

分类号\_\_\_\_\_

密级\_\_\_\_\_

U D C\_\_\_\_\_

编号\_\_\_\_\_

厦 门 大 学

博 士 后 研 究 工 作 报 告

针尖增强暗场显微镜的研制

姓名：王芳芳

合作导师：田昭武 教授

工作完成日期 2011年11月—2015年11月

报告提交日期 2015年11月

厦门大学化学化工学院

2015年11月

# 针尖增强暗场显微镜的研制

## Tip Enhanced Dark-field microscopy

博 士 后 姓 名 王芳芳

流动站（一级学科）名称 化学

专 业（二级学科）名称 物理化学

研究工作起始时间 2011 年 11 月

研究工作期满时间 2015 年 11 月

厦 门 大 学  
2015 年 11 月

# 厦门大学博士后研究工作报告

## 著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密 ( )， 2、不保密 (✓)

纸本在 年解密后适用本授权书；

电子版在 年解密后适用本授权书。

(请在以上相应括号内打“√”)

作者签名：王若若 日期：2015年12月27日

导师签名：王若若 日期：2015年12月27日

## 摘 要

表面等离激元(Surface Plasmon Polaritons, SPPs)是一种由金属表面的自由电子与外界光子相互作用形成的表面电磁振荡模式。在空间上具有高度的局域性,可以突破衍射极限,实现亚波长尺度范围内光的传导与控制。同时也是金属表面电磁场增强的重要来源。理论与实验研究表明,当两个表面等离激元靠得很近时,会产生耦合作用,近场电磁场会重新排布,并在合适的距离范围内产生“热点”。表面等离激元之间的耦合有多种形式:纳米粒子之间耦合 LSP-LSP, 纳米粒子与金属薄膜之间的耦合 LSP-SPP, 以及纳米粒子阵列与金属薄膜之间的耦合 LSP-LSP-SPP 等。它们之间的耦合程度与等离激元之间的距离  $d$  有关,具有距离传感的特征。纳米粒子-金属薄膜耦合体系作为距离传感器, LSP 与 SPP 之间的耦合程度及纳米粒子的环境敏感性直接影响其对距离传感的分辨率。因此,通过选择合适的粒子结构实现最佳的耦合及传感分辨率。

金属壳层纳米结构具有独特的共振模式,与金属纳米粒子光学性质截然不同。纳米壳层结构也包含两种等离激元共振模式,成键“bonding”及反键“antibonding mode”模式,分别来源于壳层内表面及壳层的外表面。可以通过调整内外壳层半径来调控两种振动模式。另外,通过理论设计,金属纳米壳层结构有望极大地提高粒子的品质因子 FOM。

第二章成功的合成了梭形  $M_xO_y@SiO_2@Au$ ( $M=Ti, Fe$ )多壳层结构,并研究了其形状控制机理及其光学性质。二氧化钛的结构可通过对过氧钛酸单体结构,以及实验参数(水热温度, PTA 浓度等)的控制进行调节。梭形结构的  $Fe_2O_3$  的合成则相对简单,通过提高  $KH_2PO_4: FeCl_3$  的摩尔比,可以得到长径比可控的梭形  $Fe_2O_3$ 。采用改进的 Stöber 方法在氧化物的内核外表面均匀包覆  $SiO_2$  壳层,得到  $M_xO_y@SiO_2$  纳米颗粒。加入硅烷偶联剂与  $SiO_2$  表面发生烷基化反应,使粒子表面吸附带有正电荷的  $-NH_2$ , 通过  $Au-NH_2$  作用和静电作用吸附小尺寸带负电的 2nm-Au 纳米粒子,作为 Au 壳层生长的晶种,在 CO 的还原下,形成梭形  $M_xO_y@SiO_2@Au$ ( $M=Ti, Fe$ )多壳层纳米粒子。由于晶种粒子在表面最高只有 30%的覆盖度,这种方法制备的 Au 壳层粗糙且厚度较厚,最小厚度至少为 20nm 才能确保壳层完整。较厚的 Au 壳层导致  $M_xO_y@SiO_2@Au$  多壳层结构的吸收光谱并没有出现预想的 fano 线型。因

