

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461. 2012.01.017

长径比对金纳米棒折射率传感灵敏度的影响

陶俊, 鲁拥华, 陈春翀, 王沛, 明海

(中国科学技术大学光学与光学工程系, 安徽省光电子科学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230026)

摘 要: 利用化学种子生长法制备了多种长径比的金纳米棒, 通过监测不同折射率下金纳米棒的局域表面等离子体共振 (LSPR) 波长移动来研究其折射率传感的灵敏度。实验结果表明, 随着纳米棒长径比增加, 其折射率传感的灵敏度近似线性地提高。在监测波长范围内, 灵敏度从长径比为 2.5:1 时的 216 nm/RIU 增长至 4.2:1 时的 352 nm/RIU。对于长径比为 4.2:1 的金纳米棒, 用离散偶极子近似 (DDA) 的方法模拟了其折射率传感的灵敏度, 与实验结果基本一致。

关键词: 光谱学; 局域表面等离子体共振; 折射率传感; 金纳米棒; 长径比

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-5461(2012)01-0101-05

Influence of aspect ratio on refractive index sensitivity of gold nanorod

TAO Jun, LU Yong-hua, CHEN Chun-chong, WANG Pei, MING Hai

(Department of Optics and Optical Engineering, University of Science and Technology of China, Anhui Key Laboratory of Optoelectronic Science and Technology, Hefei 230026, China)

Abstract: Gold nanorods with multiple aspect ratios were prepared using seeded growth method. The refractive index sensitivity of nanorods was studied by monitoring the shift of localized surface plasmon resonance peak when the surrounding refractive index was changed. The experiment results show that sensitivity increases almost linearly with aspect ratio. It varies from 216 nm/RIU (aspect ratio 2.5:1) to 352 nm/RIU (aspect ratio 4.2:1) in the monitored wavelength range. Discrete dipole approximation (DDA) is performed to simulate the sensitivity of nanorod with aspect ratio 4.2:1, which is in accordance with the experiment results.

Key words: spectroscopy; localized surface plasmon resonance; refractive index sensor; gold nanorods; aspect ratio

1 引 言

在紫外 - 近红外波段, 金、银等贵金属纳米颗粒由于其中的自由电子在入射光场的作用下发生集体振荡而呈现出独特的局域表面等离子体共振现象 (Localized surface plasmon resonance, LSPR)。这种共振使

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (2011cb301802)、国家自然科学基金重点项目 (60736037)、中央高校基本科研业务费专项资金资助

作者简介: 陶俊 (1984 -), 博士生, 主要研究方向为金属纳米颗粒的光学性质及应用。 **E-mail:** taojun@mail.ustc.edu.cn

导师简介: 明海 (1947 -), 教授, 博士生导师, 研究方向为光电子技术, 近场光学, 光纤通信与器件。

E-mail: minghai@ustc.edu.cn

收稿日期: 2011-02-28; **修改日期:** 2011-03-25

纳米颗粒周围的局域电场得到极大的增强,从而共振波长对周围介质的折射率非常敏感。基于这一特性,金属纳米颗粒在生物化学传感、发光增强、表面增强拉曼散射等方面有着广泛的应用前景^[1~3]。

近些年来,随着金属纳米颗粒制备和加工技术的不断发展,人们已经可以制备多种不同材料、不同尺寸和形状的金属纳米颗粒^[4~6],并对颗粒的 LSPR 传感特性进行了广泛研究^[7~9]。在众多的纳米颗粒之中,金纳米棒具有制备方便、化学性质稳定、存在双共振波长等特点,且在一定范围内长径比可通过控制合成条件进行调节^[10],因而其在 LSPR 传感中具有更大的潜在应用。虽然基于金纳米棒 LSPR 特性的生化传感研究已广泛进行,且理论和实验上已证实^[11]:对于固定的长径比,其共振波长随外界折射率增加而红移,或在特定的介质中,共振波长随长径比增加而红移。但关于金纳米棒长径比对其 LSPR 折射率传感灵敏度影响的实验研究却少有报道。本文通过在一定范围内调节金纳米棒的长径比,监测其 LSPR 波长随外界折射率变化的移动,来研究长径比对金纳米棒折射率传感灵敏度的影响,并结合相关理论和离散偶极子近似 (DDA) 算法,对实验结果进行了分析和解释。

