

配体修饰的金纳米颗粒 的二次谐波散射多极子分析*

张雨佳 卢敏健 李岩 尉昊赞†

(清华大学精密仪器系, 精密测试技术及仪器国家重点实验室, 北京 100084)

(2022 年 4 月 11 日收到; 2022 年 5 月 9 日收到修改稿)

贵金属纳米颗粒的配体修饰在生化传感、催化、纳米科学等领域有着广泛的应用需求, 深入了解其配体作用过程机制有着深刻的意义. 二次谐波散射技术 (SHS) 由于具有较高的表面敏感性和无标记检测的优势特征, 成为研究金属纳米颗粒配体修饰过程的重要手段. 本文通过实验方法, 测量了在两种配体修饰分子 (十六烷基三甲基氯化铵和 L-半胱氨酸) 吸附同样尺寸金纳米球前后的二次谐波 (SH) 散射图样, 观察了散射图样的强度和形状的变化并进行了分析. 基于 Dadap 的多极子理论, 本文推导了较大尺寸纳米球的 SH 散射场的多极子展开式, 以及多极子 (到八极子) 贡献和纳米球半径的关系, 并由此提出等效尺寸效应来描述不同配体吸附情况对散射图样的影响, 较好地解释了图样的变化趋势. 本文提供了一种分析不同配体修饰的二次谐波散射过程的方法, 同时也为纳米粒子表面配体的界面物理化学分析提供了一种可能的定量方法.

关键词: 二次谐波散射, 金纳米颗粒, 表面配体修饰, 多极子分解**PACS:** 03.65.Nk, 11.80.La, 78.67.Bf, 68.43.Mn**DOI:** 10.7498/aps.71.20220669

1 引言

近年来, 贵金属纳米颗粒由于具有独特的电磁和光学特性被广泛而深入地研究, 它的这些特性使其在纳米技术、传感、成像、催化和靶向药物传输等领域有着前景可观的应用^[1-7]. 为了更好地满足应用需求, 贵金属纳米颗粒往往需要额外的功能化处理, 如在表面修饰上特殊的配体来调控其生化特性^[5]. 因此, 研究纳米颗粒表面配体的实质作用过程和影响非常重要^[8-17]. 二次谐波散射技术由于其表面敏感性和无标记探测的优势, 成为了研究配体与纳米球相互作用的有效检测工具^[18-20]. 并由 Haber 等^[21] 首次用于探测悬浮液中金属纳米粒子界面上的自由吸附分子. SH 技术后来被广泛应用于结合不同修饰配体的系统的热力学和动力学研

究当中^[22-24]. 最近, 该技术也被用于研究酶-金纳米粒子间的相互作用^[23]. 特别地, SH 散射的强度值和偏振特性图样可以用来表征某些系统的界面特性. Buck 等^[25] 研究发现, 对于较强吸附配体取代较弱吸附配体后的金平面, SH 散射强度会大大下降. 这个强度的下降是由于更强配体-基底键合作用的形成所造成的表面电子的局域化, 从而导致金属表面的二阶电极化率下降. Dinkel 等^[26] 利用 SH 技术实时研究了金颗粒胶体表面的配体交换过程, 并提出了有效金属表面积来构建配体覆盖面积和 SH 散射响应之间的关系. 然而, Dinkel 等的研究只针对较小尺寸的金颗粒, 因此只考虑了 SH 散射的偶极子贡献, 忽略了更高阶极子的影响. 而对于更大尺寸的纳米颗粒, 由于延迟效应所造成的更高阶极子对 SH 散射信号的影响会变得十分显著^[27]. 这些多极子成分不仅会改变 SH 散射强度, 也会改

* 国家自然科学基金 (批准号: 61775114) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: luckiwei@mail.tsinghua.edu.cn

变其偏振特征图样. 研究发现, 这些多极子成分受到纳米颗粒的尺寸、形状、材料、表面状况和粒子空间分布等因素的影响^[28–32]. 但是, 针对配体交换过程的综合考虑多极子贡献的偏振特性图样演化分析受到较少关注, 因此需要更深一步的研究^[33].

本文通过偏振分辨实验方法研究不同吸附能力配体修饰下金纳米球的 SH 散射图样的强度和形状变化. 实验采用较大尺寸的金纳米球以使更高阶极子的贡献有一定显著的影响, 并用 L-半胱氨酸取代亚波长量级尺寸的胶体金表面原有吸附的十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC). 本文根据配体交换前后 SH 散射图样的强度和形状的改变进行理论分析, 推导出了 SH 散射场的多极子展开式来解释图样的演变问题, 并推导了八极子辐射贡献和纳米球半径的幂次关系. 另外, 由于配体对非线性的有效作用区域的影响可以用趋肤深度来定量描述, 那么在不同配体修饰下的纳米球可被视为不同有效半径的纳米球并与激发光相互作用^[34]. 本文用等效尺寸效应描述了配体交换过程前后 SH 散射图样强度和形状的改变. 这种分析方法以多极子贡献的角度深入分析了配体交换过程, 并为研究 SH 散射图样对不同配体的模式响应提供了新的思路.

2 实验与结果

本 SH 散射实验采用典型的 90°实验系统^[33], 使用重频为 80 MHz 的钛蓝宝石锁模激光器 (Spectra Physics Tsunami) 作为光源. 激发场的中心波长为 800 nm, 输出脉冲脉宽约为 100 fs, 单脉冲

能量约为 9 nJ. 出射的激光首先经过一个可旋转的半波片来改变入射光的偏振, 再经过一个 800 nm 的带通滤光片 (Semrock) 滤除杂散光, 并通过显微镜聚焦, 约 50 μm 直径的激发光束入射到一个玻璃样品瓶上 (直径为 4 mm). SH 辐射光的探测视场为 7.5°, 探测臂上依次放置准直透镜, 400 nm 的带通滤光片 (Semrock)、偏振片和一个聚焦透镜. 经过探测臂后的 SH 信号由光谱仪 (Acton SpectroPro 2500i) 收集, 并由 EM-CCD (Princeton Instruments) 进行探测. 通过改变探测臂上偏振片的取向, 即可以获得 p 或 s 偏振方向的 SH 散射信号, 并通过旋转前面的半波片 (步进为 4°) 即可以获得两个正交偏振方向的完整 SH 散射偏振图样. 为了使结果更加准确, 在相同探测条件下用 1 mmol/L CTAC 溶液的 SH 散射信号进行背景扣除.