此, 需要发展一种制备具有超薄 Au/Ag 壳层的多壳层结构的制备技术。

第三章发展了一种一步法合成  $\text{TiO}_2@M(M=\text{Au,Ag})$  超薄壳层结构的新方法, 并研究了其合成机制及光学性质。与第二章中使用的晶种生长方法不同, 该方法采用极性聚合物分子作为  $\text{TiO}_2$  粒子与主盐离子的连接剂, 将主盐离子固定在  $\text{TiO}_2$  粒子周围。聚合物分子带有大量的电荷数, 主盐离子在静电力的作用下被吸附在聚合物分子上, 因此导致  $\text{TiO}_2$  粒子周围分布了较高浓度的主盐离子。主盐离子被迅速还原, 在  $\text{TiO}_2$  粒子外侧形成均匀光滑的超薄壳层。主盐离子与聚合物分子带有相反的电荷, 当主盐离子为带负电性的  $\text{AuCl}_4^-$  时, 选用极性带正电的聚-L-组氨酸(PLH); 当主盐离子为带正电的  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  时, 则选用的是极性带负电的聚丙烯酸钠作为聚合物连接剂。这种方法制备的 Au、Ag 壳层光滑完整, 且厚度很薄 1~2nm。HR-TEM 及单粒子 EDX 能谱测试结果证实了  $\text{TiO}_2@Ag$  超薄壳层结构。 $\text{TiO}_2@M$  超薄壳层结构的吸收光谱在可见光区没有出现明显的吸收峰, 可能因为超薄壳层的信号被  $\text{TiO}_2$  的强吸收掩盖所致。单粒子暗场光谱的测试结果表明,  $\text{TiO}_2@Au$  粒子在 580nm 左右出现了一个散射峰, 这个散射峰的位置与二氧化钛无关, 且与金纳米颗粒的特征 LSPR 共振峰的位置比较接近。 $\text{TiO}_2@Ag$  核壳结构的单粒子暗场散射光谱出现 530、700nm 两个散射峰, 分别对应于各向异性粒子的短轴和长轴等离激元振动。以上两种粒子的测试结果与理论设计的结果并不相符, 均没有出现 Fano 线型。

第四章提出了一种新型的暗场探针及其制备方法。暗场探针是纳米间隙耦合增强表面等离子体共振扫描显微镜-针尖增强暗场显微镜的关键部件。针尖增强暗场显微镜是基于暗场探针尖端纳米颗粒与基底金膜之间的强耦合作用, 通过采集探针尖端纳米粒子的远场背散射光的共振波长及光强度, 作为探针与基底间距离的反馈模式: 通过计算机控制三维驱动系统, 探针与样品的距离采用波长、光强反馈模式。距离表面 Z 方向的控制精度(距离分辨率)大致分为两个区域: 强耦合区 1~0.3nm, Z 的控制精度可以达到埃米级; 10~1 纳米的经典耦合区, 通过选取高敏感性粒子, 可达到~1 nm 的分辨率。针尖增强暗场显微镜独特的距离控制模式, 使得其可应用在溶液体系中, 可以成为研究表界面双电层结构的重要工具; 除此之外, 基于纳米颗粒与基底的近场耦合距离和环境敏感性原理, 也可以对基底进行纳米尺度成像和成分分析。

关键词：表面等离子激元；耦合；核壳结构；距离传感器；暗场；探针；针尖增强暗场显微镜

厦门大学博硕士学位论文摘要库

## Abstract

Surface plasmons are highly versatile electromagnetic modes that occur at optical wavelengths at the surface of metallic structures, due to the interaction between incident photons and the conduction electrons within the metal. This electromagnetic field is highly localized at the nanoparticle surface, which is strongly enhanced, and decays rapidly away from the surface/dielectric interface into the dielectric background. Lights from plasmon resonant nanoparticles can break through the diffraction limit, and be manipulate in unique ways. Theoretical analysis and experiments indicate that interaction energy of two nearby oscillators redistributes in the interjunction region under the coupling effect, which is strongly depended on the spacing distance ( $d$ ). This interaction energy is strong, so the interjunction region is nicknamed “hot spots”. Couplings is divided into three categories, including the coupling between two particles (LSP-LSP), the coupling of a nanoparticle to a metallic film(LSP-SPP), and coupling of a nanoarray to a metallic film(LSP- LSP-SPP). While LSP-SPP sensor can detect changes of spacing distance of NP-film coupling system, it is unique for its localized sensing capabilities. The sensing resolution depends on the coupling of LSP-SPP sensor and Figure of merit (FOM) of the nanoparticle. Therefore, optimize sensing resolution can be achieved by choosing proper nanostructure.

