

金纳米球壳光学吸收的 Mie 理论分析^{*}

吴大建 刘晓峻[†]

(南京大学电子科学与工程系, 近代声学教育部重点实验室, 南京 210093)

(2007 年 11 月 8 日收到, 2008 年 3 月 31 日收到修改稿)

基于 Mie 散射理论研究了金壳厚度变化、内核尺寸变化及内核介质变化下金纳米球壳的吸收光谱。研究发现, 随着金壳厚度的增加, 颗粒光学吸收增加到最大值后逐渐降低; 随着内核尺寸逐渐增加, 金壳颗粒的光学吸收最大值逐渐减小。此外, 还发现随着内核介电常数的增大, 颗粒的光学吸收逐渐减弱, 当内核为空心时, 吸收最强。利用等离激元杂化理论及自由电子和振荡电子变化的竞争机制对上述现象进行了理论分析。

关键词: 金纳米球壳, 等离激元共振, 吸收光谱

PACC: 6146, 4225B, 8783

1. 引言

金属纳米结构由于其光学及生物医学领域中的潜在应用而得到了广泛的关注。特别引人注目的是由金壳包裹电介质内核所构成的金纳米球壳结构, 其光学特性由颗粒的等离激元共振所决定^[1]。对于核/壳结构纳米颗粒, 由于其等离激元共振受到颗粒核/壳半径比的调制, 其共振吸收峰可以在可见到近红外区域内变化^[2], 其中 800—1200 nm 近红外区域正是生物组织比较敏感的范围。研究表明, 金属纳米核/壳结构的等离激元共振又会受到外界环境、颗粒大小及颗粒形状等因素的影响^[3-5], 使得其在纳米尺寸等离激元共振波导^[6]、化学和生物探测^[7]、表面增强拉曼散射^[8]及光热癌症治疗^[9]等方面有很好的应用前景。

近年来, 有关金纳米球壳的制备和应用都取得了较大的进展^[4, 7-13]。Liu 等^[10]制备了尺寸在 20 nm 左右的金纳米球壳颗粒, 发现其在近红外光辐照下可以将样品水溶胶的温度提高 30 °C。Hirsch 等将 Au 壳 SiO₂ 核颗粒应用于快速全血免疫测定^[11]和癌细胞的热消融治疗^[9, 12]。单个 Au 壳 Au₂S 核颗粒又可以被用于进行单分子探测^[4], 而具有光学活性的金纳米球壳与热敏水凝胶的复合物则可以应用于光热调制药物释放^[13]。在光热治疗和药物缓释技术

中, 具有较高光热转换效率的金纳米球壳将有助于提高治疗效果, 并减少光学损伤。

本文主要研究了金纳米球壳颗粒的壳层厚度变化、内核尺寸变化及内核介质变化对光学吸收特性的影响。应用 Mie 散射理论计算了金纳米球壳的吸收光谱, 比较了在各种变化条件下颗粒光学吸收最大值的变化, 以研究最佳光学吸收的条件, 并利用等离激元杂化理论和自由电子及振荡电子变化的竞争机制对观察到的现象进行了理论分析。

2. 等离激元杂化和 Mie 散射模型

金纳米复合颗粒模型由一半径为 r_1 的球形电介质内核包裹一层厚度为 $r_2 - r_1$ 的金壳构成, 悬浮于介质溶液中。内核、金壳及悬浮介质的介电常数分别为 ϵ_1 , ϵ_2 和 ϵ_3 。对于贵金属纳米结构, 介电常数是一个与频率有关的复数。由于纳米颗粒的尺寸远小于块状金属的电子平均自由程, 其介电常数将受到电子在颗粒界面散射的调制。因此, 通常需要对介电常数中理想 Drude 模型部分进行修正^[14]。金纳米壳层修正后的介电常数可以表示为^[15]

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} + \chi_\infty, \quad (1)$$

式中 χ_∞ 是电极化率的高频值, 源自于电子极化和带间跃迁; ω_p 是大块金的等离子体频率, 修正后的

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 30574071, 10374041)资助的课题。

[†] E-mail: liuxiaojun@nju.edu.cn

电子碰撞频率为

$$\gamma = \gamma_f + \frac{V_F}{a}, \quad (2)$$

式中 γ_f 是块状金的电子碰撞频率, V_F 是费米速度. 修正后的电子平均自由程一般由球壳厚度来代替^[14], $a = r_2 - r_1$.