2 实 验

金纳米棒是通过种子生长法制备的^[12,13],该方法具有制备简单,产率较高等特点。我们的制备过程主要包括以下三个步骤:首先,制备金种子溶液:向 7.5 mL 的 0.1 M 的十六烷基三甲基溴化铵 (Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB) 溶液中加入 250 μL 的 0.1 M 的 HAuCl_4 溶液并搅拌,随即加入 600 μL 新鲜制备的且冷冻过的 0.01 M 的 NaBH_4 ,得到金种子溶液;其次,制备生长溶液:按先后次序分别将 9.5 mL 的 0.1 M 的 CTAB、0.4 mL 的 0.01 M 的 HAuCl_4 、60 μL 的 0.01 M 的 AgNO_3 和 64 μL 的 0.1 M 的抗坏血酸混合,得到无色的生长溶液。最后,将 20 μL 的种子溶液加入生长液,静置一天左右,即可得到金纳米棒溶液。改变种子用量或调节溶液的 pH 值,均可在一定范围调节金纳米棒的长径比。制备好的金纳米棒溶液经过离心、清洗,然后在 JEOL(JEM-2010)透射电子显微镜上进行形貌表征。

金纳米棒的 LSPR 共振波长可通过其可见-近红外消光谱来进行测量。消光谱的测量是通过光纤光谱仪 (USB-4000, Ocean Optics Inc. USA) 和宽带卤素灯光源 (LS-1-LL, Ocean Optics Inc. USA) 来进行的。将上述方法制备的不同长径比的金纳米棒分别置于 1 cm 厚的石英比色皿中,在监测其 LSPR 共振波长的同时,逐渐向其水溶液中增加甘油并均匀混合,以提高纳米棒周围的折射率^[14]。每次均匀混合后,溶液的折射率均通过阿贝折射仪来校准。

3 结果和讨论

图 1 给出了不同长径比金纳米棒的 TEM 形貌图及相应的不同折射率下归一化消光谱。分析 TEM 形貌图可知,长径比的改变主要是由金纳米棒的长度变化引起的。对于所制备的四份纳米棒样品,直径均在 15 nm 附近,而长度从第一份样品 (图 1(a)) 的 40 nm 左右,一直增加到第四份样品 (图 1(d)) 的 70 nm 左右。统计每份样品各自电镜图中若干个棒的尺寸,得出四份样品的平均长径比分别为 2.5:1, 2.7:1, 3.3:1 和 4.2:1。图 1 中的消光谱都存在两个共振峰,其中波长较短的共振峰 (500 nm 附近) 对应于金纳米棒的横向 (直径方向) LSPR 共振;波长较长的共振峰 (800 nm 附近) 对应于金纳米棒的纵向 (长度方向) LSPR 共振模式^[6]。随着周围折射率从 1.33 增加至 1.44 左右,横向共振波长没有明显的红移现象,几乎保持在 510 ~ 520 nm 之间,而纵向共振波长则产生了明显的红移。这说明相对于纵向共振波长,横向共振波长对环境折射率变化不敏感^[11],与金纳米棒直径相仿的金纳米球对周围环境敏感程度类似^[15]。因此金纳米棒对折射率的敏感主要来源于纵向 LSPR 共振。为了对此进行验证,我们用离散偶极子近似 (DDA)^[16] 的方法对长径比约为 4.2:1 的一份样品进行了数值模拟。模拟中,金纳米棒的直径设为 15 nm,长径比取 4.2:1,