Metallic shell structures exhibit properties different from their homogeneous counterparts. Nanoshells possess two tunable resonances arising from the hybridization of the plasmons on the inner surface of the shell with the plasmons on the outer shell surface and can be tuned by varying the relative size of the inner and outer radius of the metallic shell layer. Thus, the two plasmon resonances of a nanoshell are denoted as “bonding” and “antibonding” plasmons, in direct analogy with molecular orbital theory. Besides, a theoretical model shows that FOM of Nanoshells may be enhanced, comparing with their homogeneous counterparts.

In chapter 2, we report the design and demonstration of Au nanoshell based spindle-shaped  $M_xO_y@SiO_2@Au$  ( $M=Ti, Fe$ ) nanomaterials, consisting of a semiconductor

nanoparticle core surrounded by a silica spacer layer and then an outer thin Au nanoshell. The shape-controlling mechanism and optical properties were also investigated. Changing the inter-core geometry of the nanomatryushkas not only modify the corresponding structure of the nanomatryushkas, but can also tune its optical properties. The results showed that morphology of  $\text{TiO}_2$  nanocore has been varied by changing the monomer structure of peroxy titanate acid (PTA) and experimental parameters, such as hydrothermal reaction temperature, PTA concentration, and *et al.* Geometry of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanocore can be tuned by optimizing  $\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-FeCl}_3$  mole ratio, higher mole ratio would result in a larger aspect ratio of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . The  $\text{M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M}=\text{Ti, Fe}$ ) nanocore was coated with silica following a modified Stöber method. The fabrication of Nanoshell involves seeded metallization of spindle-shaped  $\text{M}_x\text{O}_y@\text{SiO}_2$  ( $\text{M}=\text{Ti, Fe}$ ) nanoparticle cores. Small Au nanoparticles ( $\sim 2$  nm in diameter) are immobilized onto the surface of (3-aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS) functionalized cores at a nominal coverage of  $\sim 30\%$ . The immobilized Au colloids act as nucleation sites for electroless Au plating onto the surface of core particles by using CO reduction method, leading to the gradual formation of a coarse and thick Au shell layer. The amount of  $\text{HAuCl}_4$  added determines the final thickness of the goldshell, which is no less than 20 nm. An expected Fano line-shape in the absorption spectra can not be detected, because of its thicker Au layer. Therefore, a novel and efficient procedure must be developed for synthesis of nanoshell with ultrathin Au/Ag layer.

In chapter 3, the metallic Au(/Ag)-ultrathin layer with thickness of 1~2 nm was successfully functionalized on the spindle-shaped  $\text{TiO}_2$  surface for the fabrication of the core-shell structure ( $\text{TiO}_2@\text{M}$  ( $\text{M}=\text{Au, Ag}$ )), by using polar macromolecules as connector between  $\text{TiO}_2$  surface and metal ions. The  $\text{TiO}_2@\text{M}$  core-shell structural characteristics, and optical properties of the resultant functional spindle-shaped  $\text{TiO}_2$  were systematically investigated using SEM, HR-TEM, uv-vis-NIR spectroscopy, and scattering spectra. Polar macromolecules containing positively or negatively charged sites that can electrostatically bind to metal ion of opposite charge from a concentrated metal ions confined to the  $\text{TiO}_2$  surfaces. Uniform and ultrathin metallic layer formed by the



borohydrate reduction of the corresponding metal ions in water/ macromolecules solution. For example, poly-L-histidine was chosen for Au shell deposition, and sodium polyacrylate for Ag nanoshell deposition. HR-TEM and EDX results demonstrates a core-shell structure with ultrathin metallic shell. We investigated the optical property of as-prepared  $\text{TiO}_2@M$  ( $M=\text{Au,Ag}$ ) nanoshells. There are no absorption peaks in visible range, which may be hidden by strongly absorption of  $\text{TiO}_2$  core. Two extinction peaks at 530, 700nm were observed in scattering spectra, corresponding to transverse plasmon mode and longitudinal plasmon mode of  $\text{TiO}_2@Ag$  nanoshell.