对于较小的纳米颗粒, 当它们的尺寸远小于入射光波长时, 其远场特征可以由单一的偶极项来表示. 此时, 准静态理论^[14]可以很好展现其光学特征. 但是, 当颗粒的尺寸逐渐增大并超过准静态限制条件时, 颗粒的光学消光特性将从以吸收为主逐渐转变为以散射为主^[15], 且高次项的贡献越来越明显, 并逐渐占据主导作用^[2]. 此时, 在球形边界条件下求解 Maxwell 方程组获得的 Mie 散射理论^[16]将更加适用于分析纳米颗粒的光学吸收. Mie 散射理论不仅可以提供有关散射、吸收、消光等方面的信息, 而且可以很好地提供四极、八极等高次项信息以及散射光的角分布和光强的空间分布等特征. 实验结果已证明 Mie 散射理论计算结果的可靠性^[14].

在电磁场作用下, 金属纳米颗粒表面产生感应电荷, 由感应电荷所产生的回复力引起自由电子的集体振荡而产生等离子激元共振. 金纳米球壳尺寸变化对等离子激元共振的影响主要归因于相位的延迟^[17], 而其内部结构变化对等离子激元共振的影响则可以由等离子激元杂化理论来解释^[18]. 图 1 为金属纳米球壳等离子激元杂化的能级图. 在等离子激元杂化理论中, 金纳米球壳等离子激元共振是由振动能量为 ω_s 、半径为 r_2 的实心球和振动能量为 ω_c 、半径为 r_1 的空腔杂化而成, 两者的杂化程度与金壳的厚度有关. 金壳越薄, 等离子激元杂化越强. 杂化将导致两个新的共振模式: 能量高的模式 ω_+ 对应于 ω_s 和 ω_c

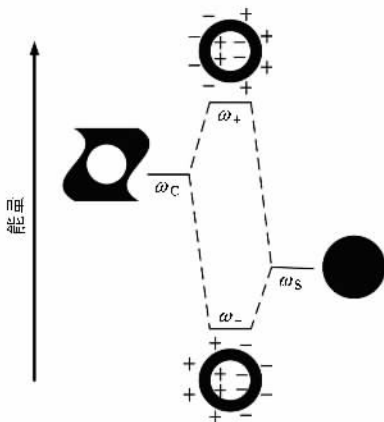


图 1 金属纳米球壳等离子激元杂化的能级图

的反对称耦合, ω_c 占主导作用; 能量低的模式 ω_- 对应于两者的对称耦合, ω_s 占主导作用. Prodan 等^[19]分析了内核及悬浮介质变化对金纳米球壳等离子激元共振的影响, 发现当内核介电常数逐渐增加时, 球壳内表面感应电荷逐渐减少, 使得回复力降低. 在这种情况下, ω_c 将相应地减少, 并导致 ω_- 和 ω_+ 同时降低, 共振强度减弱.

3. 结果及讨论

金纳米球壳吸收光谱的数值计算主要基于文献 [16] 所提供的同心球模型的 Mie 理论计算程序. 图 2 为 Au 壳 SiO_2 核颗粒 ($\epsilon_1 = 2.04$) 悬浮于水中 ($\epsilon_3 = 1.7689$) 的消光、散射和吸收光谱. 金纳米球壳内径 r_1 和外径 r_2 分别为 50 和 60 nm. 如图 2 所示, 三条谱线中各峰分别对应于表面等离子激元共振的各个级次. 相同级次共振峰的位置完全一致. 764 nm 处出现的强共振峰为偶极共振峰, 607 nm 处的肩峰为四极共振峰. 由于颗粒尺寸较小, 更高次项共振峰强度较弱, 在计算结果中没有发现更高次项共振峰. 此外, 发现 433 nm 处峰的位置不随外部条件的改变而发生变化, 其主要来源被归结于金壳层内部电子的带间跃迁^[20].