采用的折射率为图 1(d) 中的实验数值。模拟结果如图 2 所示, 与实验得到的共振波长位置移动趋势一致。

从图 1 中可知, 纵向 LSPR 共振波长随折射率增加都产生红移, 但长径比不同, 相同折射率变化所产生的红移量不同, 高长径的金纳米棒的红移量明显要大些。为了清晰地看出这种关系, 图 3 给出了这几种长径比之下的共振波长随折射率的变化关系。在实验所用的折射率范围 (1.33 ~ 1.45), 共振波长与折射率几乎成线性关系。折射率灵敏度定义为 [17]

$$S_n = \frac{\delta\lambda_{res}}{\delta n_m}, \tag{1}$$

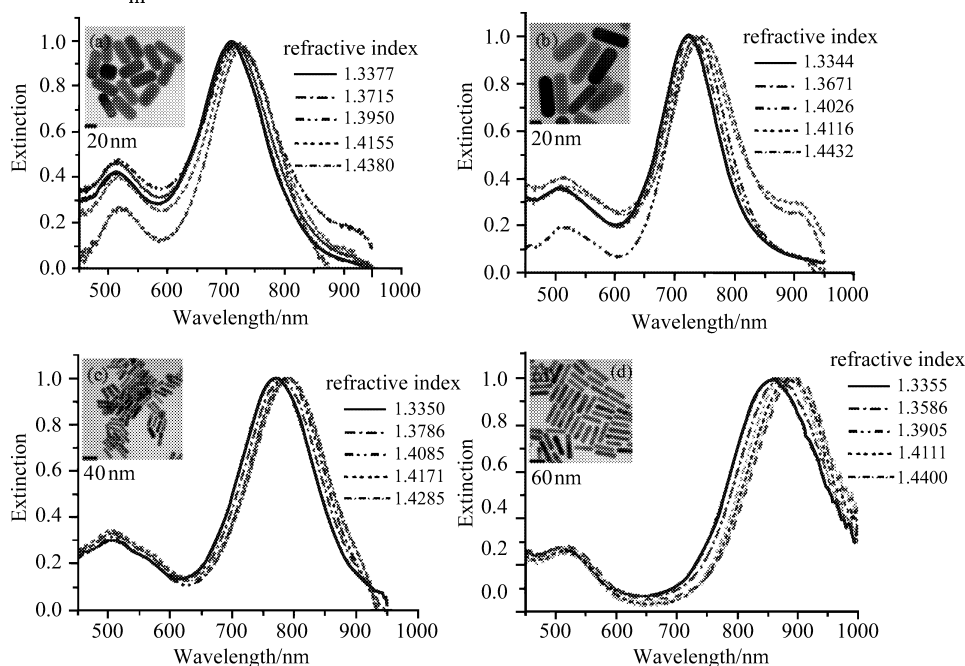


Fig.1 TEM image of nanorods with aspect ratio about 2.5:1(a), 2.7:1(b), 3.3:1(c) and 4.2:1(d) and the corresponding normalized extinction spectrum at various refractive index

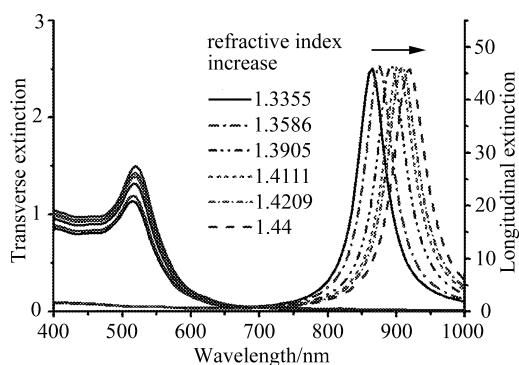


Fig.2 DDA calculation for transverse and longitudinal LSPR peak shift at various refractive index (aspect ratio is 4.2:1)

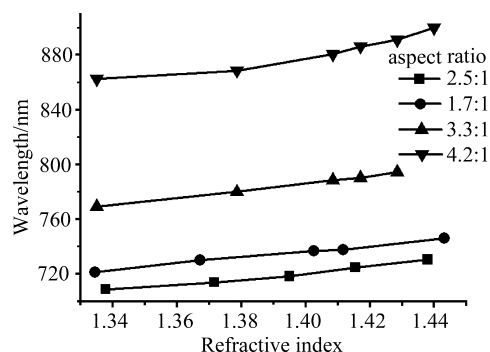


Fig.3 Longitudinal LSPR peak versus refractive index for four different aspect ratios