In chapter 4, we reported a novel fabrication of dark-field nanotip, which is the major component of a nano-gap coupling enhanced surface plasmon resonance scanning microscopy, also be named as Tip Enhanced Dark Field Microscopy. The coupling between tip-Au film can result in largely red-shift resonance and strongly enhanced intensity. Therefore, LSPR of nanoparticle on the dark-field nanotip is distance sensitive. The control precision of distance is divided into two regimes, including a strong coupling regime(1~0.3nm) and original coupling regime(10~1nm). In the strong coupling regime, an angstrom distance resolution can be achieved. In original coupling regime, optimized nanoparticle on the dark-field nanotip would also lead to a nanoscale distance resolution. By measuring the LSPR feedback for distance control, the developed tip enhanced dark-field microscopy was utilized to investigate the surface and interfacial properties such as the electric double-layer structure, adsorption and desorption, and applied for nano-imaging and composition analysis.

**Keywords:** Surface plasmon resonance; Coupling; Core-shell nanostructure; Distance sensor; Dark-field; Tip; Tip enhanced dark field microscopy.

摘 要.....	I
Abstract .....	IV
第 1 章绪 论.....	1
1.1 局域表面等离子激元共振(Localized surface plasmon Resonance, LSPR)机理	1
1.1.1 表面等离子激元定义 .....	1
1.1.2 金属中自由电子共谐振荡模型-Drude 模型.....	2
1.1.3 Mie 理论.....	4
1.1.4 Gans 理论.....	6
1.1.5 介电影响理论 .....	7
1.2 局域表面等离子激元性质 .....	8
1.2.1 介电敏感性.....	8
1.2.2 等离子激元法诺共振 .....	10
1.2.3 等离子激元耦合与等离子激元尺.....	16
1.3 局域等离子激元应用 .....	32
1.3.1 局域等离子激元传感器 .....	32
1.3.2 表面增强光谱 .....	33
1.3.3 等离子激元尺.....	34
1.4 本文的选题及设计思路 .....	36
第 2 章 $M_xO_y@SiO_2@Au$ ( $M=Ti, Fe$ ) 多壳层结构的合成及光学性质 .....	38
2.1 引言 .....	38
2.2 实验部分 .....	39
2.2.1 实验仪器及材料 .....	39
2.2.2 锐钛矿型梭形 $TiO_2$ 的制备 .....	40
2.2.3 梭形 $Fe_2O_3$ 的制备 .....	40
2.2.4 梭形氧化物表面 $SiO_2$ 壳层的包覆.....	40
2.2.5 $M_xO_y@SiO_2$ 结构表面金壳层的包覆 .....	41
2.3 结果与讨论 .....	42
2.3.1 梭形 $TiO_2$ 的生成机理及形状控制.....	42
2.3.2 $TiO_2@SiO_2@Au$ 多壳层结构的光学性质.....	49
2.3.3 梭形 $Fe_2O_3$ 的生成机理及形状控制.....	49
2.3.4 $Fe_2O_3@SiO_2@Au$ 多壳层结构的光学性质 .....	51

