刊彩色) 半径100 nm的Au纳米微粒消光系数, 散射系数, 吸收系数

图3给出了Au纳米微粒消光过程中吸收与散射的强度大小比值变化与尺寸微粒尺寸的关系。可

以看出，随着Au纳米微粒的半径增大，散射强度与吸收强度的比值变大，当Au纳米微粒的尺寸大于90 nm时，散射强度大于吸收强度，散射强度与吸收强度的比值与Au纳米微粒的尺寸满足一定的二项式关系：

$$y = 0.000167x^2 - 0.0058x + 0.060530.$$

同样，在计算Ag的消光性能时，发现Ag与Au纳米微粒有着相似的性质，消光谱是由散射谱和吸收谱叠加的，计算得到的Ag的散射强度与吸收强度的关系如图4所示。

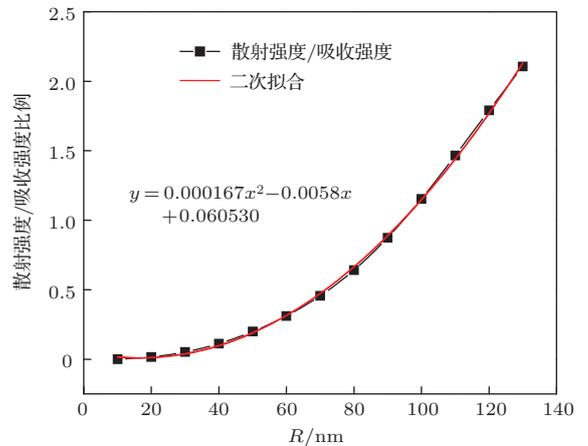


图3 散射与消光的比例与Au微粒尺寸大小的关系

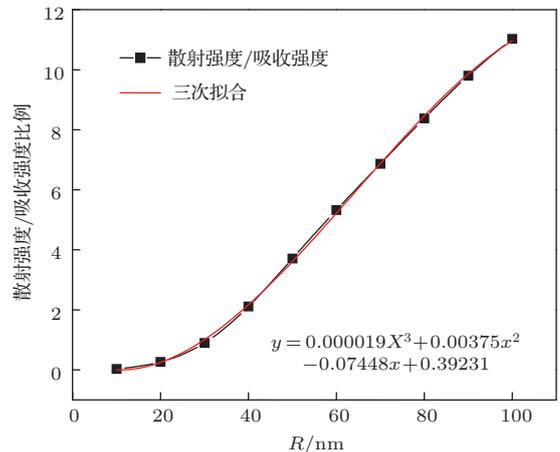


图4 散射与消光的比例与Ag微粒尺寸大小的关系

当Ag纳米微粒的尺寸大于30 nm时，散射强度大于吸收强度，散射强度与吸收强度的比值与Au纳米微粒的尺寸满足

$$y = 0.0000019x^3 + 0.00375x^2 - 0.07448x + 0.39231.$$

3.2 小尺寸 Au 和 Ag 纳米微粒的吸收谱线的分析

UV-Vis 光谱主要是指物体的吸收光谱. 这里用 Mie 理论计算了 Au 与 Ag 纳米微粒的吸收谱. 半径 $R = 2.5$ nm, 5 nm, 10 nm, 15 nm 和 20 nm 的纳米 Au 微粒的吸收波谱与微粒的尺度关系计算结果如图 5 所示.

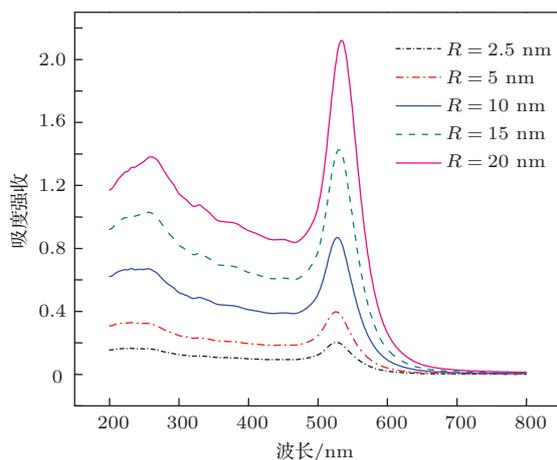


图 5 (网刊彩色) 半径为 2.5 nm, 5 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm Au 纳米微粒吸收谱线

