

# 小金属颗粒复合物的远红外吸收

张春平 顾 荣 富光华\* 傅汝廉 张光寅

(南开大学物理系、现代光学研究所,天津)

**摘要**——测量了由全息干板得到的明胶-银颗粒复合物样品的远红外吸收光谱,用 EMA 理论计算的结果与测量结果一致。

**关键词**——明胶-银颗粒复合物,远红外吸收,EMA 理论。

## 1. 前 言

对含金属微粒的复合介质的远红外光谱研究已经发现远红外吸收系数比经典电磁理论计算结果大 1~3 个数量级<sup>[1~3]</sup>。在以往的一些实验中,通常采用金属蒸气凝聚得到金属微粒,再加入卤化物压制而成。本文则利用全息干板经曝光、显影和定影处理得到含有金属微粒的复合介质。全息干板乳胶层中的明胶在远红外波段有很高的透过性,是一种较理想的基质材料,而且通过改变处理条件可以很容易得到不同直径的银颗粒和银含量。我们测量了这种明胶-银颗粒系统的远红外透射光谱,并用有效介质理论计算了它们的远红外吸收特性。

## 2. 实 验

我们使用的样品是用全息干板经不同的曝光时间并控制显影时间、再用普通 D-76 显影液和稀释显影液(加 10 倍水稀释)分别处理而成。这种制备方法的优点是:银颗粒在明胶中是均匀分布的、不产生聚集现象;用两种显影方法可得到不同半径的银颗粒;控制曝光量可得到不同含银量的样品。对未曝光的全息干板直接定影得到不含银的明胶,这种明胶的质量比经显影和定影处理得到的明胶要好。将定影后的干板放入水中浸泡一小时后,把乳胶膜从干板上剥下并贴在孔板上,膜干后即可作为待测样品。用 Nicolet 170-SX 傅里叶变换红外光谱仪(波长精度为  $0.01\text{cm}^{-1}$ , 透过率精度为 0.01%) 测量样品的远红外吸收。

样品的厚度为  $5\mu\text{m}$ 。用电子显微镜测得稀释显影所得到的银微粒半径  $a=10\text{nm}$ , 普通显影所得到的  $a=60\text{nm}$ 。通过原子吸收光谱法和与标准试样比较,得到  $a=10\text{nm}$  时 3.

本文 1988 年 8 月 25 日收到,修改稿 1989 年 4 月 17 日收到。

\* 现工作单位:天津卫生职工医学院。

种样品的含银量  $f$  分别为 0.001、0.006 和 0.028;  $a=60\text{ nm}$  时 3 种样品的  $f$  分别为 0.006、0.011 和 0.030. 测量结果见图 1, 2.

### 3. 理 论 计 算

当电磁波的波长远大于微粒尺寸时, 电磁波与复合介质的相互作用可用准静态近似处理, 本文用有效介质近似 (EMA)<sup>[5]</sup> 来计算明胶-银颗粒组成的复合介质的介电性质.

样品中的银颗粒半径  $a$  为 10 nm 和 60 nm, 远小于所测量的远红外光谱波长, 因而满足 EMA 理论条件. 由光波感生的电偶极矩引起的吸收系数为

$$\alpha_1 = I_m(\omega/c) [\epsilon_e]^{1/2}, \quad (1)$$

式中  $\epsilon_e$  为明胶-银颗粒复合介质的有效介电函数, 由下面方程决定:

$$f \cdot \frac{\epsilon_e - \epsilon_m}{2\epsilon_e + \epsilon_m} + (1-f) \cdot \frac{\epsilon_e - \epsilon}{2\epsilon_e + \epsilon} = 0. \quad (2)$$

式(2)中  $\epsilon_m$  为银的介电函数,  $\epsilon$  为银颗粒的周围介质-明胶的介电函数,  $f$  为银在复合介质中的填充因子.