2.4 本章小结 .....	52
第 3 章 $\text{TiO}_2@M(M=\text{Au,Ag})$ 超薄壳层结构的合成及光学性质 .....	54
3.1 引言 .....	54
3.2 实验部分 .....	55
3.2.1 实验材料 .....	55
3.2.2 梭形 $\text{TiO}_2$ 表面金壳层的包覆 .....	55
3.2.3 梭形 $\text{TiO}_2$ 表面银壳层的包覆 .....	56
3.3 结果与讨论 .....	56
3.3.1 梭形 $\text{TiO}_2@Au$ 超薄壳层结构的合成 .....	56
3.3.2 梭形 $\text{TiO}_2@Au$ 超薄壳层结构的光学性质 .....	58
3.3.3 梭形 $\text{TiO}_2@Ag$ 超薄壳层结构的合成与表征 .....	59
3.3.4 梭形 $\text{TiO}_2@Ag$ 超薄壳层结构的光学性质 .....	64
3.4 本章小结 .....	65
第 4 章 基于等离子激元耦合的针尖增强暗场显微镜的设计 .....	67
4.1 引言 .....	67
4.2 实验部分 .....	76
4.2.1 实验仪器及材料 .....	76
4.2.2 暗场探针的制备 .....	77
4.3 针尖增强暗场显微镜的设计 .....	83
4.3.1 仪器原理 .....	83
4.3.2 仪器设计 .....	84
4.4 本章小结 .....	87
参考文献 .....	89
致 谢 .....	103
博士生期间发表的学术论文、专著 .....	105
博士后期间发表的学术论文、专著 .....	107
个人简历 .....	108
联系地址 .....	109

# 第1章 绪 论

## 1.1 局域表面等离子激元共振 (Localized surface plasmon Resonance, LSPR)机理

### 1.1.1 表面等离子激元定义

早在一百年前,人们就认识到贵金属(合金)纳米颗粒在可见光区表现出很强的宽带光吸收特征。金属电子理论认为,金属内部的自由电子可以用自由电子气体模型来描述,即电子与原子核之间的作用可以完全忽略,而自由电子本身被视为无相互作用的理想气体,被称为自由电子气。这种自由电子气与等离子态非常类似,所以也被称为金属“等离激元”。等离激元为一种亚稳态,其存在状态极易被破坏。在外界电磁场的激发下,金属内部的自由电子气会发生集体的震荡,产生所谓的表面等离激元(localized surface plasmons, SPS)。当激发光的频率与等离激元的震荡频率相同时发生共振,共振状态下电磁场的能量被有效地转变为表面等离激元的集体振动能,产生表面等离激元共振(Surface plasmon Resonance, SPR),表现出一系列新奇的光学性质,如对光的选择性吸收、散射、局域电场增强、电磁波的亚波长束缚等。按照等离子波的传播方式,金属表面等离激元共振被分为两大类:在金属纳米薄膜与介质的界面上激发的表面等离激元可以沿着薄膜远程传播,称为传导的表面等离激元(propagation surface plasmon polariton, SPP)<sup>[1]</sup>;金属纳米颗粒中自由电子振荡受到结构尺寸的限制,称为局域的表面等离激元(Localized surface plasmon, LSP)<sup>[2, 3]</sup>。

SPP 的产生无法采用平面光波直接激发<sup>[4]</sup>,需要引入一些特殊的结构来满足波矢匹配条件以激发 SPP,常用的方式有以下几种:如(1)棱镜耦合(Figure 1-2),也称衰减全反射(Attenuated Total Reflection, ATR),有 Kretschmann 结构<sup>[5]</sup>和 Otto 结构<sup>[6]</sup>两种形式;(2)光栅耦合<sup>[7, 8]</sup>;(3)近场激发<sup>[9]</sup>等。SPP 会沿着金属表面进行 X-Y 方向的传播,传播距离可以达到数百微米,但在 Z 轴方向上的传播程指数衰减<sup>[10]</sup>。自 1990 年,瑞典 Biacore AB 公司开发出世界上第一台商品化 SPR 生物传感器 Biacore<sup>TM</sup>以后,SPR 生物传感器的研究全面展开并不断深入,其应用范围不断扩大,成为生命科学和制药研究上的标准工具,

可非常灵敏地对微量甚至单分子样品进行定性、定量分析<sup>[11-13]</sup>。

与 SPP 不同, LSPR 通常由贵金属的非连续结构如纳米颗粒所激发得到的, 等离子波不在表面传播, 而是局域在贵金属结构表面几十纳米的范围之内, 具有更加局域化的电磁场分布。除此之外, LSPR 消光峰位取决于该材料的微观结构特性: 如组成、尺寸、形貌、及所处的介电环境。基于 LSPR 的结构敏感特征, 通过对其组成、尺寸、形貌的调控, 实现对材料光学性质的设计。基于 LSPR 的环境敏感性, 可实现 LSPR 在化学传感器和生物传感器的应用。尽管 SPP 与 LSPR 均可以作为传感器, 起到物质分辨的作用, 但是有研究表明, LSPR 作为传感器比 SPP 的敏感性高出 15%左右<sup>[14]</sup>。