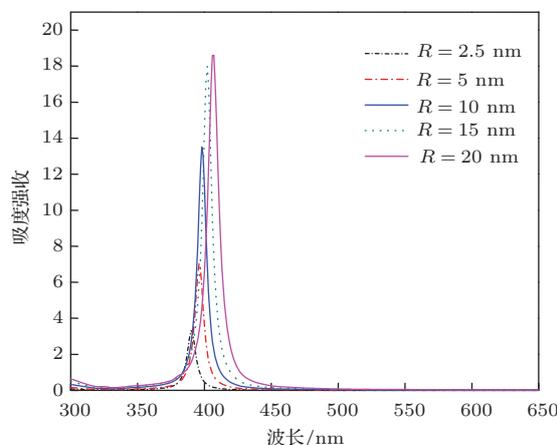


图 6 (网刊彩色) 半径为 2.5 nm, 5 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm Ag 纳米微粒吸收谱线

由图 5 可以看出, Au 的吸收谱波峰大致位于 515 nm 处, 这与文献 [15] 的结果相符合. 随着纳米微粒的尺寸增加, 波峰发生红移, 谱线变窄, 强度增大.

利用 Mie 理论计算了 Ag 纳米微粒的 UV-Vis 谱, 计算谱线如图 6 所示. 由图 6 可知, Ag 的吸收谱位于 400 nm 左右, 这与文献 [15] 的结果相符合.

与 Au 纳米颗粒相比, Au 的吸收峰更加宽, 这是由于 Au 纳米微粒的等离子共振峰受带间影响较大, 与带间吸收耦合产生耦合, 导致吸收峰的宽化. 另外, Au 纳米微粒吸收峰随着尺寸减小而急剧降低, 比较两图可以发现, 当微粒半径为 2.5 nm 时, Ag 的吸收峰仍旧很明显, 而 Au 的吸收谱近似于一条直线, 这是因为 Au 的 d 层电子屏蔽作用较弱 [16], 导致电子溢出, 在金属界面电子能量被消散了, 所以导致吸收峰的减弱. 随着 Ag 纳米颗粒半径的变化, 相对于 Au 的吸收峰的明显红移, Ag 的吸收峰发生了轻微的红移, 这是因为 Ag 的介电常数实部很小, 对 Ag 的吸收峰影响很小, 所以量子效应导致的蓝移和电子溢出效应导致的红移相互抵消, 导致 Ag 的吸收峰对微粒尺寸的变化不敏感. 随着尺寸的增加, Ag 纳米微粒的吸收峰急剧增加. 由图 7、图 8 可以看出, Au, Ag 纳米微粒吸收谱线中的 SPR 峰的位置与纳米微粒的尺寸成一定的线性关系 [15].

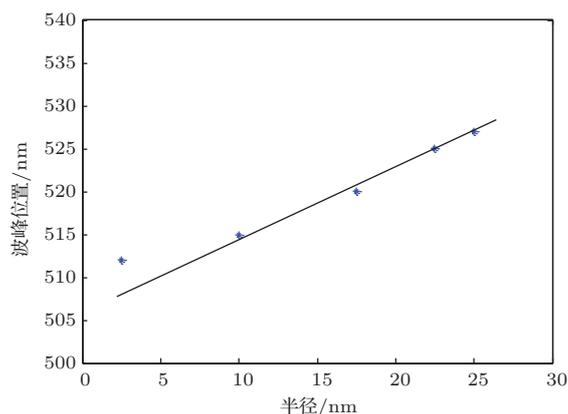


图 7 Au 纳米微粒吸收谱波峰位置与半径的关系

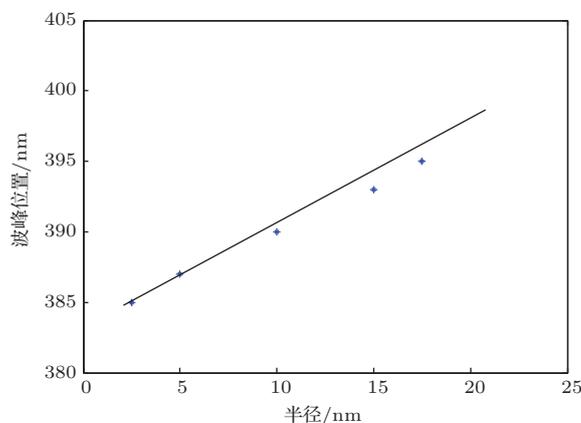


图 8 Ag 纳米微粒吸收谱波峰位置与半径的关系

3.3 Ag-Au合金结构

Ag-Au合金的复折射率 m 是从文献 [17] 得到的, 计算的结果如图 9 所示. 可以看出, 在合金结构中, 随着 Au 的比例逐渐增加, 波峰逐渐红移, 波峰逐渐变宽, 峰值逐渐下降. 这与文献 [18] 所得到的实验结果是相符合的.

