

银纳米棒光学性质的离散偶极近似计算*

杨志林^{a,b}, 胡建强^a, 李秀燕^b, 周海光^b, 田中群^{a,**}

(厦门大学 a. 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学系, b. 物理系, 厦门 361005)

摘要: 利用离散偶极近似(Discrete dipole approximation, 简称 DDA)的方法, 从理论上对粒子的形状、尺寸及周围介质等因素对银纳米粒子, 特别是银纳米棒的光学性质的影响进行了较系统的研究. 计算表明, 置于空气中的棒状银纳米粒子的光学性质与其形状密切相关, 纵向表面等离子体共振吸收峰的位置随纳米棒长径比的增加呈现线性红移关系. 给出了空气中银纳米棒纵向表面等离子体共振吸收峰的位置随长径比变化的 DDA 拟合公式. 如果将金属纳米粒子置于折射率更高的介电环境中, 其纵向等离子体共振吸收峰的位置进一步呈现线性红移关系. 合成的银纳米粒子的 TEM 图像及相关的 UV-VIS 消光光谱显示 DDA 计算结果与实验值相当一致. DDA 算法与 Mie's 理论在计算球状银纳米粒子的消光系数时给出很接近的结果, 这表明用 DDA 的方法来分析银的光学性质是准确可靠的, 而 DDA 算法对银纳米棒消光特性的成功拟合则表明, 该算法相对 Gans' 理论而言, 在研究纳米粒子的光学性质时具有更广的适用性及更高的准确性.

关键词: 离散偶极近似; 纳米棒; 纳米球; 光学性质; 银

中图分类号: O433.5 文献标识码: A

A DDA Calculation on the Optical Properties of Silver Nanorods*

Yang Zhilin^{a,b}, Hu Jianqiang^a, Li Xiuyan^b, Zhou Haiguang^b, Tian Zhongqun^{a,**}

(a. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, b. Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The optical properties of metal nanoparticles are quite different from those of the bulk materials mainly due to the collective oscillations of their conduction electrons known as the surface plasmon resonance (SPR), which is strongly dependent on the particle shape and size, and the dielectric properties of the local environment where the nanoparticles are embedded in. Based on the discrete dipole approximation (DDA) method, we studied the optical properties of silver nanorods with different aspect ratios in some special dielectric environment including air, water, acetone, methylene chloride and pyridine. The DDA simulation of the ultraviolet-visible (UV-Vis) extinction spectra of silver nanorods with varying aspect ratios shows the plasmons absorption splits into two bands corresponding to the oscillation of the free electrons along and perpendicular to the long axis of the rods. The transverse mode shows almost a fixed resonance at about 350 nm while the resonance of the longitudinal mode is red-shifted and strongly depends on the aspect ratio of the nanorods. An empirical formula was given to predict the peak position of the longitudinal plasmon band of the silver nanorods with different aspect ratios in the air. The calculation result also shows the maximum of the longitudinal plasmon band of a silver nanorod with a fixed aspect ratio depends on the medium dielectric constant in a linear way. The TEM image and corresponding UV-Vis extinction spectrum of silver nanosphere and nanorods synthesized by our lab are in good agreement with the DDA simulation results.

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20228020, 20021002).

** Corresponding author, E-mail: zqtian@xmu.edu.cn Received 27 November 2003; in final form 24 February 2004.

Keywords Discrete dipole approximation , Nanorods , Nanosphere , Optical properties , Silver

1 引 言

纳米尺度的金属粒子所具有的特殊光学及电子学性质使得其在生物传感器、化学传感器、表面增强光谱技术以及光电子、纳电子器件等方面有着广阔的应用前景^[1-5]。近年来,可控尺寸及形状的金和银纳米粒子的制备、表征技术及其独特的光学性质引起了包括物理学、化学、材料科学及生命科学在内的诸多领域的科研工作者的广泛关注^[6-9]。90年代中、后期以来,许多研究组用不同方法相继制备了的不同尺寸及形状(包括球状、棒(线)状、三角状、棱柱体、立方体等)的各类金属纳米粒子^[10-12]。金属纳米粒子的制备技术及 TEM、UV-Vis 消光光谱等相关的表征技术的进展为系统研究各类纳米粒子的光学性质提供了必要的实验基础。