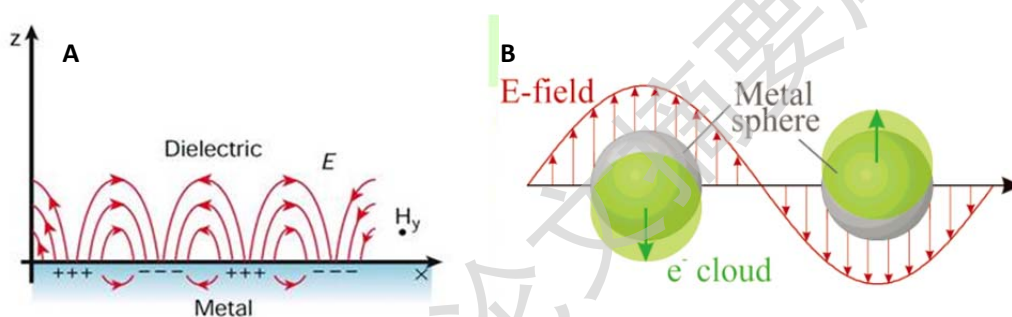


Figure 1-1 Illustrations of (A) propagating surface plasmon polariton (SPP); (B) Localized surface plasmon (LSP).

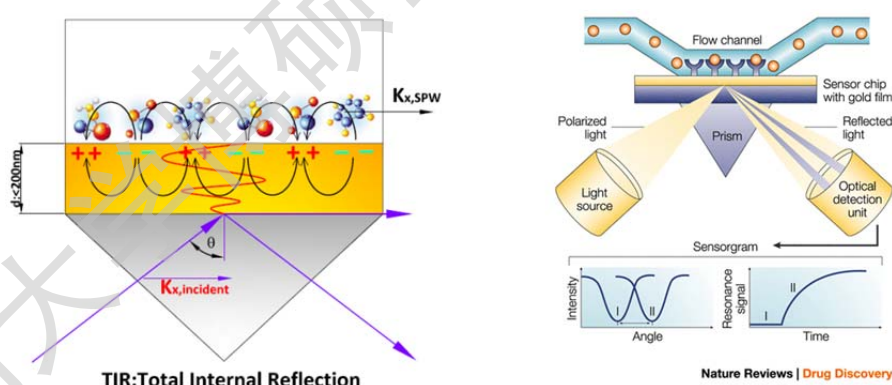
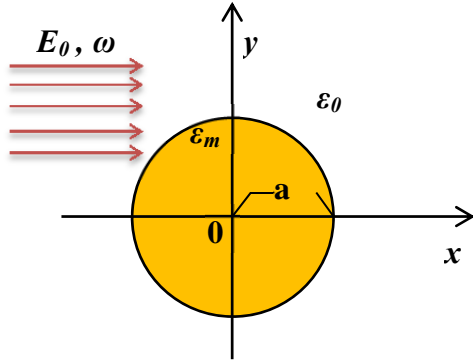


Figure 1-2 Scheme for SPR testing

### 1.1.2 金属中自由电子共谐振荡模型-Drude 模型

为了解释金属纳米结构中表面等离激元产生的物理机理, 我们有必要理解金属中自由电子的共谐振荡模型 (Drude 模型)。处于静电场中的金属纳米粒子, 自由电子的运动可采用如下方程进行描述:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} = -eE_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{式 1-1})$$



- $E_0$  : 外电场的振幅;
- $\omega$ : 外电场的圆频率;
- $\epsilon_0$ : 环境介电常数;
- $\epsilon_m$ : 粒子介电常数;
- $a$ : 粒子半径;
- $x$ : 电子在纳米粒子中的位置;
- $\gamma$ : 电子运动的阻尼常数