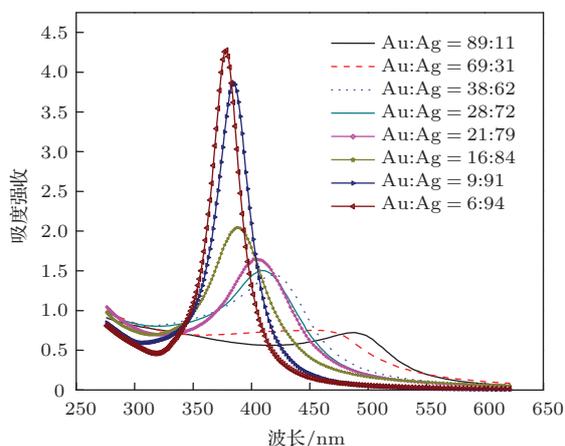


图9 (网刊彩色) 纳米 Ag/Au 合金微粒吸收谱线

吸收谱波峰的位置与 Au 在合金所占的成分的关系如图 10 所示. 可以看出, 合金结构的纳米微粒的吸收波峰与合金成分有着简单的线性关系. Mallin 等人 [18] 通过实验测定也得到了这样的结论. 随着 Au 的所占的比例逐渐增加, 波峰逐渐红移, 由开始的 380 nm 移动到了最后的 515 nm.

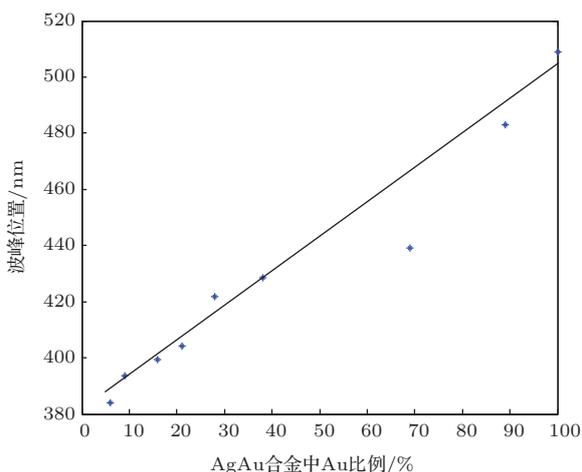


图10 纳米金银合金微粒吸收谱线波峰位置与微粒成分的关系

3.4 Au-Ag壳核纳米微粒

Yang 等人 [19] 在甲苯中通过 AuCl_4^- 置换 Ag 制得了 Ag 核 Au 壳结构的纳米微粒, 在制备过程中

Ag 的直径大小会不断地缩小. 制备得到的纳米微粒直径为 12.8 nm, Ag 的核的直径随着时间变化从开始的 9.6 nm 缩小最后的 4.8 nm, 通过 Mie 理论计算得到的曲线与实验结果相一致.