由方程(2)可以得到  $\epsilon_e$  的表达式为

$$\epsilon_e = \frac{2\epsilon - \epsilon_m + 3f\epsilon_m - 3f\epsilon + \sqrt{(2\epsilon - \epsilon_m + 3f\epsilon_m - 3f\epsilon)^2 + 8\epsilon\epsilon_m}}{4}. \quad (3)$$

明胶的介电函数是通过测量明胶的透射光谱和反射光谱, 即通过透射率  $T$ 、反射率  $R$  和折射率  $n$  及消光系数  $k$  的一般公式得到的. 利用 Drude 模型得到银的介电函数

$$\epsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau}, \quad (4)$$

式中  $\omega_p$  为银的等离子体振荡频率, 取  $\hbar\omega_p = 9.2\text{ eV}$ <sup>[4]</sup>,  $\tau$  为弛豫时间, 取  $\tau = 3.1 \times 10^{-14}\text{ s}$ <sup>[5]</sup>.

电磁波与金属颗粒相互作用, 在金属颗粒中产生涡旋电流, 进而感生磁偶极矩的变化, 这样就导致磁偶极矩引起的光吸收. 利用 EMA<sup>[5]</sup> 公式, 我们导出明胶-银颗粒的有效磁导率为

$$\mu_e = \frac{2 - \mu_m + 3f\mu_m - 3f + \sqrt{(2 - \mu_m + 3f\mu_m - 3f)^2 + 8\mu_m}}{4}, \quad (5)$$

式中  $\mu_m$  的定义与文献[7]相同. 由磁偶极矩引起的吸收  $\alpha_2 = I_m\left(\frac{\omega}{c}\right)(\mu_e)^{1/2}$ . 在  $f$  较小、 $\omega \ll \frac{1}{\tau} \ll \omega_p$  的情况下, 可得

$$\alpha_2 = \frac{1}{10} \pi f \omega^2 D^3 \sigma_0 / c^3, \quad (6)$$

式中  $D$  为银颗粒的直径,  $\sigma_0 = \omega_p^2 \cdot \tau / 4\pi$ .

小颗粒对光的散射也引起透射的减小, 它起着等效吸收的作用. 粒子处于外场  $\vec{E}_0$  中, 受到极化  $\vec{P} = \alpha_p \cdot \vec{E}_0$ , 这里

$$\alpha_p = V\chi / \left(1 + \frac{4}{3} \pi\chi\right). \quad (7)$$

式(7)中  $V$  为颗粒体积,  $\chi$  为复极化率. 对于金属颗粒近似地有  $\alpha_p = \frac{4}{8} \chi V$ , 所以散射引起

的吸收为

$$\alpha_3 = \frac{N \cdot S}{V} = \frac{f \cdot S}{V} \cdot f \omega^4 D^3 / 4\epsilon^4. \quad (8)$$

式(8)中  $N$  为体积  $V$  中的银颗粒数目,  $f = \frac{v}{V}$  为填充因子. 因此, 明胶-银颗粒的总吸收系数为

$$\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3. \quad (9)$$

利用公式(1)~(9), 并代入样品的有关参数, 可计算出系统的吸收系数  $\alpha$  随波数  $\tilde{\nu}$  的变化或光谱透过特性, 以及  $\alpha$  随银含量  $f$  及银颗粒半径  $a$  的变化, 如图 1~5 所示.

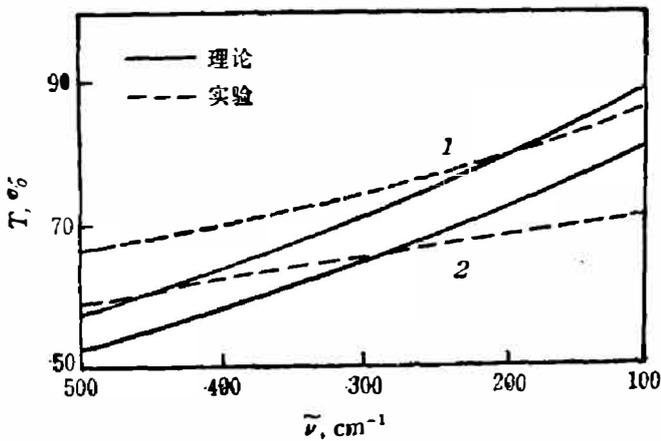


图 1 样品 1 ( $f=0.001, a=10 \text{ nm}$ ) 和样品 2 ( $f=0.028, a=10 \text{ nm}$ ) 的透射光谱

Fig. 1 Calculated and measured transmission spectra of the samples No.1 ( $f=0.001, a=10 \text{ nm}$ ) and No. 2 ( $f=0.028, a=10 \text{ nm}$ ).

