

金纳米粒子的非线性共振散射及光强度函数研究

蒋治良* 冯忠伟 刘庆业 蒋毅民 梁 宏

(广西师范大学新技术新材料研究所, 桂林 541004)

液相金纳米粒子在 320nm、470nm、580nm、720nm 处产生四个共振散射峰。它是一种非线性光学介质, 当入射光的频率 ν 不同时可获得金纳米粒子的 2ν 倍频、 $\nu/2$ 分频、 $\nu/3$ 分频、 $2\nu/3$ 分频、 $3\nu/2$ 分频散射峰。探讨了影响液相金纳米粒子散射光信号强度 $I(\lambda)$ 的主要因素即散射光能量分布、粒径 d 、 $\Delta\lambda(\lambda_{\text{em}} - \lambda_{\text{ex}})$ 和散射光辐射度 R_{e} 。给出了共振散射光强度与 $\Delta\lambda$ 之间的高斯分布函数。建立了一个合理的金纳米粒子的共振散射光强度函数。

关键词: 金纳米粒子 共振散射 非线性 散射光强度函数
分类号: O614.123

0 引言

非线性是化学、物理、纳米材料、生命科学和数学等多学科中的研究热点之一。纳米粒子具有量子尺寸效应、表面效应等特性, 在化学、物理和生命科学等领域展示了广阔的前景, 而倍受人们青睐^[1,2]。近来报导有采用微波高压液相和二步光化学合成等技术制备了黄色银、蓝色银、绿色银纳米粒子等, 并研究了它们的共振散射光谱特性^[2-9]。从液相纳米粒子的波粒二象性观点出发, 推论且验证了液相金纳米粒子的最强共振散射波长与其粒径无关^[10]。根据纳米粒子和超分子界面能带理论以及液相纳米粒子的分频、和频、差频原理解释了液相纳米粒子、超分子和细胞的非线性散射现象; 提出了一个合理的 $(\text{Ag})_{\text{core}} \cdot (\text{Ag}^+)_{\text{shell}}$ 和 $(\text{AgCl})_{\text{core}} \cdot (\text{Ag}^+)_{\text{shell}}$ 超分子光化学反应机理^[3,5]。从光与液相银纳米粒子相互作用的运动方程出发, 根据傅氏变换理论, 解释了液相银纳米粒子的非线性分频和倍频散射实验现象; 采用修饰变换法和密度矩阵法研究了液相银原子团簇的主共振散射峰与 $1/2$ 分频散射峰之间峰宽和峰高的关系^[7-11]。但金纳米粒子的共振散射光强度函数, 以及 $\Delta\lambda$ 对液相金纳米粒子共振散射光谱的影响均未见报道。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

RF-540 型荧光分光光度计 (日本岛津); U-3400 型紫外可见分光光度计 (日本日立); H-600 型透射电镜 (TEM) (日本电子株式会社)。格兰仕微波炉 (中国顺德, 800W, 2450MHz)。

1.2 实验方法

量取 1.0mL $228\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \text{Au}^{3+}$ 溶液于 80mL 微波反应罐中, 加入一定量的 0.3mL 1.0%

收稿日期: 2000-10-27。收修改稿日期: 2001-01-03。

广西自然科学基金资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 蒋治良, 男, 35 岁, 教授; 研究方向: 分子光谱和纳米材料。

柠檬酸钠溶液,补充蒸馏水至 10mL,扭紧罐盖,混匀。置于微波炉中(采用 480W)辐照 4min,取出冷却,测量其散射光谱和粒径 d 。然后置于荧光分光光度计上,在 $\lambda_{ex} - \lambda_{em}(\lambda) = \text{常数}$ 条件下同步扫描,绘制(同步)共振散射光谱(RSS);在 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 2$ 或 $\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 1/2$ 条件下测量散射光强度 I ,可得倍频或分频非线性共振散射光谱。