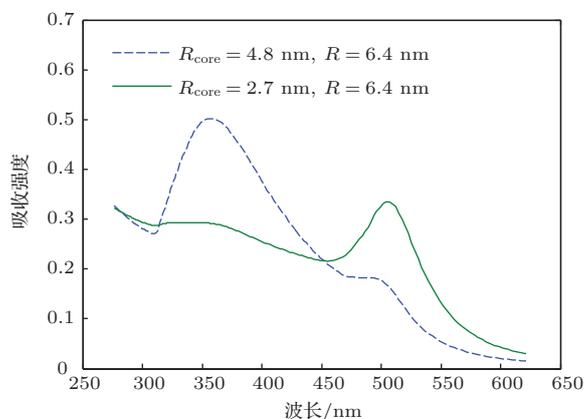


图11 核半径为 2.7 nm, 4.8 nm, 颗粒半径 6.4 nm Ag 核 Au 壳结构纳米微粒的吸收谱

Wang 等人 [3] 通过有机溶剂热法合成从分散的 Au/Ag 合金得到 Au/Ag 壳核结构纳米材料, 首先在热酰胺溶液中还原 AgNO_3 得到 Ag 纳米原子, 在 50 °C 酰胺溶液中还原 HAuCl_4 得到 Au, 然后将 Ag 纳米作为基体, 使 Au 附着在 Ag 基体上, 在 100 °C 油酰胺溶液中加热退火, 制备了尺寸为 13 nm 的 Ag 核, Au 壳的厚度为 4 nm 的 Au-Ag 壳核结构纳米微粒, 实验结果所得的 UV-Vis 谱与纯 Au 的 UV-Vis 谱类似. 本文采用 Mie 理论, 计算分析 $\text{Ag}_{13}\text{Au}_{17}$ 的壳核结构吸收谱, 与文献中实验所得到的结果符合较好, 具体计算结果如图 12 所示.

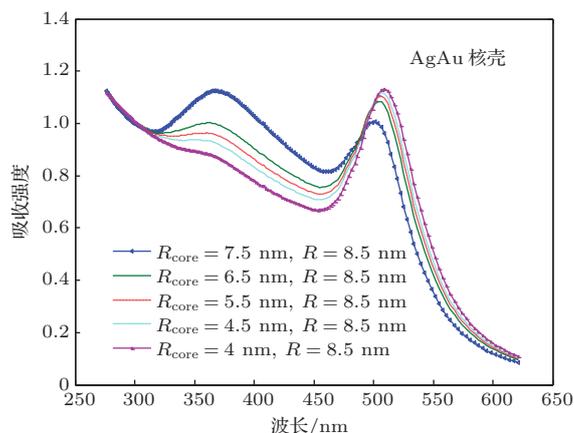


图12 (网刊彩色) 核半径 4—7.5 nm, 颗粒半径 8.5 nm Ag 核 Au 壳结构纳米微粒的吸收谱

从图 11 与图 12 可以发现, Au/Ag 壳核结构计算的结果与合金结构有着明显的差别. 当入射波

波长大于 250 nm 时, 颗粒半径为 6.4 nm, 核的半径为 4.8 nm 时, 以及颗粒半径为 8.5 nm, 半径大于 6.5 nm 的 Ag 核的 AgAu 核壳结构壳纳米微粒出现两个吸收峰 [20-22], 大致分别位于 380 nm 处和 510 nm 处. 380 nm 处的波峰是由于 Ag 表面的等离子体吸收峰, 该峰的存在表明了 Ag 核的存在; 510 nm 的波峰相对于纯 Au 的吸收峰 520 nm, 发生了蓝移, 表明了 Au 壳的存在. 随着 Ag 核的不断减小, 380 nm 处的波峰逐渐消失, 并且唯一的波峰逐渐红移, 最终接近于 520 nm. 闫世农等 [23,24] 认为该吸收峰是受核壳结构所调制后的等离子体吸收峰. 由图示可以看出当 Ag 的半径为 4.5 nm 时, Ag 的吸收峰已经很微弱. 随着 Ag 核半径的减小, 特别是当 Ag 核半径减小到 4 nm 时, 整个吸收谱线与 Au 的非常相似. 这表明对于核壳结构微粒, 当核的半径减小到一定值时, 整个微粒的吸收性能与核的元素无关, 与同尺寸纯壳元素形成的纳米微粒吸收性能一样.

