

文章编号: 1004-0609(2006)02-0284-05

金-银复合纳米微粒的光学吸收特性^①

闫仕农^{1, 2}, 王永昌¹, 朱 键¹, 温庭敦²

(1. 西安交通大学 理学院, 西安 710049; 2. 中北大学 物理系, 太原 030051)

摘 要: 以 NaHB₄ 做还原剂, 利用一步共还原氯金酸(HAuCl₄) 和硝酸银(AgNO₃) 制备了金-银复合结构的纳米颗粒。用透射电子显微镜对所制备的金-银复合纳米微粒的形貌和尺寸进行了表征。紫外-可见光学吸收光谱的研究表明: 通过一步共还原法所制备的金-银复合纳米微粒的光学吸收谱具有单峰的等离子体吸收特征, 其吸收峰介于纯金和纯银纳米颗粒特征吸收峰之间, 且随着反应液中金离子和银离子的摩尔比的增加而向长波方向移动。Mie 散射理论的定量计算结果同样说明了实验所观察到的金-银复合纳米微粒的光学吸收的组分可剪裁性。

关键词: 金-银复合纳米颗粒; 光学吸收光谱; Mie 散射理论

中图分类号: O 657.3

文献标识码: A

Optical absorption properties of Au-Ag composite nanoparticles

YAN Shi-nong^{1, 2}, WANG Yong-chang¹, ZHU Jian¹, WEN Ting-dun²

(1. School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Department of Physics, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Au-Ag composite nanoparticles were synthesized by simultaneously reduction of HAuCl₄ and AgNO₃ using NaHB₄ as reducing agent. The morphology and size of the particles were measured by the transmission electron microscopy (TEM). UV-vis absorption spectra results show that Au-Ag composite nanoparticles prepared by the one step co-reduction method have only one plasmon absorption band. The maximum absorption peak of Au-Ag composite nanoparticles between the absorption peaks of pure gold and pure silver nanoparticles and shift towards longer wavelength with increasing the molar ratio of Au and Ag ions in the reaction solution. The numerical analysis results based on the Mie scattering theory quantitatively account for the observed optical absorption properties dependence on the composition of Au-Ag composite nanoparticles.

Key words: Au-Ag composite nanoparticles; optical absorption spectra; Mie scattering theory

金属纳米颗粒由于具有较强的表面效应和量子尺寸效应而具有不同于相应其块体材料的光学、电磁学及化学性能, 使其在材料科学、信息科学、催化及生命科学等领域显示出潜在的应用前景^[1-6]。近年来, 有关贵金属纳米材料的报道主要集中在对 Ni、Pd 和 Pt 等 d 带贵金属纳米颗粒的制备及其催化改性的研究^[3], 更多的则是对 Au、Ag 和 Cu 等

自由电子贵金属纳米颗粒的制备及基于其表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)而引起的光学吸收特性的研究^[1, 2, 7-12]。Henglein 等^[13]关于 Au/Pt 复合结构纳米颗粒的制备及其光学性质的研究报道, 使得金属-金属及金属-介质复合结构纳米颗粒的研究开始受到相关研究人员的广泛关注。Oldenburg 等^[14]对 Au/SiO₂ 复合结构纳米颗

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60277003)

收稿日期: 2005-06-02; 修订日期: 2005-10-20

作者简介: 闫仕农(1966-), 男, 副教授, 博士研究生

通讯作者: 闫仕农; 电话: 029-82668004; E-mail: shinongy@mail.xjtu.edu.cn

粒光学特性的人工设计进行了探讨, 使得贵金属及其复合结构纳米颗粒在微纳光学领域的应用研究得以深入开展。本文作者利用一步液相共还原法制备出金-银复合结构的纳米颗粒, 分别用 TEM 和 UV-vis 分光光度计对颗粒的形貌、尺寸及光学吸收特性进行了表征和研究, 同时基于金属自由电子的 Drude 模型^[15] 和 Mie 散射理论^[16], 对金-银复合纳米微粒的光学吸收特性做了进一步的数值分析。