2 结果与讨论

2.1 金纳米粒子的散射光谱

微波加热、加压具有均匀快速等特点而倍受人们注重^[12,13]。我们采用微波高压液相合成法制得了均匀的液相金纳米粒子(图 1, $d = 9\text{nm}$),且具有快速之特点。液相金纳米粒子呈红色,在 525nm 处有一个吸收峰。图 2 为 Au 纳米粒子的共振散射光谱,其最强共振散射峰为 580nm。当激发波长 $\lambda_{ex} = 580\text{nm}$ 时,在 580nm 处产生一很强的散射峰,而在该峰的左(290nm, 即 $\lambda_m - \lambda_m/2$)右(870nm, 即 $\lambda_m + \lambda_m/2$)各产生一个较弱的散射峰,290nm 峰为其二倍频散射峰^[15], 870nm 峰为其 2/3 分频散射峰(图 3)。当 $\lambda_{ex} = 290\text{nm}$ (即为金粒子最强共振散射波长 580nm 一半)在 290nm、 $2 \times 290\text{nm}$ 、 $3 \times 290\text{nm}$ 处分别产生一个(主)共振、1/2 分频、1/3 分频散射峰。这些非线性散射峰的产生可用光与液相纳米粒子相互作用的傅氏变换理论,以及液相团簇的分频、和频、差频原理来解释。

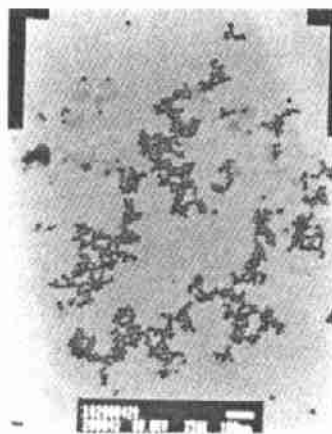


图 1 金纳米粒子的透射电镜图
Fig. 1 TEM of Au nanoparticles
22.8 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ Au-0.03% sodium citrate

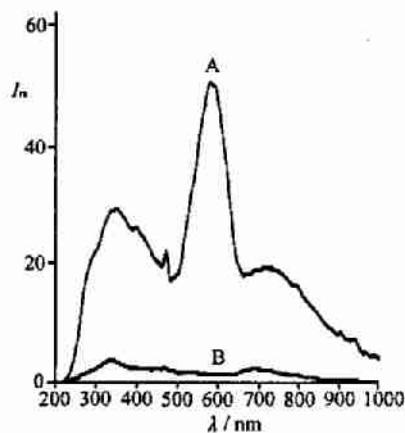


图 2 金纳米粒子的共振散射光谱

Fig. 2 RSS of Au nanoparticles

A: 22.8 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ Au-0.03% sodium citrate,

B: 0.03% sodium citrate.

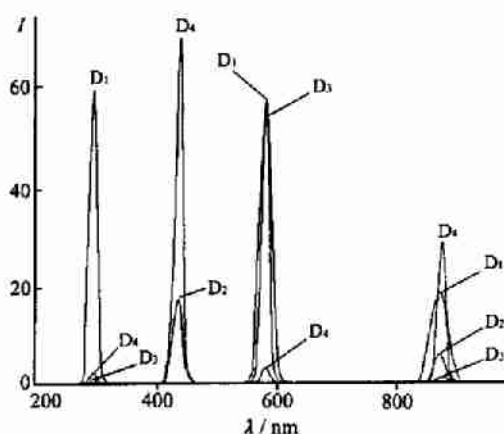


图 3 金纳米粒子的散射光谱

Fig. 3 Scattering spectrum of Au nanoparticles

D1: $\lambda_{ex} = 290\text{nm}$, low sensitivity, ordinate scale "5"

D2: $\lambda_{ex} = 435\text{nm}$, low sensitivity, ordinate scale "3"

D3: $\lambda_{ex} = 580\text{nm}$, low sensitivity, ordinate scale "3"

D4: $\lambda_{ex} = 870\text{nm}$, low sensitivity, ordinate scale "5"