Figure 1-3 Schematic of plasmonic particle in electrostatic field

电子共谐振振荡运动可有以下方程描述:

$$x(\omega, t) = x_0(\omega, t) e^{-i\omega t} \quad (\text{式 1-2})$$

合并(1-1)与(1-2)两式:

$$x_0(\omega) = \frac{eE_0}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (\text{式 1-3})$$

由此, 电子在外电场作用下的诱导偶极矩可表达为:

$$P = N \times (-ex_0) = \frac{-Ne^2 E_0}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (\text{式 1-4})$$

其中  $N$  为单位体积中的电子个数, 同时, 诱导偶极矩又是介电常数的函数, 即:

$$P = \epsilon_0(\epsilon(\omega) - 1)E_0 \quad (\text{式 1-5})$$

式(1-4)=式(1-5)得到 Drude 方程:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_r + i\epsilon_i = 1 - \frac{Ne^2}{m\epsilon_0(\omega^2 + \omega\gamma i)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad \text{-Drude 方程} \quad (\text{式 1-6})$$

其中  $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m\epsilon_0}}$  被称为电子等离子激元频率, 对于特定的材料及环境介电系数而言,  $\omega_p$  为一个常数。

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}; \quad (\text{式 1-7})$$

$$\epsilon_i = 1 - \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (\text{式 1-8})$$

假设  $\gamma \ll \omega$ , 可得到  $\varepsilon_r \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ 。因此, 当  $\omega < \omega_p$  时, 材料的介电常数实部  $\varepsilon_r$  为负数。

### 1.1.3 Mie 理论

1908 年, 德国科学家 Gustav Mie<sup>[15]</sup> 通过求解 Maxwell 方程组得到各向同性球状粒子对光散射和吸收的解析解, 为我们认识贵金属微纳米材料的特殊光学性质奠定了基础。对于直径  $d \ll \lambda$  球形纳米颗粒, 由 Mie 理论得到的结果与实际采集的光谱结果很接近, 求解的散射截面、消光截面、吸收截面为<sup>[16]</sup>:

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (Re(a_L + b_L))$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca}$$

其中:  $k$  入射光波矢量;  $L$ -代表偶极振动的整数; 当  $d \ll \lambda$ ,  $a_L$  与  $b_L$ :

$$a_1 \approx -\frac{i2x^3 m^2 - 1}{3 m^2 + 2}; \quad b_1 \approx 0; \quad a_L (L > 1) = 0 = b_L (L > 1)$$

其中:  $m$  为金属纳米颗粒的折射率与环境折射率的比值  $m = \tilde{n}/n_m$ 。由于金属本身的性质, 其介电常数为一个复数  $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_R + i\varepsilon_I$ , 因此折射率也同样为一个复数  $\tilde{n} = n_R + in_I$ 。根据介电常数与折射率的关系  $\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}^2$ , 得到:

$$\varepsilon_R = n_R^2 - n_I^2$$

$$\varepsilon_I = 2n_R n_I$$

另外, 介质的介电常数为  $\varepsilon_m = n_m^2$ ;

综合以上结果, 精简得到散射截面

$$\sigma_{ext} = \frac{18\pi\varepsilon_m^{3/2}V}{\lambda} \frac{\varepsilon_2(\lambda)}{[\varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\lambda)^2} \quad (\text{式 1-9})$$

$$\sigma_{sca} = \frac{32\pi^4\varepsilon_m^2V^2}{\lambda^4} \frac{[\varepsilon_1(\lambda) - \varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\lambda)^2}{[\varepsilon_1(\lambda) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\lambda)^2} \quad (\text{式 1-10})$$

尽管以上关于消光截面及散射截面的推导过程, 基于  $d \ll \lambda$  的近似条件, 但是有文献证明, 这一关系对粒径略大的纳米颗粒也成立<sup>[17]</sup>。Mie<sup>[18, 19]</sup> 对于消光光谱的解析解可表示为:

$$E(\lambda) = \frac{24\pi N_A \alpha^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda \ln(10)} \left[ \frac{\varepsilon_i}{(\varepsilon_r + \chi \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^2} \right] \quad (\text{式 1-11})$$