1 实验

根据 Brown 等^[17] 报道的液相还原方法制备纯金纳米颗粒。室温 (25 °C) 状态下, 在 50 mL 2 mmol/L 的氯金酸 (HAuCl_4) 溶液中加入 2 mL 1% 的柠檬酸钠溶液, 搅拌均匀后, 快速加入 1 μL 10 mmol/L 新制备的冰冷的硼氢化钠 (NaBH_4) 溶液, 强力搅拌约 30 min 后即可获得鲜红色的纯金纳米颗粒的胶体溶液。用同样的方法, 分别通过还原硝酸银 (AgNO_3) 及金离子和银离子的摩尔比 (即等同于氯金酸和硝酸银的摩尔比) 分别为 3:1、2:2 和 1:3 时的氯金酸和硝酸银的混合溶液, 制备出纯银及金-银复合的纳米颗粒。在制备过程中, 所用的试剂都是分析纯的, 反应溶液均是用二次去离子水 (水中电阻大于 18 M Ω) 配制的, 并控制所有反应试样中金属离子的总摩尔数。

将所制备的金属纳米颗粒的胶体溶液滴涂在附有碳膜的铜网上, 在空气中迅速干燥后用 JEOL JEM-200CX 透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 在 160 kV 的加速电压下观察颗粒的形貌和尺寸, 并进行相应选区的电子衍射分析。用 UV-2501PC 型分光光度计 (Shimadzu, Japan) 对所制备的纯金和纯银纳米颗粒及金-银复合纳米颗粒的光学吸收特性进行了实验研究。

2 结果与讨论

2.1 金-银复合纳米颗粒的 TEM 像

图 1(a) 所示为氯金酸和硝酸银的摩尔比为 1:3 时所制备的金-银复合纳米微粒的 TEM 像。由图 1(a) 可看出, 颗粒呈较规则的球形, 其平均粒径约为 25 nm。图 1(b) 所示为相应样品的选区电子衍射谱。由图 1(b) 可看出, 规则的衍射斑点表明了金属纳米微晶的形成。实验中所制备的纯金、纯银纳米颗粒及其它样品的金-银复合纳米颗粒的形貌与

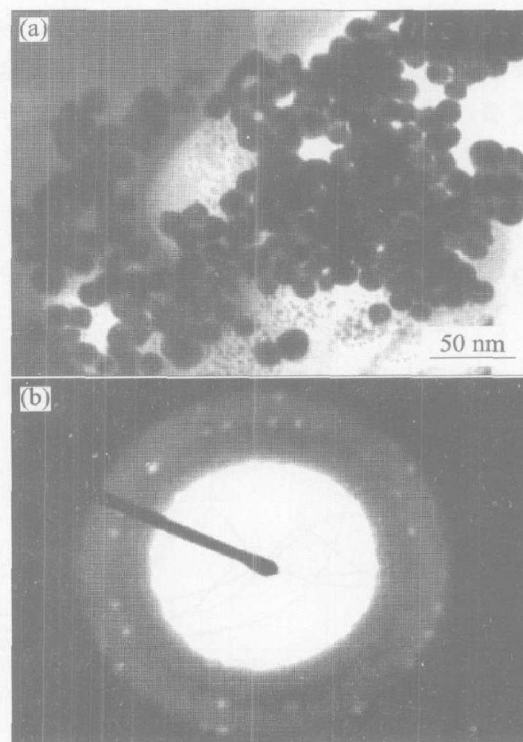


图 1 氯金酸和硝酸银的摩尔比为 1:3 时所制备金-银复合纳米颗粒的 TEM 像(a) 及相应选区的电子衍射图(b)

Fig. 1 TEM image of Au-Ag composite nanoparticles prepared by reaction solution with molar ratio of HAuCl_4 to AgNO_3 (a) at 1:3 and electron diffraction pattern of corresponding selected area (b)

图 1 的相似, 颗粒的粒径为 15~30 nm。

2.2 紫外-可见光学吸收光谱分析

由于小颗粒对光具有吸收和散射作用, 纳米尺寸的金团簇具有独特的光学性质, 尤其是金、银两种贵金属纳米颗粒在可见光范围内呈现出特征光学吸收带, 即表面等离子体共振 (SPR) 吸收带, 其等离子体吸收峰分别位于 520 nm 和 390 nm 的光波附近^[1, 2]。图 2 中曲线 (a) 和 (b) 所示分别为本研究制备的纯银和纯金纳米颗粒的光学吸收谱, 吸收峰值波长与其相应的特征峰值波长基本吻合^[1, 2]。与纯金和纯银纳米颗粒的光学吸收谱相似, 通过一步共还原氯金酸和硝酸银的混合溶液所获得的金-银复合纳米颗粒的光学吸收谱也具有单峰的等离子体吸收特征, 其吸收峰介于纯金和纯银纳米颗粒的吸收峰之间, 且随着反应液中氯金酸和硝酸银摩尔比的增加, 所获得的金-银复合纳米颗粒的光学吸