2.2 $\Delta\lambda$ 对同步共振散射光谱的影响

共振的产生是由于激励光的幅值与 ε 同量级 (ε 为液相纳米粒子布郎运动非线性方程中正的小参数。小参数 ε 出现于方程中标志着系统的某些因素, 如非线性因素, 与其它因素相比是小的。用小参数的某种形式把这些小的因素表示于运动微分方程中。这种做法一方面反映了实际情况; 另一方面, 由于实际上小参数为零所对应的系统求解往往比较容易, 使得利用它为原系统求近似解成为可能)^[14]。因而在 $\Delta\lambda$ 不等于零时, 激励光与金纳米粒子相互作用体系仍然产生共振(或者说不同波长的激励光与金纳米粒子相互作用均有可能产生共振, 只是由于体系存在吸收而在不同波长处的共振散射光的强弱不同而已)。当 $\Delta\lambda = 0$ ($= \lambda_{ex} - \lambda_{em} = \lambda_{ex} - \lambda$) 时的同步共振散射光谱即为文献^[15-18]报道的共振散射光谱。当 $\Delta\lambda$ 较小时 ($-20\text{nm} \sim 20\text{nm}$) 的共振散射光谱如图 4, 随着 $\Delta\lambda$ 绝对值增大同步散射光强度减小, 其同步共振散射光强度 $I_{580\text{nm}}$ 与 $\Delta\lambda$ 的关系呈高斯分布。将 $I_{580\text{nm}}$ 和 $\Delta\lambda$ 数据代入高斯函数得以下函数关系式:

$$I_{580\text{nm}} = 0.452 + \{1.45 \times 10^4 / [4.86 \times (\pi/2)^{1/2}]\} \times \exp\{-2 \times [(\Delta\lambda + 2.13) / 4.86]^2\}$$