为了研究不同修饰配体对 SH 信号的影响, 实验制备了两组金纳米球样品. 其一是 CTAC 修饰的金球溶液, 另一组是 L-半胱氨酸和 CTAC 两种分子修饰的金球溶液. 相比于 CTAC, L-半胱氨酸配体与金原子的结合能力更强. 将实验室合成的浓缩金纳米颗粒原液 (通过晶种法制备合成并加入 1 mmol/L CTAC 溶液来清洗^[35]) 与 1 mmol/L CTAC 溶液直接混合可以得到 CTAC 修饰的金球溶液. 图 1(a) 给出了金纳米球的透射电子显微镜 (TEM) 图像, 统计了 337 个金球后得到金纳米球平均直径为 (60.1 ± 2.2) nm. TEM 图像和统计结果证明了合成的胶体粒子尺寸具有较高均一性; 还可以发现我们合成的金纳米颗粒形变较小, 则形变本身对 SH 信号的影响较小, 这种接近理想球体的

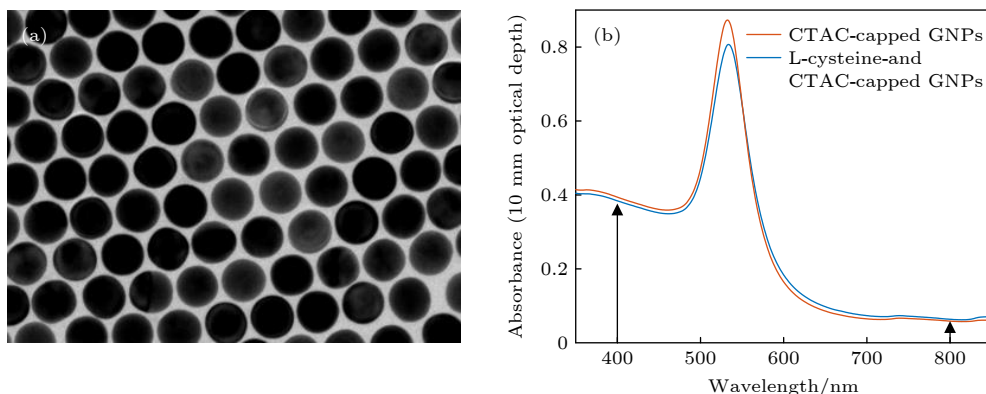


图 1 (a) 60 nm 直径大小的 CTAC 修饰的金纳米颗粒的 TEM 图像; (b) 两组混合液的 UV-Vis 吸收光谱, 左右箭头分别代表 SH 散射光波长和激发光波长

Fig. 1. (a) TEM image of 60 nm CTAC-capped gold nanoparticles (GNPs); (b) UV-Vis absorbance spectra of the CTAC-capped GNP and L-cysteine/CTAC-capped GNP colloidal solutions. The left and right arrows indicate the SH wavelength and the excitation light wavelength, respectively.

情况有利于对 SH 过程的多极子分析^[36]. 接下来, 基于该 CTAC 修饰的金球溶液制备 L-半胱氨酸和 CTAC 两种分子修饰的金球溶液: 将 12 mL 的 CTAC 修饰的金球溶液与 120 μL 的 10 mmol/L L-半胱氨酸溶液混合, 并在 30 $^{\circ}\text{C}$ 环境下持续搅拌一夜, 然后将混合物离心, 再将金纳米球重新分散到 1 mmol/L CTAC 溶液中, 最终得到总体积为 12 mL 的混合液. 另外, 需要确保溶液中仅有少量的游离 L-半胱氨酸分子, 并且两种悬浮液的金纳米颗粒浓度相同.

为了确保配体交换过程并不会改变金纳米颗粒的尺寸和形状, 观测了配体交换前后金颗粒的 TEM 图像, 其尺寸和形态并未发生较大改变. 图 1(b) 给出了两组混合液的 UV-Vis 吸收光谱, 利用该光谱数据对两组混合液的浓度进行控制使其保持一致, 还可以发现 400 nm 处的 SH 信号未受到局域表面等离子体共振作用的增强. 在整个实验过程中, 所有的样品溶液都是新鲜配置, 并在测量前充分搅拌, 没有发生团聚现象.

我们将散射平面定义为激发光与探测光波矢方向所构成的平面, 将垂直或平行于散射平面的探测光的偏振方向分别定义为 s 偏振和 p 偏振. 图 2 为激发光光谱与某一入射光偏振态下的 p-偏振 SH 散射光谱图样. 通过改变入射光的偏振态, 探测某一确定偏振态下的 SH 散射光光谱, 即等效于探测某一确定入射偏振态下的不同偏振方向的 SH 散射光光谱, 则可得到最终的偏振分辨的 SH 散射图样.

图 3 给出了实验得到的不同配体修饰的胶体金纳米球溶液偏振分辨的 SH 散射图样. 可以发现, SH 散射图样的强度和形状都发生了改变. 在配体

交换过程后, 两个偏振方向的散射图样强度都下降, 这与参考文献^[25]的结论一致. 而对于图样形状的改变则需要对这两个偏振图样进行分别讨论, 如图 3(a), 对于 p 偏振情况, 在 CTAC 修饰下的情况其图样接近于椭圆, 这是由于电偶极子和电八极子的远场干涉作用^[33]. 值得注意的是, 在 L-半胱氨酸部分取代 CTAC 后, 散射图样的椭圆度发生了明显的减小, 这意味着电八极子贡献占比相对于电偶极子有明显下降. 而对于图 3(b) 中 s 偏振的 SH 散射图样, 不同于理论推导得到的四极子辐射, 呈现出了典型的偶极子辐射图样, 这是由于实验中金纳米球总存在着一些微小的形变而偏离理想球体, 这种形状对称性的破坏使电偶极子的贡献成为主导^[31]. 在配体交换后, 可以观察到从四极子图样到偶极子图样的微小形状变化, 这意味着电偶极子的贡献占比相对增大.