收谱将近乎线性地向长波方向定向移动(见图 2 中的曲线(c), (d), (e)及插入图)。众所周知,金、银两种贵金属在任意组分下都可以固溶形成合金。综上所述通过共还原氯金酸和硝酸银所获得金-银复合纳米颗粒为金-银合金复合纳米颗粒,其光学吸收特性具有组分相关的人工设计特性。

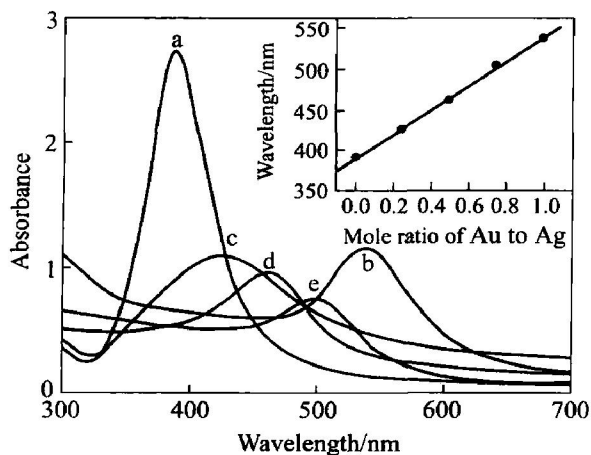


图 2 纯银、纯金及氯金酸和硝酸银的摩尔比分别为 1:3, 2:2 和 3:1 时所制备的金-银复合纳米颗粒的 UV-vis 吸收光谱

Fig. 2 UV-vis absorption spectra of pure Ag(a), pure Au(b) and Au-Ag composite nanoparticles prepared by HAuCl_4 and AgNO_3 at mole ratios of 1:3(c), 2:2(d) and 3:1(e)

2.3 光学吸收特性的数值分析

基于金属自由电子论的 Drude 模型^[15]和 Mie 散射理论^[16],对金-银复合纳米颗粒的光学吸收特性进行了数值分析。结果表明,通常情形下所制备的金属纳米颗粒的形貌都呈较规则的球状结构,因而,将金属纳米颗粒简化成如图 3 所示的半径为 R ,介电系数为 ϵ 的球状结构。

根据 Drude 模型,自由电子金属小颗粒的介电系数是一个频率相关的复函数,其数学表达式为^[15]

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= \epsilon_{\infty} + i\epsilon_2 \\ &= \epsilon_{\infty}(\omega) - \frac{\omega_p^2/\omega^2}{1 + 1/\omega^2\tau^2} + \\ &\quad i \frac{\omega_p^2/\omega^2}{1 + \omega\tau(1 + 1/\omega^2\tau^2)} \end{aligned} \quad (1)$$

式中 ϵ 和 ϵ_2 分别代表复介电系数的实部和虚部; ϵ_{∞} 和 ω_p 分别为块状金属的介电系数和等离子体共振频率; ω 是与颗粒相互作用的光波(即电磁波)的频率; τ 为电子弛豫时间。由于小颗粒的尺寸限域

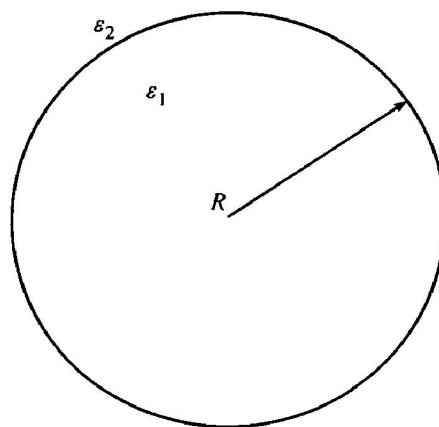


图 3 纳米颗粒的球形几何结构

Fig. 3 Geometry structure of spherical nanoparticle

效应可修正为^[15]

$$\tau_{\text{eff}} = \frac{\tau_0 d}{2v_F \tau_0 + d} \quad (2)$$

式中 v_F 为费米速度; d 为小颗粒的粒径; τ_0 为块体金属电子的弛豫时间。

由光与物质的相互作用理论可,光波与小颗粒的相互作用包括吸收和散射两部分。对于球状颗粒, Mie 散射理论的结果表明^[16],颗粒的光吸收效率(η_{abs})与颗粒半径(R)和电磁波波长(λ)的关系如下:

$$\eta_{\text{abs}} \propto \frac{R}{\lambda}, \quad \eta_{\text{ca}} \propto \left(\frac{R}{\lambda}\right)^4 \quad (3)$$