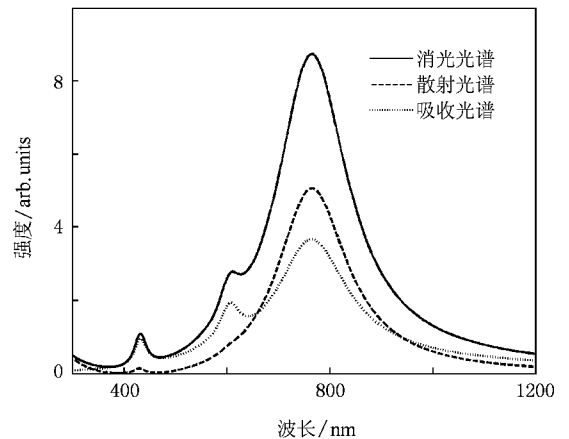


图 2 Au 壳 SiO_2 核颗粒水溶液消光、散射和吸收光谱 $\epsilon_1 = 2.04$, $\epsilon_3 = 1.7689$, $r_1 = 50$ nm, $r_2 = 60$ nm

图 3(a) 为 Au 壳 SiO_2 核颗粒的水溶液随壳层厚度变化的三维吸收光谱. 金纳米球壳内径 r_1 为 50 nm, 壳层厚度从 3 nm 变化到 25 nm, 内核与悬浮介质的介电常数分别为 $\epsilon_1 = 2.04$ 和 $\epsilon_3 = 1.7689$. 随着金壳厚度的逐渐增加, 偶极和四极吸收峰的位置均产

生明显的蓝移,四极吸收峰的强度则随着颗粒尺寸的增大而迅速增加,偶极吸收峰的峰值随着颗粒尺寸的增大却呈现出明显的先增加后衰减.图 3(b)中实线为偶极吸收峰峰值随壳层厚度变化曲线,其吸收峰值从壳层厚度为 3 nm 时的 3.3 迅速增加到 5.7 nm 时的 4.97,然后逐渐降低到 25 nm 时的 1.上述现象可以归纳如下:随着金壳厚度的增加,可参与等离激元共振的自由电子数增多,共振加强,吸收增大.然而,金壳厚度的增加又会使得颗粒尺寸变大,相位延迟的影响逐渐增强,使得参与集体振荡的有效自由电子数减少,共振减弱,吸收减小.因此,随着壳层厚度的增加,当自由电子数增加的影响大于相位延迟的影响时,吸收逐渐增大;反之,吸收减小^[5].同时,等离激元杂化理论^[18]表明内、外表面模式 ω_c 和 ω_s 的杂化强度与壳层的厚度有关,壳层越薄,杂化越强.因此,随着壳层厚度的增加,杂化程度逐渐减

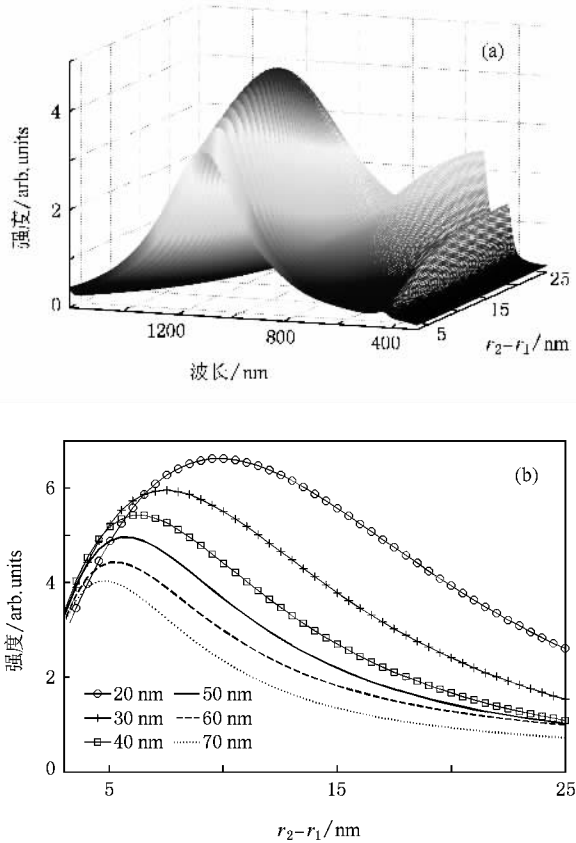


图 3 悬浮于水中的 Au 壳 SiO₂ 核颗粒壳层厚度从 3 nm 变化到 25 nm 的三维吸收光谱及不同内核尺寸 Au 壳 SiO₂ 核颗粒水溶液的吸收峰值随壳层厚度的变化 (a) Au 壳 SiO₂ 核颗粒水溶液的三维吸收光谱($r_1 = 50$ nm, $\epsilon_1 = 2.04$, $\epsilon_3 = 1.7689$) (b) Au 壳 SiO₂ 核颗粒水溶液的吸收峰值随壳层厚度的变化,内核半径分别为 $r_1 = 20, 30, 40, 50, 60, 70$ nm