为了定量描述配体交换过程前后 SH 散射图样的演变, 引入权重因子概念. 根据 Ray^[28]的研究, SH 散射场图样可以用下式进行拟合:

$$I_{2\omega} = a^{\Gamma} \cos^4 \gamma + b^{\Gamma} \cos^2 \gamma \sin^2 \gamma + c^{\Gamma} \sin^4 \gamma, \quad (1)$$

其中, γ 是入射光相对于 x 轴的偏振角. 当 Γ 取 V 或 H 时分别代表 s 偏振和 p 偏振的 SH 散射. 参数 a^{Γ} , b^{Γ} 和 c^{Γ} 是拟合系数. 可进一步提出权重因子 ζ^V 和 ζ^H 来描述 SH 散射图样的几何特性^[32,33]:

$$\zeta^V = \left| \frac{b^V - (a^V + c^V)}{b^V} \right|, \quad (2a)$$

$$\zeta^H = \left| \frac{a^H - c^H}{a^H + c^H} \right|. \quad (2b)$$

这两个权重因子可直接反映 SH 场多极子的贡献比, 定量描述 SH 散射图样的多极子贡献变化:

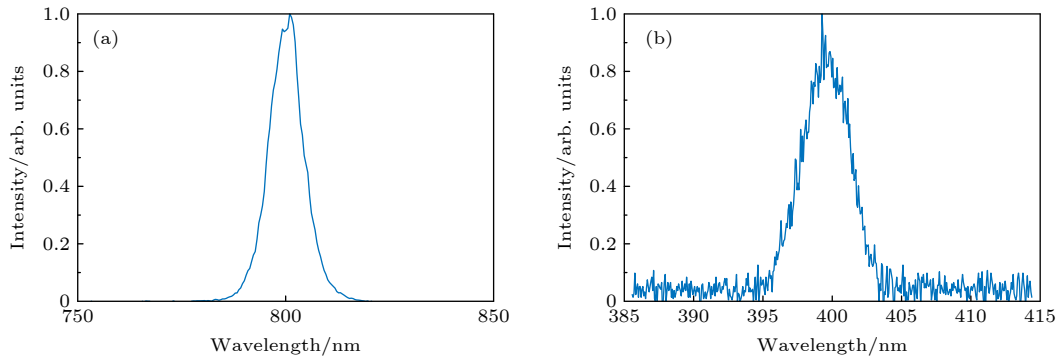


图 2 (a) 激发光光谱; (b) 垂直偏振入射下的 CTAC 修饰的金纳米颗粒的 p-偏振 SH 散射光光谱

Fig. 2. (a) The spectrum of excitation light; (b) the p-polarized spectrum of SH scattering light from the CTAC-capped GNP under vertically-polarized incidence.

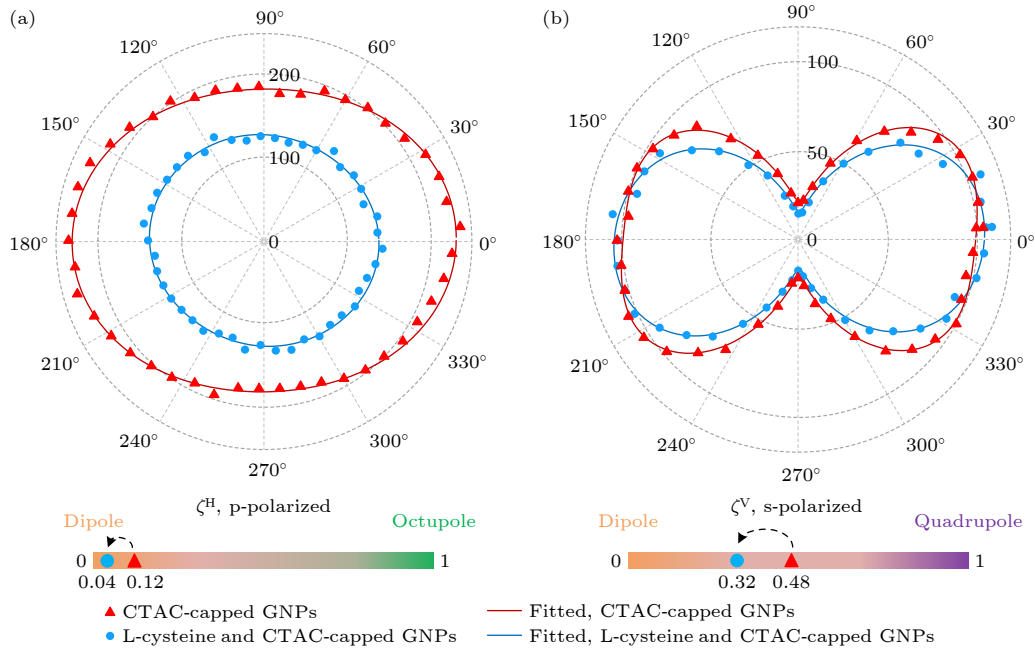


图 3 60 nm 金颗粒在不同修饰配体下的随入射光偏振角度变化的 (a) p 偏振和 (b) s 偏振的 SH 散射图样, 其中实心圆和三角为实验点, 实线为拟合实验点. 两个权重因子 ζ^V 和 ζ^H 在配体交换过程前后的变化也在图中展示出来

Fig. 3. (a) The p-polarized and (b) s-polarized SH scattering patterns of 60-nm GNPs with different surface ligand coverage as a function of the incoming fundamental beam polarization angle: experimental points (filled circles and triangles) and fit to the experimental points (solid line). The changes of ζ^V and ζ^H for the ligand-exchange process are also shown.

对于 s 偏振的情况, ζ^V 的值从 0 到 1 代表着纯偶极子到纯四极子的变化; 对于 p 偏振的情况, ζ^H 的值从 0 到 1 代表着纯偶极子到纯八极子的变化. 根据 (2a) 式和 (2b) 式, 可以通过非线性回归拟合得到这两个权重因子的数值. 可以发现, 两个权重因子的数值在配体交换后都减小. 对于 p 偏振 SH 散射图样, 如图 3(a), ζ^H 从 0.12 下降到 0.04, 这意味着相对于电偶极子, 电八极子的贡献占比下降. 而对于 s 偏振 SH 散射图样, 如图 3(b), ζ^V 从 0.48 减小到 0.32, 并可以观察到四极辐射向偶极辐射的演变, 这意味着电偶极子的贡献占比相对增加. 此外, p 偏振的 SH 散射图样的权重因子相比较于 s 偏振的情况下降的幅度更大, 这也说明电八极子的减小幅度大于电四极子.