与入射光波的波长(约几百纳米)相比,金属纳米颗粒的粒径(约几十纳米)较小,因而入射光波与小颗粒相互作用的散射部分可忽略,只需讨论其吸收部分。因此,当光波与处于介电系数为 ϵ 的无限均匀介质中的半径为 R 和介电系数为 ϵ_1 的金属纳米颗粒相互作用时,由其光吸收效率 η_{abs} ^[16]

$$\eta_{\text{abs}} = \frac{8\pi R}{\lambda} \ln \left| \frac{\epsilon_1 - \epsilon}{\epsilon_1 + 2\epsilon} \right| \quad (4)$$

可得其光吸收截面 σ_{abs} 为^[18]

$$\sigma_{\text{abs}} = \pi R^2 \eta_{\text{abs}} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_1 \epsilon_2}{\lambda^2 (\epsilon_r + 2\epsilon)^2 + \epsilon_i^2} \quad (5)$$

式中 ϵ_r 和 ϵ_i 分别为金属纳米颗粒介电系数的实部和虚部; λ 为入射光波的波长。

结合式(1)、(2)和(5),对粒径给定为 20 nm 的纯金、纯银纳米颗粒及金的摩尔分数分别为 1%, 2%, ..., 9% 等 9 种金/银复合纳米微粒的吸收截面做了定量计算。图 4 所示为金、银及其复合纳米颗粒的计算光谱。由图 4 所示的数值计算的结果同样也说明了实验所观察到的现象:金-银复合纳米微

粒的光学吸收特性具有组分相关的可控性, 随着复合纳米颗粒中金组分摩尔分数的增加, 吸收峰将向长波方向定向移动(见图 5)。对计算数据进行拟合的结果表明, 金-银复合纳米微粒的吸收峰值波长 ($\lambda_{\max}$) 随着颗粒中金的摩尔分数的变化是非线性的。

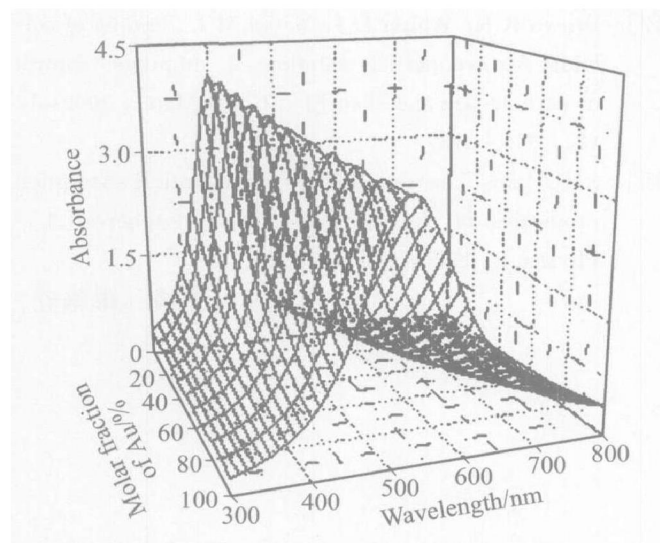


图 4 金、银及其复合纳米颗粒的计算光谱

Fig. 4 Calculated absorption spectra of gold, silver and gold-silver composite nanoparticles

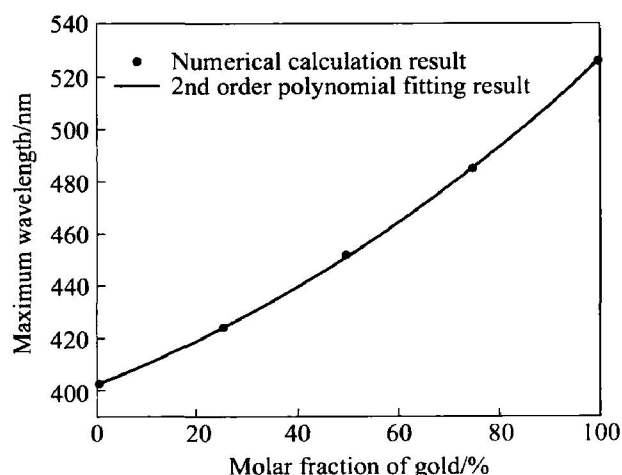


图 5 纳米颗粒吸收峰的波长随摩尔分数的变化曲线

Fig. 5 Change curve of wavelength of absorption peak with molar ratio of gold

3 结论

1) 用一步共还原氯金酸和硝酸银制备出金-银复合结构的纳米颗粒, TEM 观察表明其为较规则的球形微粒, 粒径为 20~30 nm。

2) UV-vis 吸收光谱分析发现, 金-银复合结构纳米颗粒具有与纯金和纯银纳米颗粒相似的单峰等离子体吸收特征, 其吸收峰具有组分相关的可裁剪性, 且随着金、银摩尔比的增加, 其吸收峰将向长波方向移动。