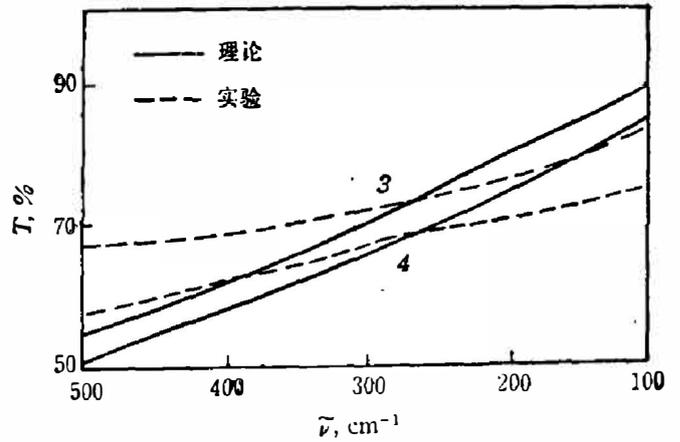


图 2 样品 3 ( $f=0.006, a=60 \text{ nm}$ ) 和样品 4 ( $f=0.011, a=60 \text{ nm}$ ) 的透射光谱

Fig. 2 Calculated and measured transmission spectra of the sample No.3. ( $f=0.006, a=60 \text{ nm}$ ) and the sample No.4 ( $f=0.011, a=60 \text{ nm}$ ).

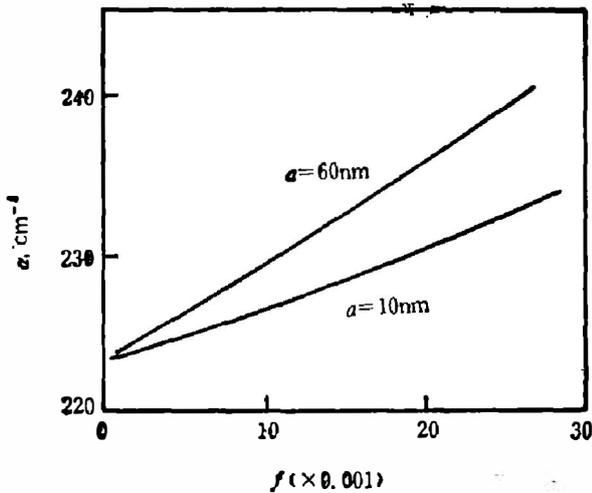


图 3 两种样品在  $100 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收系数  $\alpha$  随含银量  $f$  变化的计算值

Fig. 3 The calculated absorption coefficients  $\alpha$  of the two samples at  $100 \text{ cm}^{-1}$  vs  $f$ .

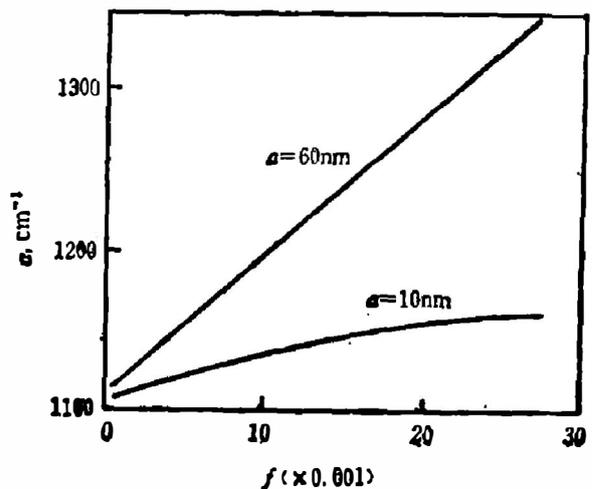


图 4 两种样品在  $500 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收系数  $\alpha$  随含银量  $f$  变化的计算值

Fig. 4 The calculated absorption coefficients  $\alpha$  of the two samples of  $500 \text{ cm}^{-1}$  vs  $f$ .