其中  $E(\lambda)$ : 消光量, 即吸收和散射的总和;  $N_A$ : 纳米颗粒的局部密度;  $\chi$ : 纳米颗粒的形状参数, 与粒子的纵横比有关。球形纳米颗粒的  $\chi=2$ , 这个值会随纵横比的增加而增加, 如: 当纵横比为 5: 1 时,  $\chi=17$ 。

基于式 1-9、式 1-10 及式 1-11 的结果可知, 对于球形纳米颗粒, 当  $\varepsilon_1(\lambda) = -2\varepsilon_m$  时, 消光截面以及散射截面会出现最大值, 此时的消光光谱、散射光谱、以及吸收光谱均会出现最大值。Drude 模型指出, 与环境介质的介电系数不同, 金属的介电系数并不是一个常数, 而是受入射光谱的影响。Johnson 和 Christy<sup>[20]</sup> 研究的到了银、金纳米颗粒的介电系数与入射光波长的关系 (Figure1-4), 银、金纳米颗粒的介电系数实部为负值, 虚部为正值。以分散在水介质中的金纳米颗粒为例, 水的介电常数  $\varepsilon_m \approx 1.7$ , 消光峰满足  $\varepsilon_1(\lambda) = -2\varepsilon_m$ 。从 Figure1-4(a)的结果可知,  $\varepsilon_1(\lambda) \approx -3.4$  时, 对应的波长  $\lambda \approx 520\text{nm}$ 。与实际测得的金纳米粒子的光谱结果吻合 Figure1-4(c)。介电系数的实部代表了粒子的共振性质, 实部越大共振峰的位置对应的波长越长; 介电系数的虚部代表了粒子的等离激元的震荡损耗(damping), 虚部数值越大消光峰的半峰宽越宽。

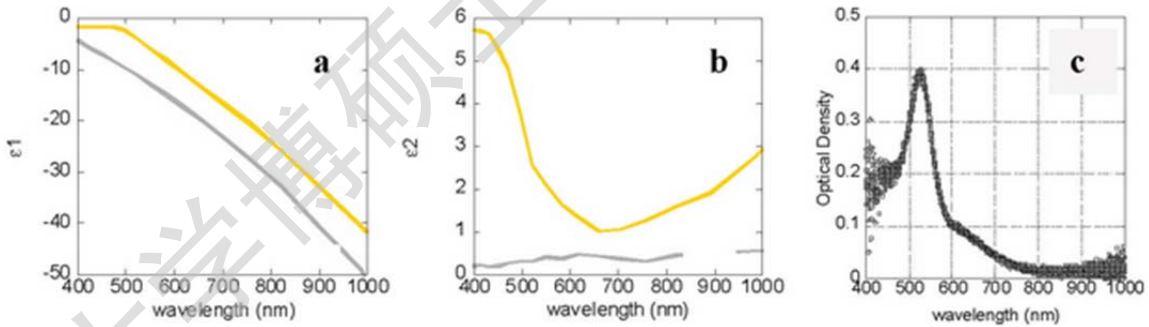


Figure 1-4. (a) Real and (b) imaginary parts of the complex dielectric functions of silver (lower curves) and gold (upper curves). (c) Absorption spectrum of gold colloid solution.

由以上的分析结果可知, 能够在可见光区产生 LSPR 的粒子需要满足:  $\varepsilon_r(\lambda) = -2\varepsilon_m$  即介电系数的实部为负数。根据 Drude 模型对金属介电系数的求解结果, 当激发光在可见~红外波段时,  $\gamma \ll \omega$ , 式 1-7 可简化为  $\varepsilon_r = 1 - \omega_p^2/\omega^2$ 。  $\varepsilon_r = -2\varepsilon_m = 1 - \omega_p^2/\omega^2 < 0$ , 即  $\omega_p = \sqrt{Ne^2/m\varepsilon_0} > 2\pi C/\lambda$ 。因此, 为单位体积中的电子个数  $N > 4m\varepsilon_0\pi^2 C^2/\lambda^2 e^2$ , Rubinstein<sup>[21]</sup>等的研究指出, 在可



Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.