弱,吸收减小.所以,当壳层厚度小于 5.7 nm 时,自由电子数增加机制占据主导地位,吸收增大.当壳层厚度继续增加时,相位延迟及杂化减弱的影响占主导时,吸收减小.图 3(b)表示内核半径 r_1 分别为 20, 30, 40, 50, 60, 70 nm 时吸收峰值随金壳厚度变化的计算结果.可以发现,不同内核半径金壳颗粒的吸收峰值随壳层厚度的变化趋势基本一致,但随着内核半径的逐渐增大,其具有最大吸收峰值的壳层厚度从 $r_1 = 20$ nm 时的 9.8 nm 逐渐减小到 $r_1 = 70$ nm 时的 4.5 nm,吸收峰值从 6.63 减小到 3.88.另一方面,当内核半径大于 30 nm 时,即使金壳厚度相同,内核越大吸收越弱.这主要是因为当颗粒逐渐增大时,相位延迟的影响更加明显,导致吸收减弱.

为讨论内核介质变化对金纳米球壳颗粒光学吸收的影响,两种比较常见的金纳米球壳颗粒——金纳米空壳($\epsilon_1 = 1$)和 Au 壳 Au₂S 核颗粒($\epsilon_1 = 5.4$)被选取为研究对象,用于计算其吸收光谱,并与 Au 壳

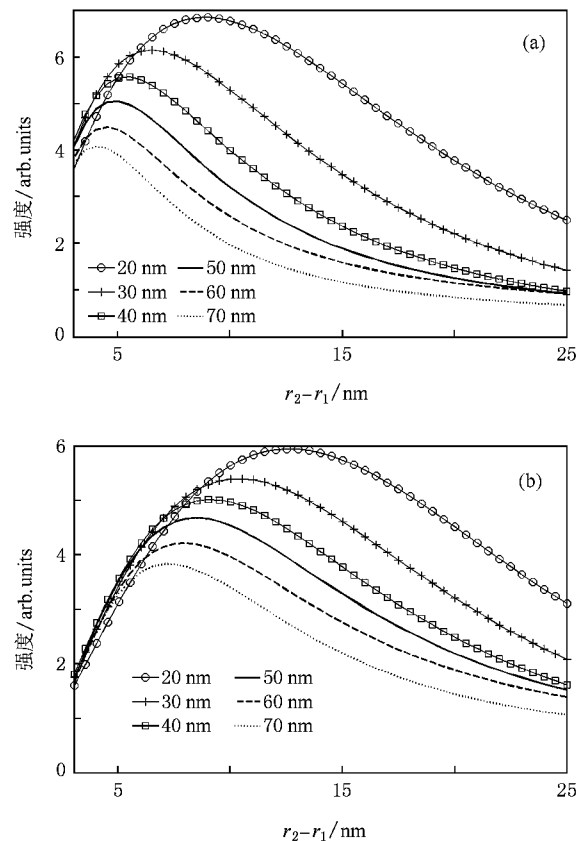


图 4 金纳米空壳颗粒和 Au 壳 Au₂S 核颗粒水溶液的吸收峰值随壳层厚度的变化 (a)金纳米空壳颗粒($\epsilon_1 = 1$)的吸收峰值随壳层厚度的变化,内核半径分别为 $r_1 = 20, 30, 40, 50, 60, 70$ nm; (b) Au 壳 Au₂S 核颗粒($\epsilon_1 = 5.4$)的吸收峰值随壳层厚度的变化,内核半径分别为 $r_1 = 20, 30, 40, 50, 60, 70$ nm