其中 λ_{res} 为 LSPR 共振波长, n_m 是金纳米棒周围的折射率。因此, 通过对图 3 中的数据进行线性拟合可得出不同长径比时的折射率灵敏度, 结果如图 4 所示。随着长径比从 2.5 增加到 4.2, 折射率灵敏度也从 216 nm/RIU 提高至 352 nm/RIU, 增长了近 1 倍。因此在基于金属纳米颗粒的 LSPR 传感器中, 采用较高长径比的金纳米棒有助于提高探测的灵敏度。

由于实验中最大长径比的纳米棒的长度在 70 nm 附近, 远小于共振光波长 (约 800 nm), 所以可以采用准静电近似来分析长径比对于灵敏度的影响。在准静电近似条件下, 棒状或椭球状颗粒的共振波长可写成^[17]

$$\lambda_{\text{res}} = \lambda_{\text{p}}(\varepsilon_{\text{b}} + Y\varepsilon_{\text{m}})^{1/2} = \lambda_{\text{p}}(\varepsilon_{\text{b}} + Yn_{\text{m}}^2)^{1/2}, \quad (2)$$

其中分别为 λ_{res} 和 λ_{p} 分别为共振波长和等离子体波长, ε_{b} 表示带间跃迁对介电常数的贡献, n_{m} 是周围介质的折射率。根据定义, Y 在轴对称方向可近似正比于 R^2 , 即 $Y \propto R^2$, 其中 R 为纳米棒的长径比。公式 (2) 对 n_{m} 求导, 结合公式 (1), 可近似得出灵敏度与长径比之间的关系为^[17]

$$S_n = \frac{d\lambda_{\text{res}}}{dn_{\text{m}}} \propto \lambda_{\text{p}}\sqrt{Y} \propto \lambda_{\text{p}}R, \quad (3)$$

式中 λ_{p} 对于特定金属来说, 是一个常数, 因而纳米棒的灵敏度与其长径比近似成线性关系, 如图 4 所示。

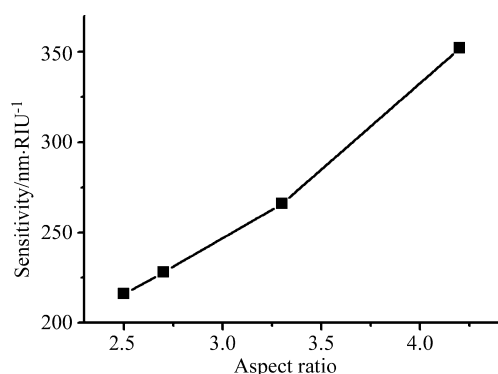


Fig.4 The relationship between refractive index sensitivity of gold nanorod and aspect ratio

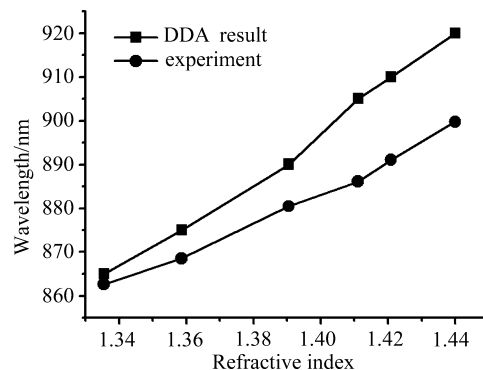


Fig.5 DDA calculation and experiment results of longitudinal LSPR peak versus refractive index (aspect ratio is 4.2:1)

最后, 比较一下实验和计算所得的 LSPR 共振波长移动的差别, 比较图 1(d) 和图 2 的消光谱可以看出, 计算的共振波长移动要大于实验所得值, 如图 5 所示。通过线性拟合, 计算长径比为 4.2:1 的金纳米棒的折射率传感灵敏度约为 537 nm/RIU, 高于实验测量值。造成这样的差异, 可能由以下因素造成: 实验得出的灵敏度是基于大量金纳米棒集体作用下测量的结果, 而 DDA 模拟是对于单个金纳米棒来进行的, 没有将颗粒之间可能的耦合等效应对于灵敏度的影响考虑进去; 其次, 对于每一份样品, 其长径比分布略有一定的分散性, 可能会导致 LSPR 共振峰出现展宽^[18], 因而这也在一定程度上降低了实验所得的灵敏度。综合以上分析, 发展高度均匀、有序的金纳米棒阵列或者实现基于单颗粒的传感器, 可能会进一步提高传感的灵敏度。