对粒径远小于入射光波长的球状及椭球状粒子而言,有关其光的吸收、散射性质的理论早就建立^[13-15]。而对无确定形状及有着较大尺寸的粒子而言,光与物质的相互作用要复杂得多,一般只能依靠用数值解的方法去求解麦克斯韦方程得到^[16,17]。然而,由于以往的数值解方法往往程序复杂且对计算机要求较高,很难被广泛应用,因而在大多数情况下,实际纳米粒子常被近似看成球状或椭球状粒子,然后再借助米氏(Mie's)散射理论或甘氏(Gans')理论来做简单的定性或半定量处理^[8,18]。如在未来纳米电子信息技术中有着重要应用前景的金属一维纳米棒的光学性质常被首先简化成椭球体然后再利用甘氏理论来处理。由于这种近似难以真实体现纳米棒的几何形状,因而对其光学性质的研究往往不可避免地引起较大的误差,如文献[18]为了解释金纳米棒的 UV-Vis 消光光谱的实验结果而不得不在计算中引入不合理的介电环境参量来做理论拟合。因此,采用一种能真实模拟金属纳米粒子的形状因素对其光学性质的影响的方法,对全面而准确地了解各种金属纳米粒子的光学性质显然是非常必要的。

离散偶极近似理论近年来被发展成为一种原则上可对任意形状及尺寸的金属纳米粒子的吸收、散射及消光性质进行计算的新方法,它与实验测得的紫外-可见吸收光谱相结合,已成为目前认识纳米粒子的光学性质的重要手段^[11,19-21]。该方法占用计算资源不多,且在计算光与金属纳米粒子的相互作用

时不受粒子尺寸及具体形状的限制,因而显示出了很强的优越性。我们将以此为基础对银纳米粒子,特别是用传统的解析方法无法解决的棒状纳米粒子的光学性质展开研究。

2 离散偶极近似的基本理论

离散偶极近似(Discrete Dipole Approximation, DDA)相对于常见的 T 矩阵及修正长波近似理论(MLWA)为中心的数值处理方法而言,对计算机的要求更低,适用范围更广,程序处理也更为简单,其基本原理如下^[22]:

为计算任意形状的纳米粒子的吸收、散射及消光性质,离散偶极近似首先将该粒子视为 N 个立方单元构成的集合体,并将每个立方单元均视为点偶极子来处理。任一个点偶极子与局域场的相互作用表示为(忽略频率因子):

$$\mathbf{P}_i = \alpha_i \cdot \mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r}_i) \quad (1)$$

式中, α_i 为点偶极子极化率; \mathbf{E}_{loc} 包括入射光电场及其它偶极子在该处所形成的偶极场,可表示为:

$$\mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r}_i) = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_i) - \sum_{j \neq i} \mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j \quad (2)$$

\mathbf{E}_0 为入射光电场的振幅; \mathbf{k} 为波矢。相互作用矩阵有如下形式:

$$\mathbf{A}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j = \frac{\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^3} \{ k^2 \mathbf{r}_{ij} \times (\mathbf{r}_{ij} \times \mathbf{P}_j) + \frac{1 - i\mathbf{k}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \times [\mathbf{r}_{ij}^2 \mathbf{P}_j - 3\mathbf{r}_{ij}(\mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{P}_j)] \} \quad (j \neq i) \quad (3)$$

式中 $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, 将式(2)与式(3)代入式(1), 整理可得到:

$$\mathbf{A}' \cdot \mathbf{P} = \mathbf{E} \quad (4)$$

对于包含 N 个点偶极子的体系来说, \mathbf{E} 与 \mathbf{P} 均为 $3N$ 维矢量; \mathbf{A}' 为 $3N \times 3N$ 矩阵。解此 $3N$ 维复线性方程可求得极化矢量 \mathbf{P} 。消光系数(包括吸收与散射两部分)可由以下方程求得:

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} \sum_{i=1}^N \text{Im}(\mathbf{E}_{loc,i}^* \cdot \mathbf{P}_i) \quad (5)$$