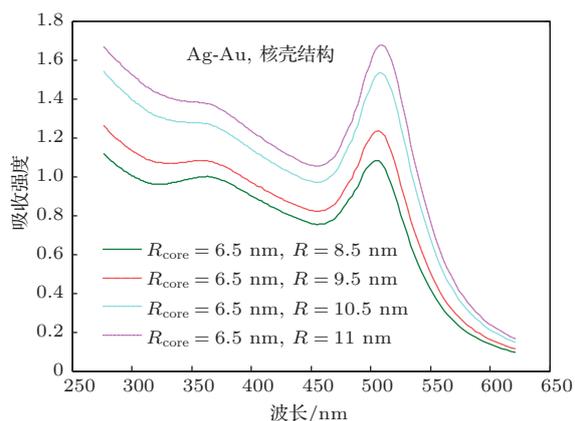


图 13 (网刊彩色) 核半径 6.5 nm, 颗粒半径 8.5—11 nm 的壳核结构 Ag-Au 纳米微粒的吸收谱

若保持 Ag 核的大小不变, 增大 Au 壳的厚度, 吸收谱计算结果如图 13 所示. 可以看出, 随着壳的厚度增加, 380 nm 处的波峰波宽逐渐增大, 波峰越来越不明显, 逐渐消失. 当核的半径为 6.5 nm, 壳的厚度为 2 nm 的时候, 380 nm 处还可以看到波峰, 但当壳的厚度增加到 4 nm 时, 波峰明显变宽, 同时波峰 520 nm 处的峰值逐渐增加. 当核的半径为 6.5 nm, 壳厚度为 5.5 nm 时, 波峰消失, 所得到的吸收谱线与纯 Au 的谱线相似. 计算发现, 当 Ag 核的半径不变的时候, 随着 Au 壳的厚度减小, Au 的波峰发生了蓝移, 这是因为 Ag 的电子溢出效应导致了 Au 纳米颗粒中的电子密度增加, 并且壳层厚度越小, 电子密度增加越大, 蓝移越明显 [16]. 当 Au 壳的

大小达到了一定的厚度时, Ag 核的影响可以忽略. 显然, 我们可以根据这个原理改变壳核比, 以调控纳米微粒的吸收特性.

对于微粒壳核比相同, 壳核半径不同的讨论如下. 当壳核半径比为 2 : 1 时, 计算结果如图 14 所示. 当核的半径分别为 5 nm, 10 nm 和 15 nm 时, 相应的 Au 壳的半径为 10 nm, 20 nm 和 30 nm. 尽管它们的消光曲线外形相似, 但是它们的吸收峰的位置分别相差了 2.7 nm 和 8 nm. 显然, 壳核比相同, 而半径大小不同的壳核型纳米微粒, 具有不同的光谱性能.

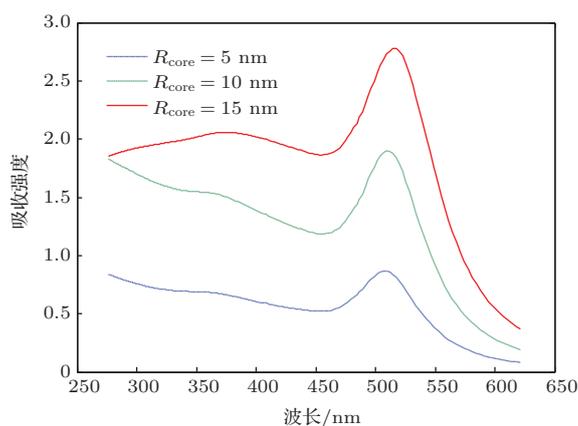


图 14 (网刊彩色) 壳核比为 2 : 1 AgAu 纳米微粒的吸收谱

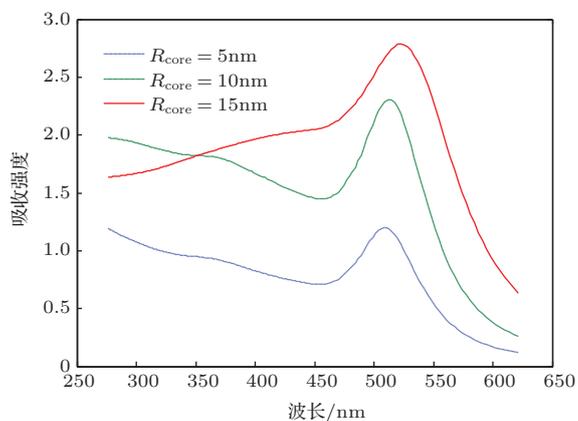


图 15 (网刊彩色) 壳核比为 3 : 1 AgAu 纳米微粒的吸收谱

壳核半径比为 3 : 1 时, 计算结果如图 15 所示. 可以看出, 核的半径为 5 nm, 壳的厚度为 15 nm 的纳米微粒与核的半径为 10 nm, 壳的厚度为 30 nm 的纳米微粒的吸收谱线相似, 但是当纳米微粒的核的半径为 15 nm, 壳的厚度为 45 nm 时, 吸收谱线有着明显的差别, 这是因为此时的微粒的半径为 60 nm, 微粒的消光主要以散射为主, 吸收谱线发生了

明显的变化. 图 14、图 15 的计算汇总于表 1.