当 $\Delta\lambda$ 较大时可获得谱图简单的呈高斯分布的倍频和分频非线性共振散射峰。

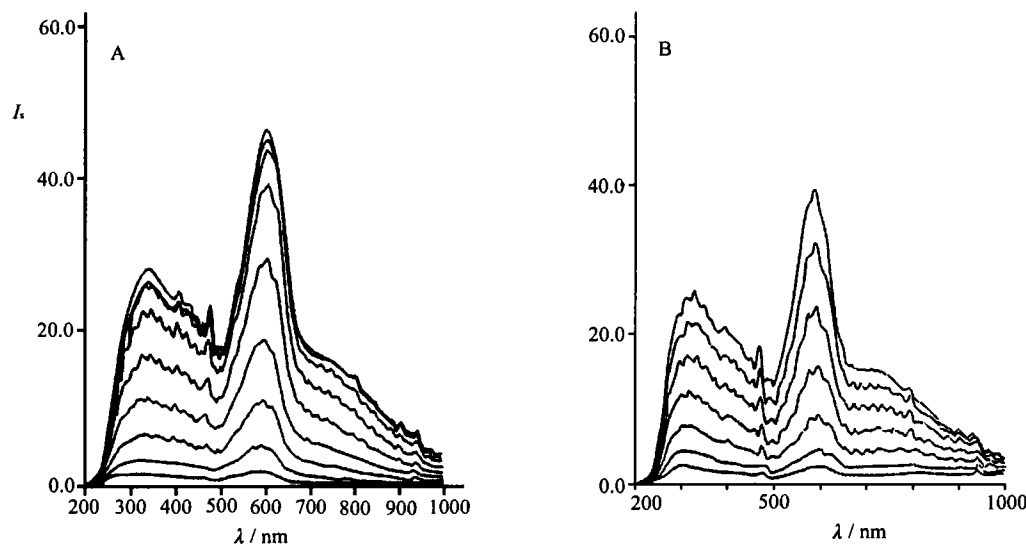


图 4 $\Delta\lambda$ 对共振散射光谱的影响

Fig. 4 Effect of $\Delta\lambda$ on the RSS

A: $\Delta\lambda < 0$; B: $\Delta\lambda > 0$

2.3 金纳米粒子共振散射光强度函数数模的构建

据报道^[15-17], 离子缔合物体系的散射光强度与离子缔合物浓度、散射光能量分布、强度分布比率等因素有关。实验结果表明, 影响金纳米粒子散射光信号强度 $I(\lambda)$ 的主要因素有散射光能量分布、粒径 d ^[4]、 $\Delta\lambda$ 和散射光辐射度。假设波长为 λ_{ex} 的入射光通过液相金纳米粒子(或超分子), 其散射光强度分布图(即荧光分析仪的发射光谱)为 $EM(\lambda)$, 那么在某一波长 λ 所记录的散射光信号强度 $I(\lambda)$ 与散射光在该波长 λ 的强度分布, 金纳米粒子粒径 d , $\Delta\lambda$, 以及金纳米粒子在波长 λ_{ex} 激发时所产生的散射光辐射度 $R_{\lambda_{ex}}$ 有关^[14, 15], 其关系表示如下:

$$I(\lambda) = kR_{\lambda_{ex}}EM(\lambda)f(d)f(\Delta\lambda) \quad (1)$$

式中 k 为比例常数, λ 和 λ_{ex} 分别相应于发射单色器和激发单色器的实际波长位置。假设液相

金纳米粒子符合朗伯比尔定律, 散射光辐射度 $R_{\lambda_{ex}}$ 可以表示为:

$$R_{\lambda_{ex}} = k' b Y_L(\lambda_{ex}) I_0(\lambda_{ex}) \varepsilon(\lambda_{ex}) c \quad (2)$$

式中 $Y_L(\lambda_{ex})$ 为金纳米粒子在激发波长 λ_{ex} 处的散射光效率, $I_0(\lambda_{ex})$ 为波长 λ_{ex} 的激发光强度, $\varepsilon(\lambda_{ex})$ 为金纳米粒子对波长为 λ_{ex} 的激发光的摩尔吸光系数, c 为金纳米粒子的浓度, b 液相金纳米粒子的厚度, k' 为实验系数。对于特定的液相金纳米粒子体系, Y_L 、 I_0 、 ε 三者的大小取决于激发光的波长 λ_{ex} , 三者的乘积关系到激发光对该液相金纳米粒子体系的激发功能, 因而与散射光的激发光谱 $E_x(\lambda_{ex})$ 成正比。

$$E_x(\lambda_{ex}) = k'' Y_L(\lambda_{ex}) I_0(\lambda_{ex}) \varepsilon(\lambda_{ex}) \quad (3)$$

k'' 为比例系数。将方程式(1)、(2)和(3)联立, 即得到共振散射光信号强度 I_s 与散射波长 λ 及激发波 λ_{ex} 的函数关系,

$$I_s(\lambda, \lambda_{ex}) = K c b E_M(\lambda) E_x(\lambda_{ex}) f(d) f(\Delta\lambda) \quad (4)$$

式中 $K = k \cdot k' / k''$ 。同步共振光谱技术的条件是激发波长 λ_{ex} 与发射波长 λ 两者之差值在同时扫描过程中保持固定, 即 $\Delta\lambda = \text{常数}$, 因而方程式(4)可变换为

$$I_s(\lambda, \lambda_{ex}) = K c b E_x(\lambda_{ex}) E_M(\lambda_{ex} + \Delta\lambda) f(d) f(\Delta\lambda) = K b f(d) c E_x(\lambda - \Delta\lambda) E_M(\lambda) f(\Delta\lambda) \quad (5)$$

(5) 式表明, 在其它条件一定时, (同步)共振散射光信号强度与金纳米粒子浓度 c 成正比。当 $\Delta\lambda = 0$ 时, 即为共振散射光谱分析的定量关系式,

$$I_s = k b c f(d) E_x(\lambda) E_M(\lambda) f(\Delta\lambda) = k b c f(d) E_x(\lambda_{ex}) E_M(\lambda_{ex}) f(\Delta\lambda) \quad (6)$$