3) 基于金属自由电子 Drude 模型和 Mie 散射理论, 对金-银复合纳米颗粒的光学吸收特性的定量分析与实验结果基本吻合。

REFERENCES

- [1] Kreibig U, Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters[M]. Berlin: Springer, 1995.
- [2] Feldheim D L, Colby A F Jr. Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications [M]. New York: Marcel Dekker, 2002. 89 - 118.
- [3] Klabunde K J. Nanoscale Materials in Chemistry[M]. New York: Wiley, 2001. 121 - 262.
- [4] Kamat P V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(32): 7729 - 7744.
- [5] Voisin C, Christofilos D, Fatti N D, et al. Size-dependent electron-electron interaction in metal nanoparticles[J]. Phys Rev Lett, 2000, 85(10): 2200 - 2203.
- [6] 李金花, 胡劲波, 丁小勤, 等. 功能化纳米金放大的 DNA 电化学传感器的研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(8): 1432 - 1436.
LI Jinhua, HU Jirbo, DING Xiaolin, et al. DNA electrochemical biosensor based on functional gold nanoparticles-amplification[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2005, 26(8): 1432 - 1436.
- [7] Klar T, Perner M, Grosse S, et al. Surface plasmon resonances in single metallic nanoparticles[J]. Phys Rev Lett, 1998, 80(19): 4249 - 4252.
- [8] Link S, El-Sayed M A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles[J]. J Phys Chem B, 1999, 103(21): 4212 - 4217.
- [9] Xu H X, Käll M. Modeling the optical response of nanoparticle-based surface plasmon resonance sensors [J]. Sensors and Actuators B, 2002, 87: 244 - 249.
- [10] Takeda Y, Lee G G, Bandourko V V, et al. Copper nanoparticles composites in insulators by negative ion implantation for optical application [J]. Materials Transactions, 2002, 43(5): 1057 - 1060.
- [11] Kelly K L, Coronado E, Zhao L L, et al. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment[J]. J Phys

- Chem B, 2003, 107: 668 - 677.
- [12] 高丽珍, 张兴堂, 戴树玺, 等. PyDDP 修饰的金纳米颗粒的制备及其吸收红移机制[J]. 物理化学学报, 2004, 20(6): 647 - 650.
- GAO Lirzhen, ZHANG Xing-tang, DAI Shu-xi, et al. Preparation of PyDDP-modified gold nanoparticles and mechanism for red-shift in the surface plasma resonance absorption[J]. Acta Phys Chim Sin, 2004, 20(6): 647 - 650.
- [13] Henglein A. Preparation and optical absorption spectra of $\text{Au}_{\text{core}}\text{Pt}_{\text{shell}}$ and $\text{Pt}_{\text{core}}\text{Au}_{\text{shell}}$ colloidal nanoparticles in aqueous solution[J]. J Phys Chem B, 2000, 104(10): 2201 - 2203.
- [14] Oldenburg S J, Averitt R D, Westcott S L, et al. Nanoengineering of optical resonances [J]. Chem Phys Lett, 1998, 288: 243 - 247.
- [15] Neeves A E, Brinboim M H. Composite structures for the enhancement of nonlinear optical susceptibility [J]. J Opt Am B, 1989, 6(4): 787 - 796.
- [16] Bohren C F. Absorption and Scattering of Light by Small Particles[M]. New York: Wiley, 1983. 130 - 141.
- [17] Brown K R, Walter D J, Natan M J. Seeding of colloidal Au nanoparticle solutions. 2. Improved control of particle size and shape[J]. Chem Mater, 2000, 12(2): 306 - 313.
- [18] ZHU Jian. Theoretical study of the optical absorption properties of Au-Ag bimetallic nanospheres [J]. Physica E, 2005, 27: 296 - 301.

(编辑 李艳红)