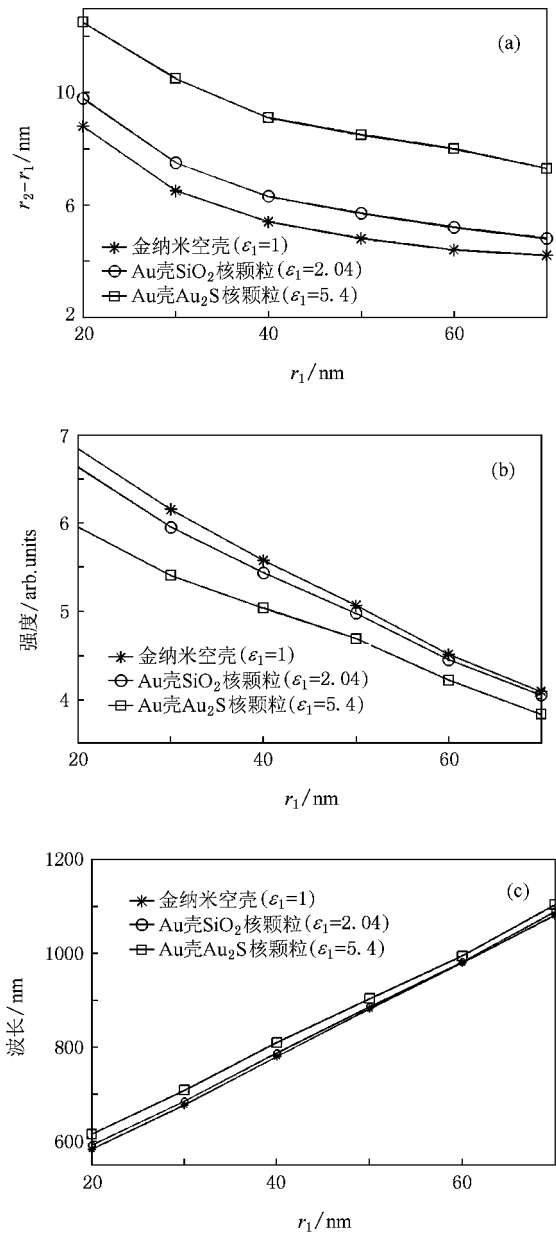


图5 三种纳米金壳颗粒共振吸收最大时的壳层厚度、吸收峰值和共振波长随内核半径的变化 (a)壳层厚度随内核半径的变化 (b)吸收峰值随内核半径的变化 (c)共振波长随内核半径的变化

SiO₂ 核颗粒 ($\epsilon_1 = 2.04$) 进行比较. 图 4 (a) 和 (b) 分别为金纳米空壳和 Au 壳 Au₂S 核颗粒的水溶液在内核半径 r_1 分别为 20, 30, 40, 50, 60, 70 nm 时吸收峰值随金壳厚度变化的计算曲线. 如图 4 所示, 金纳米空

壳和 Au 壳 Au₂S 核颗粒与 Au 壳 SiO₂ 核颗粒的吸收峰值变化基本一致, 不同内核半径金壳颗粒的吸收峰值随金壳厚度的变化均呈现明显的先增后减现象, 但内核介质的不同导致吸收变化幅度和区域存在明显差异. 相比较而言, 金纳米空壳结构具有较强的光学吸收, Au 壳 SiO₂ 核颗粒次之, Au 壳 Au₂S 核颗粒最小. 根据等离激元杂化理论^[19], 随着内核介电常数的增加, 球壳内表面感应电荷数相应减少, 共振减弱, ϵ_c 降低, 并导致等离激元杂化减弱, 吸收峰红移, 同时吸收减弱.

图 5 为上述三种纳米金壳颗粒共振吸收最大时的壳层厚度、吸收峰值及共振波长随内核半径的变化. 从图 5 可以发现, 内核介电常数越大, 具有相同尺寸内核的颗粒达到共振吸收最大时所需的金壳层越厚 (图 5 (a)), 而其相应的吸收峰值越小 (图 5 (b)). 该现象说明颗粒极化电荷数的减少以及壳层变厚而导致等离激元杂化减弱的影响大于金壳内自由电子数增加的影响, 从而使得吸收减弱. 从图 5 (c) 中还可以发现, 内核半径处于 40—50 nm, 壳厚度约为 5 nm 的金纳米空壳颗粒, 其光学共振区域在 800—900 nm, 同时又具有较强的光学吸收, 是生物医学应用中理想的光热转换颗粒.