4 结 论

本文采用化学种子生长法制备了几份不同长径比的金纳米棒, 研究了液相情况下金纳米棒的长径比对其折射率灵敏度的影响, 发现在一定范围内, 其灵敏度与长径比近似成线性关系。随着长径比从 2.5 增加到 4.2, 折射率灵敏度也从 216 nm/RIU 提高至 352 nm/RIU。同时, 用 DDA 算法模拟了长径比为 4.2:1 的单个金纳米棒折射率灵敏度, 并与实验结果进行了比较, 据此分析了颗粒的尺寸分散性等因素可能对折射率灵敏度带来的影响。本文的研究结果对发展基于金属纳米颗粒 LSPR 效应的高灵敏度传感器, 具有积极的意义。

参考文献:

- [1] Haes A J, Zou S L, Schatz G C, *et al.* A nanoscale optical biosensor: the long range distance dependence of the localized surface plasmon resonance of noble metal nanoparticles [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108(1): 109-116.
- [2] Mahmoud M A, Tabor C E, El-Sayed M A. Surface-enhanced Raman scattering enhancement by aggregated silver nanocube monolayers assembled by the Langmuir-Blodgett technique at different surface pressures [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113(14): 5493-5501.
- [3] Aslan K, Leonenko Z, Lakowicz J R, *et al.* Fast and slow deposition of silver nanorods on planar surfaces: Application to metal-enhanced fluorescence [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(8): 3157-3162.
- [4] Jana N R, Gearheart L, *et al.* Seeding growth for size control of 5 ~ 40 nm diameter gold nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2001, 17(22): 6782-6786.
- [5] Sun Y G, Xia Y N. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles [J]. *Science*, 2002, 298: 2176-2179.
- [6] Murphy C J, *et al.* Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109(29): 13857-13870.
- [7] Xie Zhiguo, *et al.* Localized surface plasmons resonant sensor based on Ag nanoparticles [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics* (量子电子学报), 2010, 27(1): 116-120 (in Chinese).
- [8] Sherry L J, *et al.* Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms [J]. *Nano Lett.*, 2006, 6(9): 2060-2065.
- [9] Sherry L J, *et al.* Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes [J]. *Nano Lett.*, 2005, 5(10): 2034-2038.
- [10] P'erez-Juste J, *et al.* Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2005, 249: 1870-1901.
- [11] Link S, Mohamed M B, El-Sayed M A. Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103(16): 3073-3077.
- [12] Sau T K, Murphy C J. Seeded high yield synthesis of short Au nanorods in aqueous solution [J]. *Langmuir*, 2004, 20(15): 6414-6420.
- [13] Ming T, Kou X S, Chen H J, *et al.* Ordered gold nanostructure assemblies formed by droplet evaporation [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47: 9685-9690.
- [14] Mehra R. Application of refractive index mixing rules in binary systems of hexadecane and heptadecane with *n*-alkanols at different temperatures [J]. *Proc. Indian. Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 2003, 115(2): 147-154.
- [15] Nath N, Chilkoti A. A colorimetric gold nanoparticle sensor to interrogate biomolecular interactions in real time on a surface [J]. *Anal. Chem.*, 2002, 74(3): 504-509.
- [16] Draine B T, Flatau P J. User guide for the discrete dipole approximation code DDSCAT 7.0 [OL]. <http://arxiv.org/abs/0809.0337v4>, 2008.
- [17] Lee K S, El-Sayed M A. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: Sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110(39): 19220-19225.
- [18] Tao J, Lu Y H, Zheng R Sh, *et al.* Effect of aspect ratio distribution on localized surface plasmon resonance extinction of gold nanorods [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2008, 25(12): 4459-4462.