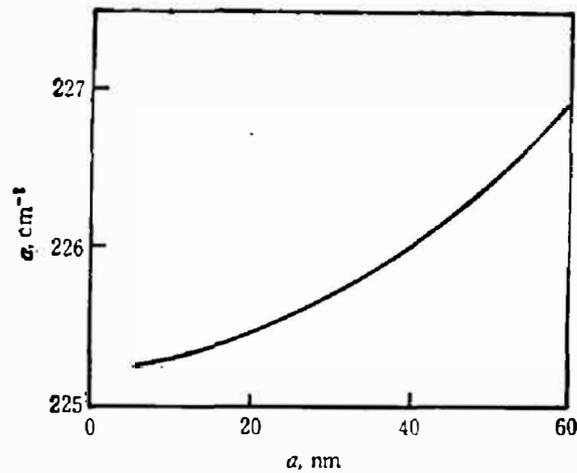


图5 样品( $f=0.006$ )在  $100\text{ cm}^{-1}$  处的吸收系数  $\alpha$  随银颗粒半径变化的计算值

Fig. 5 The calculated absorption coefficients  $\alpha$  of the samples vs the diameters of the silver particles.

## 4. 讨 论

从理论计算曲线和测量曲线可见,样品的远红外透过率  $T$  与波数  $\tilde{\nu}$  的关系近似为线性关系,即  $T = C\tilde{\nu} + C_0$  ( $C$  与  $C_0$  为常数). 因为  $T = T_0 \cdot e^{-\alpha d}$ , 而且  $\alpha d$  很小, 所以  $T \approx T_0(1 - \alpha d)$ , 即  $\alpha$  与  $\tilde{\nu}$  也近似为线性关系. 对吸收系数有贡献的 3 个来源中, 电偶极矩的影响最大, 磁偶极矩的作用次之, 而颗粒散射的影响在我们所考虑的情况下可以忽略. 当  $a$  变大和  $\tilde{\nu}$  变高时, 磁偶极矩项和散射项的贡献大大增加; 当  $a > \lambda$  时, 则超出 EMA 理论的适用范围.

我们认为, 以往的理论计算中含金属颗粒复合介质的吸收系数明显小于测量值<sup>[1~3]</sup>, 主要是因为样品是用金属蒸汽凝集得到金属颗粒、再加入卤化物或胺类压制成的, 因而会引起样品中金属微粒的聚集和堆积, 使金属颗粒尺寸变大, 从而导致吸收大大增加. 我们采用的全息干板经显影处理得到的样品中的银颗粒分布比较均匀和分散, 避免了银颗粒的重迭, 因此理论计算结果与测量结果基本一致.

## 参 考 文 献

- [1] Tanner D. B. et al., *Phys. Rev.*, **B11**(1975), 1330.
- [2] Granqvist C. G. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **37**(1976), 625.
- [3] Russell N. E. et al., *Phys. Rev.*, **B23**(1981), 632.
- [4] Enrenreich H. et al., *Phys. Rev.*, **128**(1962), 1622.
- [5] Johnson P. B. et al., *Phys. Rev.*, **B6**(1972), 4370.
- [6] Strord D. et al., *Phys. Rev.* **B17**(1978), 1602.
- [7] Landan L. D. and Lifshitz E. M., *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon, New York, 1960, secs.72 and 73.

ABSORPTION OF FAR-INFRARED RADIATION BY  
SMALL METAL PARTICLE COMPOSITES

ZHANG CHUNPING, GU RONG, FU GUANHUA, FU RULIAN,  
ZHANG GUANYIN

*(Institute of Modern Optics, Department of Physics, Nankai University, Tianjin, China)*

ABSTRACT

The far-infrared absorption measurement is made for the sample of gelatin-silver particle composites. The calculated absorption coefficient by the EMA theory is in agreement with the measured result.