4. 结 论

利用 Mie 散射理论, 研究了金壳厚度变化、颗粒尺寸变化及内核介质变化下的金纳米球壳的吸收光谱. 当内核半径不变, 金壳厚度逐渐增加时, 偶极和四极吸收峰均发生明显的蓝移, 四极吸收峰的强度则随着颗粒尺寸的增加而迅速增大, 偶极吸收峰的峰值却呈现出明显的先增后减. 当金纳米球壳为空壳时, 光学吸收最大; 随着内核介电常数的增大, 颗粒的光吸收逐渐减弱. 此外, 内核尺寸的大小对共振吸收也存在着一定的影响. 等离激元杂化理论及自由电子和振荡电子变化的竞争机制可以对上述现象进行合理解释. 计算结果还表明, 内核半径处于 40—50 nm, 壳厚度为 5 nm 左右的金纳米空壳结构, 具有较理想的共振吸收波长及较强的光学吸收, 可以作为生物医学领域中理想的光热转换颗粒.



- [1] Averitt R D , Sarkar D , Halas N J 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 4217
- [2] Westcott S L , Jackson J B , Radloff C , Halas N J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155431
- [3] Tam F , Moran C , Halas N J 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 17290
- [4] Raschke G , Brogl S , Susha A S , Rogach A L , Klar T A , Feldmann J , Fieries B , Petkov N , Bein T , Nichtl A , Kurzinger K 2004 *Nano Lett.* **4** 1853
- [5] Evanoff D D , Chumanov G 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 13957
- [6] Brogersma M L , Hartman J W , Atwater H A 2000 *Phys. Rev. B* **62** 16356
- [7] Haes A J , Van Duyne R P 2004 *Expert Rev. Mol. Diagn.* **4** 527
- [8] Alvarez-Puebla R A , Ross D J , Nazri G A , Aroca R F 2005 *Langmuir* **21** 10504
- [9] O'Neal D P , Hirsch L R , Halas N J , Payne J D , West J L 2004 *Cancer Lett.* **209** 171
- [10] Liu Z X , Song H W , Yu L X , Yang L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 113109
- [11] Hirsch L R , Jackson J B , Lee A , Halas N J , West J L 2003 *Anal. Chem.* **75** 2377
- [12] Hirsch L R , Stafford R J , Bankson J A , Sershen S R , Rivera B , Price R E , Hazle J D , Halas N J , West J L 2003 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **100** 13549
- [13] Sershen S R , West J L 2000 *J. Biomed. Mat. Res.* **51** 293
- [14] Averitt R D , Westcott S L , Halas N J 1999 *J. Opt. Soc. Am. B* **16** 1824
- [15] Oldenburg S J , Hale G D , Radloff C , Halas N J 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1063
- [16] Bohren C F , Huffman D R 1983 *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York : Wiley)
- [17] Grady N K , Halas N J , Nordlander P 2004 *Chem. Phys. Lett.* **399** 167
- [18] Prodan E , Radloff C , Halas N J , Nordlander P 2003 *Science* **302** 419
- [19] Prodan E , Lee A , Nordlander P 2002 *Chem. Phys. Lett.* **360** 325
- [20] Wang H , Goodrich G P , Tam F , Oubre C , Nordlander P , Halas N J 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 11083

Study on the optical absorption of gold nanoshells by Mie theory^{*}

Wu Da-Jian Liu Xiao-Jun[†]

(Key Laboratory of Modern Acoustics of Ministry of Education , Department of Electronics Science and Engineering , Nanjing University , Nanjing 210093 , China)

(Received 8 November 2007 ; revised manuscript received 31 March 2008)

Abstract

The variations of optical absorption of gold nanoshells with the shell thickness , size of the core , and core dielectric constant have been investigated by means of Mie theory. It was found that with the increase in the thickness of the shell , the strength of absorption peak increases first and then decreases. We also observed that with increasing core size the maximum optical absorption of the particles decreases. Furthermore , the increase of the core dielectric constant reduces the strength of absorption peak and the hollow gold nanoshells have the maximum optical absorption. We ascribe the change of the absorption peaks to the plasmon hybridization and the competition between the variations of conduction and oscillation electrons.

Keywords : gold nanoshells , plasmon resonance , absorption spectra

PACC : 6146 , 4225B , 8783

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10574071 , 10374041).

[†] E-mail : liuxiaojun@nju.edu.cn