3 理论分析与结果讨论

以上实验结果表明配体交换过程会导致 SH 散射强度的下降, 以及更高阶极子的贡献占比下降. 值得注意的是, 不同配体修饰下的 SH 散射图样的变化趋势与不同尺寸纳米球 SH 散射图样变化趋势相近^[2]. 根据 Dadap 等^[37]研究的 Mie 散

射理论, 尺寸更大的纳米球会激发出更强的 SH 散射信号和更显著的高阶多极子贡献. 因此, 可以将不同配体修饰的纳米球与不同尺寸的纳米球这两种情况进行合理的递推和关联. Dadap 等的 Mie 散射理论虽然讨论了纳米球的尺寸效应, 但是只考虑到电四极子, 并且其模型仍是一个理想的无修饰小球. 在此理论模型基础上, 我们进一步研究不同配体分子修饰下的纳米球的 SH 散射过程.

3.1 拓延到电八极子的 SH 散射多极子理论

Dadap 等工作推导了理想球体的电偶极子 ($E1$) 和电四极子 ($E2$) 的 SH 散射场表达式, 并从表达式中得到了 SH 散射场强度与纳米球半径 (a) 的立方成正比的关系. 然而, 从我们的实验结果中可以明显发现, Dadap 等的工作中并未讨论的更高阶极子如电八极子 ($E3$) 的作用, 因此在理论分析中应补充对电八极子项的推导^[33].

为了合理地简化问题, 本文只考虑非均匀介质的表面非线性源极化. 非均匀介质条件指的是纳米球的介电常数 (ϵ_2)、纳米球附近环境介质介电常数 (ϵ_1) 和极化层介电常数 (ϵ') 均不相等 ($\epsilon_1 \neq \epsilon_2 \neq \epsilon'$). 基于 Dadap 理论的散射模型如图 4 所示,

假设入射光的偏振态沿 x 轴方向, 且入射光和 SH 散射光的波矢量可以分别表示为 $\mathbf{k}_1 = k_1 \hat{\mathbf{k}}$ 和 $\mathbf{K}_1 = K_1 \hat{\mathbf{K}}$, 其中 $\hat{\mathbf{k}}, \hat{\mathbf{K}}$ 是激发 (辐射) 方向的单位矢量. 假设有 $a/\lambda \ll 1 \ll r/\lambda$, 其中 λ 是入射光的波长, r 是探测位点到球心的距离.

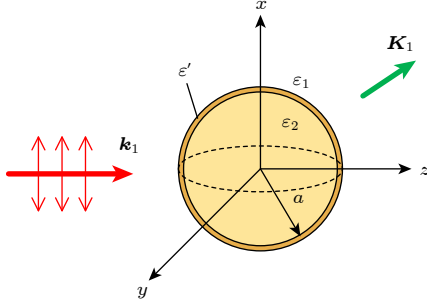


图 4 球体的 SH 散射模型原理图

Fig. 4. Schematic of SH scattering model for a sphere.

为了便于表面贡献分析, 界面的基场可以表示为径向分量 \mathbf{E}'_r 和切向分量 \mathbf{E}'_t 的叠加, 代入表面二阶非线性源极化表达式:

$$\mathbf{P}_{\text{surface}}^{(2\omega)} = \mathbf{P}_s^{(2\omega)}(\theta, \varphi) \delta(r - a), \quad (3a)$$

其中

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_s^{(2\omega)}(\theta, \varphi) = & \hat{\mathbf{r}}(\chi_{s,\perp\perp\perp}^{(2)} \mathbf{E}'_r \mathbf{E}'_r + \chi_{s,\perp\parallel\parallel}^{(2)} \mathbf{E}'_t \cdot \mathbf{E}'_t) \\ & + 2\chi_{s,\parallel\parallel\parallel}^{(2)} \mathbf{E}'_r \mathbf{E}'_t. \end{aligned} \quad (3b)$$

对于 (3b) 式, $\chi_{s,\parallel\parallel\parallel}^{(2)}$, $\chi_{s,\perp\perp\perp}^{(2)}$ 和 $\chi_{s,\perp\parallel\parallel}^{(2)}$ 是二阶表面非线性极化率的 3 个独立分量. $\vec{\chi}_s$ 的两个下标 \perp 和 \parallel 分别代表垂直与平行于表面的局域空间分量, r 是位置矢量. 特别地, 矢量场 $\mathbf{P}_{\text{surface}}^{(2\omega)}(\mathbf{r})$ 的 3 项可以用球谐函数的一组基向量表示:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\text{surface}}^{(2\omega)} = & [\hat{\mathbf{r}}(\chi_{s,\perp\perp\perp}^{(2)} \mathbf{E}'_r \mathbf{E}'_r + \chi_{s,\perp\parallel\parallel}^{(2)} \mathbf{E}'_t \cdot \mathbf{E}'_t) \\ & + 2\chi_{s,\parallel\parallel\parallel}^{(2)} \mathbf{E}'_r \mathbf{E}'_t] \delta(r - a) \\ = & \{\hat{\mathbf{r}}[\chi_{s,\perp\perp\perp}^{(2)} \sum_{lm} b_{\perp\perp\perp}^{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ & + \chi_{s,\perp\parallel\parallel}^{(2)} \sum_{lm} b_{\perp\parallel\parallel}^{lm} Y_{lm}(\theta, \varphi)] \\ & + \chi_{s,\parallel\parallel\parallel}^{(2)} \sum_{lm} [b_{\parallel\parallel\parallel,M}^{lm} \mathbf{X}_{lm}(\theta, \varphi) \\ & + b_{\parallel\perp\perp,E}^{lm} \hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{X}_{lm}(\theta, \varphi)]\} \delta(r - a), \end{aligned} \quad (3c)$$