本工作所采用的 DDA 计算程序(DDSCAT, Version 5a10)中,需要选择的参数包括粒子的形状、粒子的有效半径、偶极子数目、粒子的随频率变化的介电常数(或折射率)等。应该注意的是,当金属粒子并非是处在真空中时,必须要输入其有效介电常数或有效折射率,参数文件里相应的波长值也应做

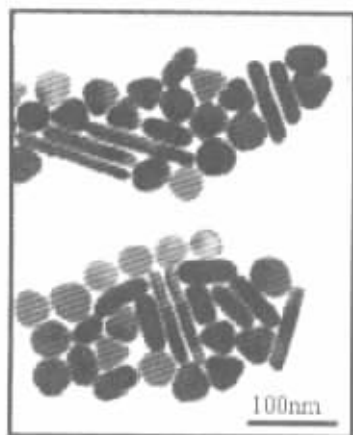
相应变化^[23].

3 银纳米粒子光学性质的实验及理论分析

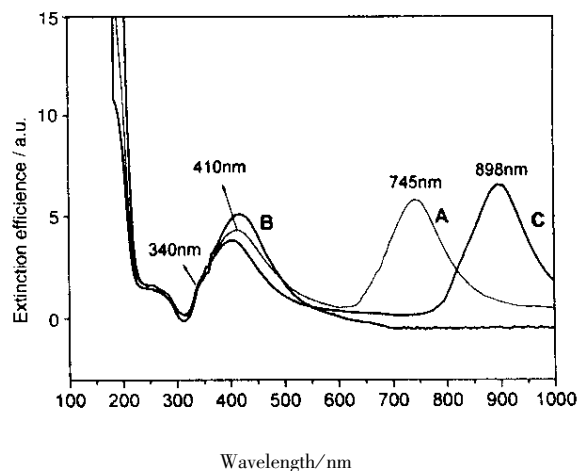
3.1 银纳米粒子的形貌与其光学性质的关系

按本实验室新近发展的合成方法,通过适当控制还原剂的浓度可分别得到单一形状的球型银纳米粒子或球状与不同长径比(柱状粒子长度与直径的比)的棒状纳米粒子的混和物,具体制备细节及原理可参阅文献[24].图 1a 是按该方法所合成的未经分离的球状及棒状银纳米粒子混和物的透射电镜(TEM)照片,TEM 照片在 JEM-200 CX 的 100 kV 显微镜下得到.从图 1a 中可以看到,反应产物中除了粒径在 20~30 nm 的球状粒子外,还存在较多数量的不同长径比的棒状纳米粒子.图 1b 中 A 线是其相应的 UV-Vis 消光光谱,在 410 及 745 nm 分别出现两个消光极大值.该谱图在 Hewlett-Packard 8452

二阶阵列谱仪上使用 1 cm 的石英池得到.进一步的实验表明,当控制还原剂的浓度小至一定程度时,其反应产物中则只存在球状粒子,此时,其 UV-Vis 消光光谱变为只有单一的吸收峰,见图 1b 中 B 线;而如果增加还原剂的浓度,随着反应产物中的棒状粒子的平均长径比不断增加,其消光光谱也随之发生明显的变化,处于长波长方向的吸收峰位置发生红移,见图 1b 中 C 线,但 410 nm 附近的峰只是在强度上略有变化,其位置基本不变.以上实验事实表明,410 nm 附近的峰应源自于球状银纳米粒子,而 745 nm 的峰则源自银纳米棒的影响,该峰随长径比的增加而红移.为从理论上对不同形状的银纳米粒子的光学特性有更深入的认识,我们采用 DDA 算法分别对来自反应物中的银纳米球及纳米棒的消光效率系数做了定量计算,结果如下.