通过计算与原理分析, 壳核结构的纳米微粒的壳层厚度达到一定的厚度的时候, 核的性能将不再显示出来. 对于具有纳米空腔结构的微粒, 可

以认为空腔内是真空(空气), 同样的真空(空气)对壳部分的吸收谱线没有影响, 根据 (10) 式可以得到图 16. 可以看出, 两条曲线几乎重合, 证明了 Mie 理论也适用于空腔结构的纳米微粒.

表 1 具有相同壳核比不同半径的 AgAu 壳核结构微粒偶极吸收峰位置比较

壳核比	偶极峰吸收峰的位置			偶极吸收峰移动距离	
	Ag 核的半径 5 nm	Ag 核的半径 10 nm	Ag 核的半径 15 nm	Ag 核的半径 10 nm	Ag 核的半径 15 nm
2 : 1	509.2	511.9	517.2	2.7	8
3 : 1	510.5	514.4	522.7	3.9	12.2

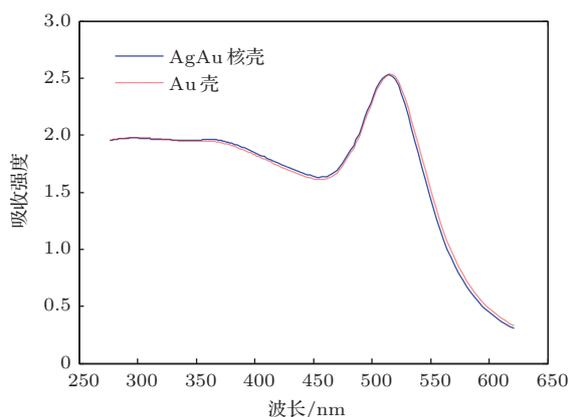


图 16 (网刊彩色) 核半径为 10 nm Ag 核, 壳层厚度为 30 nm Au 壳纳米微粒以及具有纳米空腔结构的厚度为 30 nm Au 壳的吸收谱

相同 [5]. 因此可以将 Mie 理论推广到一定范围的具有空腔结构的纳米微粒.

以上计算结果对于设计具有特定光学性能的纳米材料具有重要意义.

参考文献

- [1] Zheng J J, Sun G 2005 *Acta. Phys. Sin.* **54** 2757 (in Chinese)[郑俊娟, 孙刚 2005 物理学报 **54** 2757]
- [2] Wang W T, Yang G, Guan Y, Wu W D, Chen Z H 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 932 (in Chinese)[王伟田, 杨光, 陈正豪 2004 物理学报 **53** 932]
- [3] Wang C, Peng S, Chan R, Sun S H 2009 *Small* **5** 67
- [4] Hong X, Du D D, Qiu Z R, Zhang G X 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 7219 (in Chinese)[洪昕, 杜丹丹, 裘祖荣, 张国雄 2007 物理学报 **56** 7219]
- [5] Zhu J, Wang Y C, Yan S N 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 559
- [6] Chen Z, Zhan P, Zhang J H, Wang Z L 2003 *Chin. Phys. Lett.* **20** 1369
- [7] Kim J H, Chung H W, Lee T R 2006 *Chem. Mater.* **18** 4115
- [8] Zhang T H, Yin M R, Fang Z Y 2005 *Physics* **34** 909 (in Chinese) [张天浩, 尹美荣, 方哲宇 2005 物理 **34** 909]
- [9] Graf C, Blaaderen V A 2002 *Langmuir* **18** 524
- [10] Rao H Z 2012 *Modern Atmospheric Optics* (Beijing: Science Press) p219
- [11] Bohren C F, Huffman D R 1983 *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York: Wiley Interscience) p83
- [12] Li Q, Wang L Z, Lu G Q, Huang J, Zhu X F, 2011 *Acta Optical Sinica* **31** 0726001 (in Chinese) [李强, 王连洲, 逯高清, 黄尧, 朱贤方 2011 光学学报 **31** 0726001]
- [13] Mätzler C 2002 *MATLAB Functions for Mie Scattering and Absorption*. (Research report, Institute of Applied Physics, University of Bern) p2
- [14] Papavassiliou G C 1979 *Prog.Solid. State. Ch.* **12** 185
- [15] Michael Q 2011 *Optical Properties of Nanoparticle System* (Germany: Wileyvch) p128

4 结 论

1) 随着粒径增加, 球形 Au, Ag 纳米微粒偶极吸收峰逐渐红移, 并且波峰位置与微粒尺寸有线性关系. 随着 Au, Ag 的半径增大, 散射与吸收的比值越来越大.