式中的系数 $b_{ijk}^{lm} = \{b_{\perp\perp\perp}^{lm}, b_{\perp\parallel\parallel}^{lm}, b_{\parallel\perp\perp,E}^{lm}, b_{\parallel\perp\parallel,M}^{lm}\}$, 可表示为:

$$b_{\perp\perp\perp}^{lm} = \int Y_{lm}^* \mathbf{E}'_r \mathbf{E}'_r d\Omega, \quad (4a)$$

$$b_{\perp\parallel\parallel}^{lm} = \int Y_{lm}^* \mathbf{E}'_t \cdot \mathbf{E}'_t d\Omega, \quad (4b)$$

$$b_{\parallel\perp\perp,M}^{lm} = 2 \int \mathbf{X}_{lm}^* \cdot \mathbf{E}'_r \mathbf{E}'_t d\Omega, \quad (4c)$$

$$b_{\parallel\perp\parallel,E}^{lm} = 2 \int \hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{X}_{lm}^* \cdot \mathbf{E}'_r \mathbf{E}'_t d\Omega, \quad (4d)$$

其中, \mathbf{X}_{lm} , Y_{lm} 和 $\hat{\mathbf{r}} \times \mathbf{X}_{lm}^*$ 是矢量球谐函数的 3 组基, 上标*代表取共轭. l 和 m 则为球谐函数的本征值. 特别地, l 也代表多极子球谐分解的模式数和 SH 散射场的极子数, 即 l 取 1, 2, 3 分别对应着偶极子、四极子、八极子. 之后, 球体内外部的 SH 散射场可以用如下波动方程来求解:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}_{2\omega,i} - \varepsilon_i(2\omega) K_i^2 \mathbf{E}_{2\omega,i} = 0, \quad (5)$$

i 取 1 或 2 分别代表纳米球外部或内部电场. 利用相关的边界条件并引入界面非线性极化层模型 ((3c) 式), 可获得 SH 散射场表达式:

$$\mathbf{E}_{2\omega} = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \left\{ A_E(l, m) \frac{1}{K_1} \nabla \times \mathbf{h}_l^{(1)}(K_1 r) \mathbf{X}_{lm} \right\}, \quad (6a)$$

$$\begin{aligned} A_E(l, m) = & \frac{4\pi i K_1 (K_1 a)^{l+1}}{\varepsilon_1(2\omega)(2l+1)!!} \left[\chi_{s,\parallel\perp\parallel}^{(2)} b_{\perp\perp\perp}^{lm} (l+1) L_{\parallel}^{\text{El}}(2\omega) \right. \\ & \left. - i \left(\chi_{s,\perp\perp\perp}^{(2)} b_{\perp\perp\perp}^{lm} + \chi_{s,\perp\parallel\parallel}^{(2)} b_{\perp\parallel\parallel}^{lm} \right) \sqrt{l(l+1)} L_{\perp}^{\text{El}}(2\omega) \right]. \end{aligned} \quad (6b)$$

其中, $L_{\parallel}^{\text{El}}$ 和 L_{\perp}^{El} 是多极子场因子, 表达式可参考文献 [26, 37]; $\mathbf{h}_l^{(1)}(K_1 r)$ 是 Hankel 函数.

在进一步研究 SH 散射场的表达式及影响因素前, 首先利用 (4a) 式—(4d) 式求解出参数 b_{ijk}^{lm} . 根据 Mie 理论, 球体内部的基场可以分解成多极子的表达式. 值得注意的是, 对于本文所研究系统的纳米尺度, 可以只保留基场多极子展开项的前 3 项作为主要项, 即电偶极子项 (E1), 电四极子项 (E2) 和磁偶极子项 (M1), 后面的项可忽略. 之后将界面的多极子基场的径向和切向分量代入 (4a) 式—(4d) 式, 即可得到当 $l = 1-3$ 时的 b_{ijk}^{lm} 的表达式, 见表 1. $l = 1$ 或 2 时的结果与 Dadap 等 [37] 的研究推导结果一致.

表 1 沿 x 轴方向偏振的激发场下的 b_{ijk}^{lm} 表达式
 Table 1. Coefficients b_{ijk}^{lm} for an excitation field polarized along x direction.

(l, m)	$b_{\perp\perp\perp}^{lm}/E_0^2$	$b_{\perp\parallel\parallel}^{lm}/E_0^2$	$b_{\parallel\perp\parallel, E}^{lm}/E_0^2$	$b_{\parallel\perp\parallel, M}^{lm}/E_0^2$
$(1, 0)$	$\frac{4}{5}\sqrt{\frac{\pi}{3}}iL_{\perp}^{E1}(\omega)L_{\perp}^{E2}(\omega)K_1a$	$\frac{2}{5}\sqrt{\frac{\pi}{3}}iL_{\parallel}^{E1}(\omega)$ $\times[5L_{\parallel}^{M1}(\omega)+3L_{\parallel}^{E2}(\omega)]K_1a$	$\frac{1}{5}\sqrt{\frac{2\pi}{3}}[-5L_{\perp}^{E1}(\omega)L_{\parallel}^{M1}(\omega)$ $+3L_{\perp}^{E1}(\omega)L_{\parallel}^{E2}(\omega)$ $-2L_{\perp}^{E2}(\omega)L_{\parallel}^{E1}(\omega)]K_1a$	0
$(2, 0)$	$-\frac{2}{3}\sqrt{\frac{\pi}{5}}[L_{\perp}^{E1}(\omega)]^2$	$\frac{2}{3}\sqrt{\frac{\pi}{5}}[L_{\parallel}^{E1}(\omega)]^2$	$2\sqrt{\frac{2\pi}{15}}i[L_{\perp}^{E1}(\omega)L_{\parallel}^{E1}(\omega)]$	0
$(2, \pm 2)$	$\sqrt{\frac{2\pi}{15}}[L_{\perp}^{E1}(\omega)]^2$	$-\sqrt{\frac{2\pi}{15}}[L_{\parallel}^{E1}(\omega)]^2$	$-2\sqrt{\frac{\pi}{5}}i[L_{\perp}^{E1}(\omega)L_{\parallel}^{E1}(\omega)]$	0
$(3, 0)$	$\frac{4}{35}\sqrt{7\pi}iL_{\perp}^{E1}(\omega)L_{\perp}^{E2}(\omega)K_1a$	$\frac{4}{35}\sqrt{7\pi}iL_{\parallel}^{E1}(\omega)L_{\parallel}^{E2}(\omega)K_1a$	$-\frac{8\sqrt{21\pi}}{105}(L_{\parallel}^{E1}(\omega)L_{\perp}^{E2}(\omega)$ $+L_{\perp}^{E1}(\omega)L_{\parallel}^{E2}(\omega))K_1a$	0
$(3, \pm 2)$	$2\sqrt{\frac{2\pi}{105}}iL_{\perp}^{E1}(\omega)L_{\perp}^{E2}(\omega)K_1a$	$-2\sqrt{\frac{2\pi}{105}}iL_{\parallel}^{E1}(\omega)L_{\parallel}^{E2}(\omega)K_1a$	$\frac{4}{3}\sqrt{\frac{2\pi}{35}}(L_{\parallel}^{E1}(\omega)L_{\perp}^{E2}(\omega)$ $+L_{\perp}^{E1}(\omega)L_{\parallel}^{E2}(\omega))K_1a$	0