(a)



(b)

图 1 银纳米粒子的 TEM 图及 UV-Vis 消光光谱

a. 球状及棒状银纳米粒子的 TEM 图;b. 同一银溶胶相应的(A)及改变粒子形貌后的 UV-Vis 消光光谱(B及C)

Fig. 1 TEM image of the silver nanoparticles and the corresponding UV-Vis extinction spectrum

a. TEM image of Ag nanosphere and nanorods;b. The corresponding UV-Vis extinction spectra of the same colloidal silver solution (A) and the shape effect on the optical properties of the nanoparticles (B and C)

3.2 银纳米球光学性质的理论分析及 DDA 计算

一般而言,微小的固体粒子的光学吸收及散射谱峰要受到等离子体激元(自由电子)、声子(晶格振动)及激子(电子空穴对)等许多因素的影响.对金属纳米粒子而言,其光学性质主要取决于等离子体激元的影响.由于纳米粒子相对于块状金属来说具有大得多的比表面积,自由电子的运动往往受到粒子边界的强烈影响,因而,其光学性质又主要由表

面等离子体激元的性质来决定.当入射光作用于金属纳米粒子时,电子受到光电场的驱动而集体运动,并与特定频率的光发生共振而强烈吸收,金属纳米材料因而其在消光光谱上显示出块状材料所没有的表面等离子体共振吸收峰.表面等离子体共振吸收峰受到粒子的形状、尺寸、介电环境及自身材料等因素的强烈影响.对球型粒子而言,因其形状简单且具有中心对称性使得其光学性质的理论分析相对简

单, 传统上可采用 Mie's 理论对其进行讨论. 在入射光波长远大于粒子的尺寸时, 通常其尺寸效应引起的光学性质的变化可忽略不计, 介电环境的变化则是影响单个球型银纳米粒子表面等离子体共振峰位的主要因素.

我们首先采用 Draine 和 Flatau 应用快速傅利叶变换和复共轭梯度方法编写的能计算纳米粒子的光学性质(包括吸收、散射和消光截面)的 DDA Fortran 语言源程序, 并经过改进后对球状银纳米粒子的消光性质随介电环境的变化进行了计算. 计算中银的介电常数取自文献 [25], 纳米球的直径固定为 20 nm, 其周围介质的折射率 m 分别取 1.33(水)、1.36(丙酮)、1.42(二氯甲烷)及 1.51(吡啶)结果见图 2(a). 正如静电近似理论所预言的那

样, 随着纳米粒子所处环境介电常数的增大, 其最大消光位置逐渐红移, 极值位置分别出现在 402、405、412、426 nm. 计算表明, 当所取的偶极子的数目 N 在 5000 以上时, 便可以得到相当平滑的消光光谱曲线, 其峰值位置不再受 N 增大的影响, 但峰的强度显示出较小的变化. 由于我们的目的主要是确定对金属纳米粒子的光学性质影响最大的表面等离子体共振的位置, 因此, 我们并没有取程序所能允许的最大偶极子数目来计算, 计算中所取的偶极子数目在 $(5 \sim 8) \times 10^3$. 考虑到我们实验上银纳米粒子所处介电环境的折射率应略大于水(水的折射率为 1.33 相当于介电常数 1.77), 因此, 可以断言 UV-Vis 消光光谱上 410 nm 的峰是由反应产物中的球形粒子所产生.

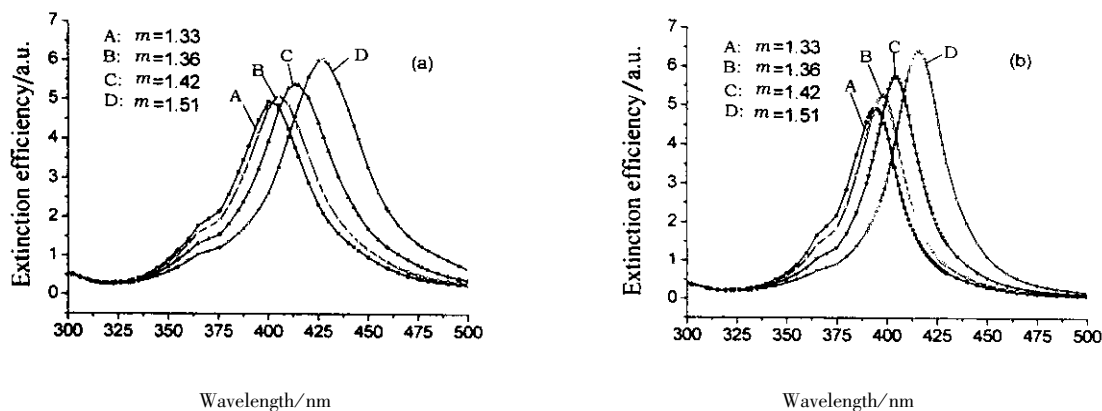


图 2 不同介电环境中的球状银纳米粒子消光效率的理论计算
(a) 离散偶极近似 (DDA) 的数值计算结果; (b) 米氏方法对相同粒子的计算结果.