当 $\lambda_{ex} = 2\lambda$ 、 $\lambda_{ex} = \frac{1}{2}\lambda$ 时所得 $I_s \sim \lambda$ 关系曲线分别为(二)倍频(共振)散射光谱(反二级散射光谱)、 $(\frac{1}{2})$ 分频(共振)散射光谱(二级散射光谱),

$$I_{2s} = k b f(d) c E_x(\lambda_{ex}) E_M(\lambda_{ex}/2) f(\Delta\lambda) = k b f(d) c E_x(2\lambda) E_M(\lambda) f(\Delta\lambda) \quad (7)$$

$$I_{\lambda/2} = k b f(d) c E_x(\lambda_{ex}) E_M(2\lambda_{ex}) f(\Delta\lambda) = k b f(d) c E_x(\lambda/2) E_M(\lambda) f(\Delta\lambda) \quad (8)$$

(7) 式和(8)式表明, 在一定条件下, 倍频散射光强度和分频散射光强度均与金纳米粒子(或超分子)浓度 c 成正比。

实验结果表明, 金纳米粒子浓度 $c(\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$ 分别与同步共振散射光强度、倍频散射光强度和分频散射光强度成正比。表 1 给出了 $\Delta\lambda = 0$ 的共振散射光强度与金纳米粒子浓度的关系。这与理论分析一致。根据(5)~(8), 可采用共振散射光谱法测定金纳米粒子浓度及研究金纳米粒子与其他分子的相互作用。由(5)~(8)式知, 该同步共振散射光强度函数不仅适用于线性共振散射而且适用于非线性共振散射。

表 1 同步($\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{ex} = 0$)共振散射光强度与金纳米粒子浓度的关系

Table 1 Relationship between I_s and the Concentration of Au Nanoparticles

$\lambda_{em} = \lambda_{ex} / \text{nm}$	linear range / ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	regress equation	linear relative coefficient
320	4.0 ~ 60	$I_m = 1.78c + 2.50$	0.993
470	5.5 ~ 60	$I_m = 0.89c + 2.71$	0.990
580	2.0 ~ 46	$I_m = 2.53c + 2.19$	0.994
720	7.0 ~ 70	$I_m = 1.45c + 2.91$	0.990

3 结束语

关于液相纳米粒子或胶体的散射光强度函数, 最早有 Rayleigh 散射公式, 它仅适用于线性

散射(即散射光频率与入射光频率相等)、球形、体系无光吸收且粒径 d 与波长 λ 之比(d/λ)小于20。Mie 散射公式适用于大粒径、有吸收体系的线性散射,但其散射公式非常复杂^[19],未能给出人们感兴趣的粒子浓度与散射光强度的关系。本文建立的共振散射光强度函数既克服了上述两者之缺点又具有其优点,给出了粒子浓度与共振散射光强度的关系。当其他条件一定时,粒子浓度与共振散射光强度呈线性,这已为本实验以及纳米粒子、超分子、细菌的共振散射实验结果所证实。