由于 b_{ijk}^{lm} 表达式中的局域场因子 L_{jk}^i (i 可以为 E1, E2 或 M1; j 和 k 可以为 \perp 或 \parallel) 来自于相应的基场多极子贡献, SH 场的激发模式可以根据 b_{ijk}^{lm} 的表达式来判断. 如对于表 1 中的 $b_{\perp\perp\perp}^{10}$, 基场的两个极子项 E1 和 E2 相互作用并激发出 SH 场的 E1 电偶极子, 即表明该 SH 场的激发模式为 E1 + E2 \rightarrow E1. 因此, 从表 1 可知, 对于 SH 场的电偶极子激发模式有 E1 + E2 \rightarrow E1 和 E1 + M1 \rightarrow E1; 对于电四极子激发模式有 E1 + E1 \rightarrow E2; 对于电八极子激发模式有 E1 + E2 \rightarrow E3. 其中, E1 + E2 \rightarrow E1 和 E1 + E1 \rightarrow E2 模式来源于粒子尺寸大于激发波长时的延迟效应. 而经以上推导得到的 E1 + E2 \rightarrow E3 模式则来源于更大尺寸粒子的延迟效应. 特别地, 表 1 中没有体现 E1 + E1 \rightarrow E1 模式, 这是由于理想球体模型的结构对称性使得该模式被禁止. 实际的纳米颗粒是有一定形变的非理想球体, 因此这种定域激发的电偶极子贡献的模式总是存在的. 甚至对于较小尺寸的纳米球来说, E1 + E1 \rightarrow E1 模式在 SH 辐射场中贡献占比较大, 这种现象在文献中往往被称之为电偶极近似.

从 (6b) 式和表 1 中 b_{ijk}^{lm} 的表达式可以发现, 多极子电场强度和 K_1a 因子具有一定的幂次关系, 其规律如表 2 所列. 值得注意的是, 对于 (4a) 式—(4d) 式, 当 l 取奇数时, 含有半径参量的表面场的切向或径向分量在对整个立体角空间积分后得以保留, 因此在 b_{ijk}^{lm} 的表达式中含有 K_1a 因子; 但对

于偶数取值的 l , 包含该因子的电场项积分为 0. 因此, SH 辐射场的电偶极子和电四极子均正比于 K_1a 因子的三次方, 而电八极子正比于 K_1a 因子的五次方.

 表 2 不同的激发-辐射模式以及 SH 多极子与 K_1a 因子的幂次关系

 Table 2. The Excitation-radiation channels and the power relationship to the factor (K_1a) with the electric field.

基场多极子	SH 场多极子	与 (K_1a) 的幂次关系	SH 场偏振方向
E1 E1	E1	$\propto (K_1a)^2$	s/p
E1 E2	E1	$\propto (K_1a)^3$	p
E1 M1	E1	$\propto (K_1a)^3$	p
E1 E1	E2	$\propto (K_1a)^3$	s
E1 E2	E3	$\propto (K_1a)^5$	p

表 2 同样给出了不同 SH 场多极子的偏振方向. 可以发现对应奇偶序数的 SH 场多极子在两个正交的偏振方向上是解耦的, 因此可通过偏振分辨的方法将它们分别探测, 这也是本文在实验部分所用到的探测方法.

由以上推导可知, 因为 SH 散射场的多极子展开项和 K_1a 因子有不同的幂次关系, 那么随着纳米粒子尺寸的增加, SH 散射场和 K_1a 的高次幂因子的关系会更加显著. 由此, 尺寸效应会直接影响 SH 散射场的各个多极子贡献, 进而影响两个探测

偏振方向下的 SH 散射图样的形状. 而对于有形变的纳米球, Bachelier 的研究发现了类似的规律: SH 散射场与 K_1a 因子的幂次关系随着粒子尺寸的增大而增大, 对于半径为 25 nm 的形变纳米球, 可以发现幂次关系甚至超过 3 阶^[2]. 可以推断, 这是由于除电偶极子和电四极子之外的更高阶极子贡献的介入. 同第 2 节的实验结果相比, 不同配体修饰下的纳米球的 SH 散射图样变化与尺寸效应引发的图样变化非常相似. 若将配体吸附问题转换成纳米球尺寸效应的问题, 则如上推导的多极子理论可以很好地解释这种图样的变化.

3.2 配体修饰下的等效尺寸效应

配体修饰直接影响了纳米球的表面环境以及非线性极化源, 进而影响了 SH 散射图样. 本质上, SH 散射信号的改变来自于二阶表面非线性极化率的改变, 然而, 二阶非线性极化率受到配体分子在纳米球表面不同结合位点的影响, 在不同的方向呈现不同的取值, 这非常不利于复杂的配体修饰条件下的分析. 即使用一个平均的二阶表面极化率宏观地描述这个问题, 仍无法解释 SH 图样的形状变化 (见 (6a) 式和 (6b) 式).