Fig. 2 Theoretical calculation for the extinction efficiency of silver nanosphere in different dielectric medium using (a) DDA method and (b) Mie's theory

为了检验 DDA 计算的可靠性并比较其与 Mie's 理论的误差, 我们又对前述纳米球用 Mie's 理论计算了其消光系数. 考虑到粒子 20 nm 的粒径远小于入射光波长, 计算中我们直接采用静电近似理论而忽略了粒子尺寸的影响, 结果见图 2(b). 从图 2 中可以看到, 相对 DDA 的计算结果, 相应的等离子共振吸收峰极为相近, 但显示出极其轻微的蓝移, 其极值位置分别出现在 394、398、404 及 416 nm 处. Mie's 方法相对 DDA 算法出现微弱蓝移是因为我们在前者的计算过程中忽略了粒子尺寸对其光学性质带来的影响, 而 DDA 算法中则自然包含了粒子尺寸对光学性质的具体影响. 如果考虑到随着球状金属纳米粒子尺寸的扩大会使其消光极值位会出现轻微的红移这一点^[26], DDA 算法与 Mie's 理论是完全

一致的. 由此, 通过对 DDA 计算结果与 Mie's 理论及实验结果的分析, 可以得到结论, DDA 算法用于计算银纳米粒子的光学性质是完全可行的.

3.3 银纳米棒的光学性质随长径比的变化及介电环境的影响

一维纳米材料(纳米棒, 纳米线, 纳米管)独特的性质使得其在纳电子学及纳光子学方面有着重要的应用前景. 在一维金属纳米材料光学性质方面, 近年来主要的研究对象集中于虽然昂贵但形貌相对易于控制的金纳米棒及纳米线的研究. 在棒状粒子长径比不大的情况下, 其光学性质的研究常先将其近似成椭球再借助 Gans' 理论来进行^[8, 18]. 然而, Gans' 理论虽然在分析椭球状的纳米粒子的光学性质时是十分有效的工具, 但应用于棒状粒子的光学

性质的定量计算时不可避免的会引起较大的误差. 离散偶极近似作为一种数值处理方法, 则可非常容易的对包括棒状粒子在内的任意形状的纳米粒子的光学性质做出计算. 为准确理解我们实验上所得到的银纳米棒的消光性质并探讨其影响因素, 我们采用 DDA 理论对此进行了定量计算, 计算结果见图 3.

我们首先分析了银纳米棒的长径比对其光学性质的影响, 图 3(a) 是长径比分别为 3:1、4:1、5:1 及 6:1 的银纳米棒的消光系数的 DDA 模拟. 计算中固定纳米棒的直径为 10 nm, 并假定粒子处在空气中(折射率 m 为 1). 可以看到, 银纳米棒的光学性质相对于球状纳米粒子发生了很大的变化. 与球形金属纳米粒子的单个吸收峰不同, 不同长径比的银纳米棒都呈现出两个强度不同的消光极大值. 一个强度较弱, 位置都在 330 nm 附近, 按电磁场理论, 这对应着银纳米棒的表面等离子体的横向共振吸收峰; 由于强度很弱, 此横向吸收峰常被来自银纳米球

的非均匀加宽的等离子体共振吸收峰所覆盖. 另一个消光极大值随着纳米棒长径比的增大而不断红移, 从长径比为 3:1 时的 560 nm 红移至 6:1 时的 835 nm, 该峰与表面等离子体的纵向共振吸收峰相对应, 对纳米粒子的光学性质产生重大的影响. 从中可以看到, 置于空气中的银纳米棒在其长径比为 5 左右时, 其纵向等离子体共振吸收峰即移出可见光区而近入近红外区. 经过数据拟合, 在忽略粒子的尺寸效应的情况下, 空气中的银纳米棒的纵向吸收峰位与长径比之间存在线性增长关系, 消光极值位置可表示成:

$$\lambda_{\max} = 285.35 + 91.84R \quad (6)$$

式中 R 为长径比. 计算所得的银纳米棒的纵向吸收峰随长径比的增加而红移趋势显然与实验结果是一致的. 与计算值相比较, UV-Vis 消光光谱中的吸收峰的半峰宽要大, 这主要是由所制得的棒状粒子的长径比不均匀分布而引起.