2) 合金结构纳米微粒的吸收峰位置与合金成分有着线性关系.

3) 粒径与核壳比决定了球形 Au/Ag 壳核结构的 UV-Vis 光谱特征. 随着 Au 壳层的厚度增加(即核壳比降低), 纳米壳层的吸收峰发生红移, 并且 Ag 的吸收峰逐渐消失, 当 Au 壳层的厚度达到一定值的时候, 纳米壳层的消光特征与相同粒径的 Au 纳米颗粒一致. 据此设计核为贱金属的核壳结构纳米微粒, 但光学性能与纯贵金属纳米微粒相同, 这样可以大大节约生产成本.

4) 在相同核壳比的情况下, 粒径大的纳米壳层其吸收峰位处于较长波长处. 当 Au 壳层较薄时, 可以获得可调光学性能的纳米结构; 当 Au 壳层较厚时, 其光学特性与同粒径 Au 纳米颗粒光学性能

- [16] Li L L, Yang X C, Huang M, Zhao J F, Hou J W 2011 *J. Funct. Mater. Devic.* **12** 14 (in Chinese) [李玲玲, 杨修春, 黄敏, 赵建富, 侯军伟 2011 功能材料与器件学报 **12** 14]
- [17] Johnson P B, Christy R W 1972 *Phys. Rev. B* **6** 4370
- [18] Mallin M P, Murphy C J 2002 *Nano. Lett.* **11** 235
- [19] Yang J, Jim Y L, Heng P T 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 19208
- [20] Tsuji M, Hikinol S, Tanabe R, Yamaguchi D 2010 *Chem. Lett.* **4** 334
- [21] Bruzzone S, Arrighini G P, Guidotti C 2003 *Mater. Sci. Eng. C* **12** 965
- [22] Anderson T S, Magruder R H, Wittigc J E, Kinser D L, Zuhr R A 2000 *Nucl. Instum. Methods Phys. Res. Sec. B* **11** 401
- [23] Yan S N, Wang Y C 2006 *T. Nonferr. Metal. Soc.* **12** 284 (in Chinese) [闫仕农, 王永昌 2006 中国有色金属学报 **12** 284]
- [24] Yan S N, Zhu J 2006 *Rare. Metal. Mat. Eng.* **1** 161 (in Chinese) [闫世农, 朱键 2006 稀有金属材料与工程 **1** 161]

Calculation of absorption spectrum of silver-gold bimetallic nanoparticles*

Li Si-Qi¹⁾ Qi Wei-Hong^{1)2)3)†}

1) (School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

2) (State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

3) (Key Laboratory of Non-ferrous Materials Science and Engineering, Ministry of Education, Changsha 410083, China)

(Received 10 September 2013; revised manuscript received 4 March 2014)

Abstract

Optical properties of nanoparticles are related to their surface plasmon resonance. In this work, we use Mie theory to compute the extinction, absorption, and scattering properties of noble metal nanoparticles. The calculated results agree well with the experimental values. With increasing particle size, particle dipole absorption peak will be red-shifted; and the peak position and the size of the nanoparticles have a linear relationship. It is found that the ratio of core to shell size determines the absorption properties of spherical Au/Ag core/shell nanoparticles. When the Au shell is thin, the optical properties vary with the adjustable shell. When the Au shell is thick, its optical properties are similar to the pure Au nanoparticle. Through the calculation and analysis we made, the Mie theory can be generalized to nanocavity structures when the shell thickness reaches a certain value. Furthermore, it is found that the absorption peaks of alloy nanoparticles have a linear relationship with the alloy composition.

Keywords: Mie theory, surface plasmon resonance, core-shell structure, UV-Vis spectrum

PACS: 78.67.Bf

DOI: 10.7498/aps.63.117802

* Projec supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21373273) and the Natrual Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 13JJ1002).

† Corresponding author. E-mail: qiwh216@csu.edu.cn