为了避免分析配体修饰下纳米球复杂的表面情况, 配体修饰的效应可以用宏观的等效尺寸效应来描述. 从 Svoboda 和 Block^[34] 的研究可以发现, 光与纳米粒子的线性相互作用可以用与实际相互作用区域相关的瑞利散射来描述. 一个尺寸非常小的粒子可以近似视为一个偶极子, 其线性极化率与纳米球的物理体积成正比. 当纳米球的尺寸增大后, 有效的作用区域则受到趋肤深度的影响不再等同于其物理体积. 在这种情况下, 研究人员提出有效体积来代替物理体积以描述光与物质的有效作用区域. 那么, 可以用等效纳米球来等效替换真实的纳米球, 等效纳米球的体积等于有效作用体积, 它的半径则被称之为有效半径. 对于配体修饰的情况, 由于配体分子和金属原子之间形成了新的化学键合作用, 纳米球的表面特性发生了改变, 进而影响了光与物质线性作用的有效区域. 而 SH 场来源于线性基场的相互作用, 那么配体修饰也相应地会影响 SH 散射场. 类比于基场的等效球特性, 同样可以用等效球和有效半径来描述有配体修饰的纳米球的 SH 散射过程, 此时同一纳米球修饰上不同配体分子的情况就可以类比为具有不同有效半径

的理想纳米球. 本文便由此将复杂的表面配体修饰问题转换成分析不同尺寸的理想裸球的问题.

从第 2 节的实验结果来看, 当更强结合力的配体取代较弱结合力的配体后, SH 散射图样的变化与有效半径减小的情况类似. 事实上, 配体覆盖也确实会对 SH 过程产生阻碍作用. Dinkel 等^[26] 的研究表明, 配体的键合作用会导致金属表面非线性极化率下降, 并且越大的覆盖表面积会导致越弱的 SH 散射强度. 这种 SH 散射强度的下降表明有效作用区域减少, 并对应着一个更小有效半径的等效球. 据此, 配体交换的影响可以视为等效球的有效体积的改变, 那么以上推导的非线性 Mie 理论便可以较好地解释 SH 散射图样的变化.

为了将配体覆盖问题转换成等效尺寸效应的问题, 结合 (6a) 式, SH 辐射场可以用含 K_1a 的式来表示:

$$E_{2\omega} = A_1(K_1a)^2 + A_2(K_1a)^3 + A_3(K_1a)^5 + \dots, \quad (7)$$

其中, 系数 A_1 , A_2 和 A_3 与 l 和 m 有关, 并且每一个独立项代表不同的极子. 从 (7) 式可以发现尺寸效应对不同极子的影响. 在 L-半胱氨酸部分取代 CTAC 分子后, 等效球的有效半径减小, 每个多极子项都随着有效半径的减小而减小, 导致 SH 散射场总强度下降, 这与实验结果相符合. 对于 p 偏振的 SH 散射图样, 辐射场的电偶极子和电八极子贡献占主要作用. 因为更高阶的极子正比于有效半径的更高次幂, 那么有效半径减小时, 更高阶极子相比于低阶极子的减小幅度更大, 因此电八极子的占比相对于电偶极子会变得更小, 这样就会导致 SH 散射图样椭圆度下降. 同理, 对于 s 偏振的 SH 散射图样, 更高阶的电四极子贡献相对于电偶极子减小得更多, 这就导致最终的图样从四极子到偶极子的转变. 另外, 从实验结果可以发现, p 偏振的图样改变幅度比 s 偏振更大, 这是由于 p 偏振下的电八极子贡献下降幅度大于 s 偏振下的电四极子贡献下降幅度, 最终导致 p 偏振的 SH 散射图样在配体交换过程前后变化较为显著. 从以上分析可知, 等效尺寸效应可以基于 Dadap 的理论对 SH 散射图样进行定性解释, 较好地说明了不同吸附强度的配体对其强度和形状的影响.

4 结 论

本文深入研究了配体交换过程对 SH 多极子

辐射模式的影响, 推导了理想球体的电八极子 SH 远场表达式, 得到了其与有效半径更高阶的幂次关系, 并提出等效尺寸效应来描述配体修饰下的纳米球表面状态的改变. 实验发现, 当较强结合力的配体取代较弱结合力的配体后, 纳米球的有效半径减小, 并由此带来 SH 散射图样强度和形状的改变. 用等效尺寸效应从多极子贡献变化的角度较好地解释了 p 偏振和 s 偏振图样的演化. 本文实验结果与理论分析较为符合, 所提出的等效尺寸效应避免了复杂的表面修饰状况分析, 并为配体修饰对 SH 散射过程影响的分析提供了新的研究思路.