参 考 文 献

- [1] Zarur A. J., Ying J. Y. *Nature*, **2000**, **403**, 65.
- [2] JIANG Long(江 龙) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2000**, **16**(2), 185.
- [3] JIANG Zhi-Liang(蒋治良), ZHONG Fu-Xin(钟福新), LI Fang(李 芳) *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2001**, **59**, 112.
- [4] JIANG Zhi-Liang(蒋治良), LI Fang(李 芳), LIANG Hong(梁 宏) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Universities)*, **2000**, **21**(10), 1488.
- [5] ZHONG Fu-Xin(钟福新), JIANG Zhi-Liang(蒋治良), LIANG Hong(梁 宏) *Guangxue Kexue Yu Guanghuaxue(Photographic Science and Photochemistry)*, **2001**, **21**(1).
- [6] ZHONG Fu-Xin(钟福新), JIANG Zhi-Liang(蒋治良), Li Ting-Sheng(李廷盛) *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi(Spectroscopy and Spectral Analysis)*, **2000**, **20**(5), 724.
- [7] LING Shao-Ming(凌绍明), JIANG Zhi-Liang(蒋治良) *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi(Spectroscopy and Spectral Analysis)*, **2001**, **21**(1), 92.
- [8] WANG Liu-Ping(王柳萍), JIANG Zhi-Liang(蒋治良) *Fenxi Ceshi Jishu Yu Yiqi(Analytical Testing Technology and Instruments)*, **2000**, **6**(1), 21.
- [9] JIANG Zhi-Liang(蒋治良), LI Fang(李 芳) *Guijingshu(Precious Metals)*, **2000**, **21**(3), 34.
- [10] Jiang Z. L., Feng Z. W., Li F. *Science in China, Series B*, **2001**, **44**(1), 107.
- [11] JIANG Zhi-Liang(蒋治良), LI Fang(李 芳) *Fenxi Ceshi Jishu Yu Yiqi(Analytical Testing Technology and Instruments)*, **2000**, **6**(2), 98.
- [12] MONG Mian-Wu(蒙冕武), JIANG Zhi-Liang(蒋治良) *Linchang Huagong Tongxun(Bull. Forest and Chemical Industry)*, **1999**, **33**(3), 14.
- [13] JING Qing-Han(金钦汉) *Microwave Chemistry(微波化学)*, Beijing: Science Press, **1999**, p94.
- [14] JIANG Zhi-Liang(蒋治良) *Fenxi Ceshi Jishu Yu Yiqi(Analytical Testing Technology and Instruments)*, **2000**, **6**(4), 216.
- [15] Liu S. P., Liu Z. F. *Spectrochimica Acta*, **1995**, **51A**, 1492.
- [16] Liu S. P. et al *Anal. Chim. Acta*, **1999**, **379**, 53.
- [17] JIANG Zhi-Liang(蒋治良), LI Fang(李 芳), LIANG Hong(梁 宏) *Huaxue Xuebao(Acta Chim Sinica)*, **2001**, **58**(8), 1059.
- [18] Liang H., Shen X. C., Jiang Z. L. et al *Science in China, Series B*, **2000**, **43**(5), 600.
- [19] YANG Ye(杨 晔), ZHANG Zeng-Shi(张镇西), JIANG Da-Zhong(蒋大宗) *Jiguang Jishu(Laser Technology)*, **1998**, **22**(1), 18.

A Study of the Nonlinear Scattering for Au Nanoparticles in Liquid and its Light Intensity Function

JIANG Zhi-Liang FENG Zhong-Wei LIU Qing-Ye JIANG Yi-Min LIANG Hong

(*Institute of New Technology and Material, Guangxi Normal University, Guilin 541004*)

The Au nanoparticles in liquid were prepared by means of microwave procedure. The diameter was determined by transmission electron microscope. There are four resonance scattering peaks at 320nm, 470nm, 580nm and 720nm respectively. It is a nonlinear scattering medium. A $1/2$ fraction frequency scattering peak at 580nm($1/2 \times 1.03 \times 10^{15}\text{Hz}$) and a $1/3$ fraction frequency scattering peak at 870nm($1/3 \times 1.03 \times 10^{15}\text{Hz}$) were obtained as the excitation wavelength is at 290nm ($1.03 \times 10^{15}\text{Hz}$). When the excitation wavelength is at 580nm($5.02 \times 10^{14}\text{Hz}$), It exhibits a double frequency scattering peak at 290nm($2 \times 5.02 \times 10^{14}\text{Hz}$) and a $2/3$ fraction frequency scattering peak at 870nm($2/3 \times 5.02 \times 10^{14}\text{Hz}$). When the excitation wavelength is at 870nm($3.34 \times 10^{14}\text{Hz}$), a three-times frequency scattering peak at 290nm($3 \times 3.34 \times 10^{14}\text{Hz}$) and a $3/2$ fraction frequency scattering peak at 580nm($3/2 \times 3.34 \times 10^{14}\text{Hz}$) were observed. The influence of the scattering light intensity distribution, diameter, $\Delta\lambda(\lambda_{\text{ex}} - \lambda_{\text{em}})$ and the spectral radiance of scattering R_{λ} emitted by the cluster on scattering signal $I(\lambda)$ has been considered. The Gauss function between the intensity and $\Delta\lambda$ were obtained. A reasonable scattering light intensity function for Au nanoparticles in liquid has been proposed.

Keywords: Au nanoparticles resonance scattering nonlinear
scattering intensity function