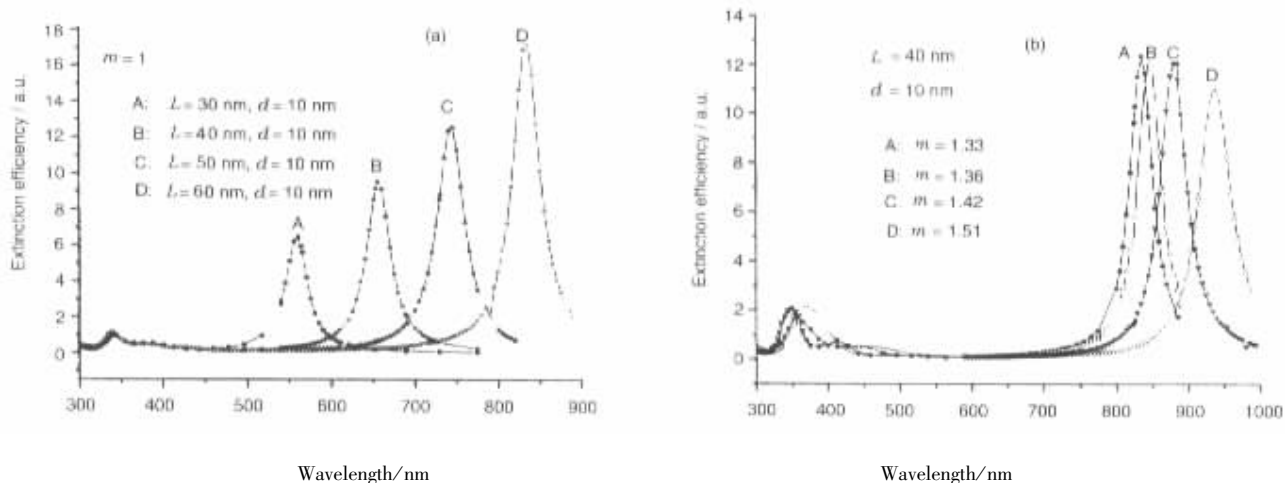


图 3 棒状银纳米粒子消光效率的 DDA 计算

- (a) 大气环境下银纳米棒的消光效率随长径比的变化;
(b) 确定长径比的纳米棒的消光效率随介电环境的变化.

Fig. 3 DDA simulations of the orientation averaged extinction efficiency spectra of silver nanorods

- (a) Nanorods in the air with different aspect ratios;
(b) Nanorods with fixed aspect ratio in different dielectric mediums.

如果考虑到我们所制备的银纳米粒子处在溶液里, 由于其介电环境相对空气而言有所差别, 因而其光学性质也会发生较为明显的变化. 为分析不同介电环境对银纳米棒光学性质所产生的具体影响, 我们进一步采用 DDA 方法对长径比相同但所处介电环境不同的棒状银纳米的消光效率进行了计算. 计算中长径比固定为 4:1, 直径保持 10 nm, 但其周围

介质的折射率分别取 1.33、1.36、1.42 及 1.51, 结果见图 3(b). 从中我们可以看到, 随着介电环境介电系数的增大, 银纳米棒的纵向吸收峰不断红移, 其消光极值位置分别是 835、850、883 及 938 nm, 而其横向吸收峰的位置虽有轻微红移但变化不大, 大致在 350 nm 左右. 通过曲线拟合, 我们发现所考虑的长径比为 4:1 的银纳米棒的纵向等离子体共振

吸收峰的位置与周围介质的折射率 m 成线性关系, 峰值波长可表示成

$$\lambda_{\max} = 90.12 + 559.52m \quad (7)$$

也就是说, 对长径比为 4 : 1 的银纳米棒, 每当所处介电环境的折射率增加 0.01, 其纵向等离子体共振吸收峰红移 5.6 nm.