参考文献

- [1] Zhou J, Ralston J, Sedev R, Beattie D A 2009 *J. Colloid Interface Sci.* **331** 251
- [2] Bachelier G, Russier-Antoine I, Benichou E, Jonin C, Brevet P F 2008 *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **25** 955
- [3] Dinkel R, Peukert W, Braunschweig B 2017 *J. Phys. Condens. Matter* **29** 133002
- [4] Dinkel R, Jakobi J, Ziefuss A R, Barcikowski S, Braunschweig B, Peukert W 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 27383
- [5] Butet J, Brevet P F, Martin O J F 2015 *Acs Nano* **9** 10545
- [6] Zou W B, Zhou J, Jin L, Zhang H P 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 097805 (in Chinese) [邹伟博, 周骏, 金理, 张昊鹏 2012 物理学报 **61** 097805]
- [7] 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]
- [8] Kuchler M, Rebentrost F 1993 *Phys. Rev. Lett.* **71** 2662
- [9] Rebentrost F 1995 *Prog. Surf. Sci.* **48** 71
- [10] Nikoobakht B, El-Sayed M A 2001 *Langmuir* **17** 6368
- [11] Sawaguchi T, Sato Y, Mizutani F 2001 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 3399
- [12] Zhang P, Sham T K 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 736
- [13] Gan W, Xu B, Dai H L 2011 *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 6622
- [14] El Harfouch Y, Benichou E, Bertorelle F, Russier-Antoine I, Jonin C, Lascoux N, Brevet P F 2012 *J. Phys. Condens. Matter* **24** 124104
- [15] Ngo H M, Ledoux-Rak I 2014 *Proc. SPIE* **9171** 91710Y
- [16] Park J W, Shumaker-Parry J S 2015 *ACS Nano* **9** 1665
- [17] Van Steertegehem N, Van Cleuvenbergen S, Deckers S, Kumara C, Dass A, Hakkinen H, Clays K, Verbiest T, Knoppe S 2016 *Nanoscale* **8** 12123
- [18] Sipe J E, So V C Y, Fukui M, Stegeman G I 1980 *Phys. Rev. B* **21** 4389
- [19] Dadap J I, Shan J, Eienthal K B, Heinz T F 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 4045
- [20] Russier-Antoine I, Huang J, Benichou E, Bachelier G, Jonin C, Brevet P F 2008 *Chem. Phys. Lett.* **450** 345
- [21] Haber L H, Kwok S J J, Semeraro M, Eienthal K B 2011 *Chem. Phys. Lett.* **507** 11
- [22] Karam T E, Haber L H 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 642
- [23] Das A, Chakrabarti A, Das P K 2017 *Nanoarmoring of Enzymes: Rational Design of Polymer-Wrapped Enzymes* pp33-58
- [24] Troiano J M, Kuech T R, Vartanian A M, Torelli M D, Sen A, Jacob L M, Hamers R J, Murphy C J, Pedersen J A, Geiger F M 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 20659
- [25] Buck M, Eisert F, Fischer J, Grunze M, Trager F 1991 *Appl. Phys. A* **53** 552
- [26] Dinkel R, Braunschweig B, Peukert W 2016 *Phys. Chem. C* **120** 1673
- [27] Butet J, Maurice A, Bergmann E, Bachelier G, Russier-Antoine I, Ray C, Bonhomme O, Jonin C, Benichou E, Brevet P F 2019 *Metal Nanostruct. Photonics* 105
- [28] Ray P C 2010 *Chem. Rev.* **110** 5332
- [29] Das K, Uppal A, Saini R K, Varshney G K, Mondal P, Gupta P K 2014 *Spectrochim. Acta, Part A* **128** 398
- [30] Galletto P, Brevet P F, Girault H H, Antoine R, Broyer M 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 8706
- [31] Nappa J, Revillod G, Russier-Antoine I, Benichou E, Jonin C, Brevet P F 2005 *Phys. Rev. B* **71** 165407
- [32] Nappa J, Russier-Antoine I, Benichou E, Jonin C, Brevet P F 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 184712
- [33] Butet J, Bachelier G, Russier-Antoine I, Jonin C, Benichou E, Brevet P F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 077401
- [34] Svoboda K, Block S M 1994 *Opt. Lett.* **19** 930
- [35] Zheng Y, Zhong X, Li Z, Xia Y J P 2014 *Part. Part. Syst. Char.* **31** 266
- [36] Kutz R B, Braunschweig B, Mukherjee P, Behrens R L, Dlott D D, Wieckowski A 2011 *J. Catal.* **278** 181
- [37] Dadap J I, Shan J, Heinz T F 2004 *J. Opt. Soc. Am. B* **21** 1328

Second harmonic scattering multipole analysis of ligand-decorated gold nanoparticles^{*}

Zhang Yu-Jia Lu Min-Jian Li Yan Wei Hao-Yun[†]

(State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instrument, Department
of Precision Instrument, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 11 April 2022; revised manuscript received 9 May 2022)

Abstract

Ligand decoration of noble metallic nanoparticles is often needed for some applications, such as biochemical sensing, catalysis and nanotechnology, and the understanding of its process is of great importance. The second harmonic scattering (SHS) technique with advantages of surface-sensitivity and label-free detection, provides intrinsic information for such a research. In this work, the second harmonic(SH) scattering patterns of two types of ligands (cetyltrimethylammonium chloride and L-cysteine) capped gold nanoparticles (GNPs) with the same radii are measured. Both the intensities and shapes of the SH scattering patterns are changed after the ligand exchange process. In order to explain the pattern changes, the analytic expressions of SH scattering are derived theoretically for a relatively large nanoparticle based on Dadap's multipolar theory. Considering the derived relationship between the multipole (up to octopole) contributions and the power of the nanosphere radius, the effective size effect is introduced to express the SH scattering signal change for different ligand decorations and well explain the experimental results. This theory provides a new perspective of the SH scattering response to different capping ligands and offers a possible quantitative method to analyze interface physical chemistry for ligands on the surface of nanoparticles.

Keywords: second harmonic scattering, gold nanoparticle, ligand decoration, multipolar decomposition

PACS: 03.65.Nk, 11.80.La, 78.67.Bf, 68.43.Mn

DOI: 10.7498/aps.71.20220669

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61775114).

[†] Corresponding author. E-mail: luckiwei@mail.tsinghua.edu.cn

配体修饰的金纳米颗粒的二次谐波散射多极子分析

张雨佳 卢敏健 李岩 尉昊赞

Second harmonic scattering multipole analysis of ligand-decorated gold nanoparticles

Zhang Yu-Jia Lu Min-Jian Li Yan Wei Hao-Yun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 170301 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220669

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220669>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

金纳米粒子修饰氧化铟锡阳极的高效率红光钙钛矿发光二极管

Gold nanoparticles modified indium tin oxide anode for high performance red perovskite light emitting diodes

物理学报. 2021, 70(20): 207803 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210500>

金纳米结构表面二次电子发射特性

Secondary electron emission characteristics of gold nanostructures

物理学报. 2018, 67(8): 087902 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180079>

基于开口环阵列结构的表面晶格共振产生及二次谐波增强

Conditions for surface lattice resonances and enhancement of second harmonic generation based on split-ring resonators

物理学报. 2021, 70(5): 054206 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201424>

基于导波驱动相变材料超构表面的基波及二次谐波聚焦

Fundamental wave and second-harmonic focusing based on guided wave-driven phase-change materials metasurfaces

物理学报. 2022, 71(3): 034208 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211596>

二维过渡金属硫化物二次谐波: 材料表征、信号调控及增强

Second harmonic generation of two-dimensional layered materials: characterization, signal modulation and enhancement

物理学报. 2020, 69(18): 184210 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200452>

基于石墨烯的Au纳米颗粒增强染料随机激光

Dye random laser enhanced by graphene-based Au nanoparticles

物理学报. 2022, 71(3): 034206 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211613>