4 结 论

比较以上 DDA 计算结果与实验数据, 可以看出, 410 nm 附近的吸收峰显然源自反应混和物溶液中的银纳米球, 该峰为典型的球状银纳米粒子的表面等离子体共振吸收峰. 棒状纳米粒子的光学性质较球状纳米粒子而言发生了明显的变化. 首先是在 340 nm 附近出现了一不易察觉的小峰, 该峰来自银纳米棒的横向等离子体共振吸收, 因其强度较弱, 基本上被球型粒子的非均匀加宽的共振吸收峰所覆盖, 其次是在长波长位置出现了另一个强度较大的消光极值峰, 这与纳米棒的纵向表面等离子体共振吸收峰相对应, 该峰的位置对纳米棒的长径比及所处的介电环境非常敏感, 基本上呈现线性红移关系. 我们相信, 充分了解银纳米粒子的光学性质随其形状及介电环境而变化的定量关系, 对制备具有更高活性的表面增强拉曼散射活性基底及灵敏准确的折射率传感器等有重要的指导意义.

恭祝朱起鹤先生八十华诞!

参 考 文 献

- [1] Haes A J, Van Duyne R P. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124** : 10596
- [2] Elghanian R, Storhoff J J, Mucic R C, et al. *Science*, 1997, **277** : 1078
- [3] Gu Z, Horie R, Kubo S, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41** : 1153
- [4] Tian Z Q, Ren B, Wu D Y. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106** : 9463
- [5] Yang Zhilin (杨志林), Wu Deyin (吴德印), Yao Jianlin (姚建林), et al. *Chin. Sci. Bull.* (科学通报), 2002, **47** :

989

- [6] Xia Y, Yang P, Sun Y, et al. *Adv. Mater.*, 2003, **15** : 353
- [7] Li Yadong (李亚栋), He Yunpu (贺蕴普), Qian Yitai (钱逸泰). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12** : 465
- [8] Link S, El-sayed M A. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103** : 8410
- [9] Kelly L K, Coronado E, Zhao L L, et al. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107** : 668
- [10] Sun Y, Xia Y. *Science*, 2002, **298** : 2176
- [11] Jin R, Cao Y, Schatz G C, et al. *Science*, 2001, **294** : 1901
- [12] Murphy C J, Jana N R. *Adv. Mater.*, 2002, **14** : 80
- [13] Mie G. *Ann. Physik*, 1908, **25** : 377
- [14] Gans R. *Ann. Physik*, 1915, **47** : 270
- [15] Papavassiliou G C. *Prog. Solid State Chem.*, 1980, **12** : 185
- [16] Barber P W, Hill S C. *Light Scattering by Particles : Computational Methods*, World Scientific, Singapore, 1990.
- [17] Bohren C F, Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, Wiley interscience, New York, 1983.
- [18] Link S, Mohamed M B, El-Sayed M A. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103** : 3073
- [19] Felidj N, Aubard J, Levi G. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111** : 11958
- [20] Yang W H, Schatz G C, Van Duyne R P. *J. Chem. Phys.*, 1995, **103** : 869
- [21] ShalaeV V M, Botet R, Mercer J, et al. *Phys. Rev. B*, 1996, **54** : 8235
- [22] Draine B T, Flatau P J. *J. Opt. Soc. Am. A*, 1994, **11** : 1491
- [23] Draine B T, Flatau P J, "User Guide for the Discrete Dipole Approximation Code DDSCAT (Version 5a10)" , <http://xxx.lanl.gov/abs/astro-ph/0008151v2>, 2000.
- [24] Hu J Q, Chen Q, Xie Z X, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2004, **14** : 183
- [25] Johnson P B, Christy R W. *Phys. Rev. B*, 1972, **6** : 4370
- [26] Mock J J, Barbic M, Smith D, et al. *J. Chem. Phys.*, 2002, **116** : 6759