

TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC CẤU TRÚC NANO KIM LOẠI: HIỆU ỨNG CỘNG HƯỞNG PLASMON BỀ MẶT

Chu Việt Hà*

Trường Đại học Sư phạm – ĐH Thái Nguyên

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày tổng quan về các tính chất quang của các hạt nano kim loại, chủ yếu là tính chất quang của các hạt nano riêng rẽ và màng nano kim loại; sự phụ thuộc vào hình dạng và kích thước hạt của tính chất quang; đồng thời giới thiệu về hiệu ứng cộng hưởng plasmon trong các vật liệu này.

Từ khóa: *Tính chất quang, nano kim loại, hiệu ứng cộng hưởng plasmon.*

GIỚI THIỆU

Trong những năm gần đây vật liệu nano được quan tâm, nghiên cứu nhiều vì những tính chất cơ bản thú vị của vật liệu mà nổi bật là tính chất quang học phụ thuộc vào hình dạng và kích thước của chúng. Đối với các cấu trúc nano kim loại, một hiệu ứng đáng chú ý gây ra tính chất quang khác với vật liệu khối là hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt làm cho cấu trúc nano kim loại có các màu sắc tán xạ khác với vật liệu khối. Hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt là hiện tượng khi ánh sáng kích thích các plasmon bề mặt – là dao động tập thể của điện tử tại biên phân cách giữa hai vật liệu (kim loại-điện môi) – trong trường hợp tần số của ánh sáng tới trùng với tần số dao động riêng của các plasmon thì hiện tượng cộng hưởng xảy ra [1-6]. Hiện tượng này ảnh hưởng mạnh mẽ đến các tính chất quang học của cấu trúc nano kim loại và là mối quan tâm lớn cho các ứng dụng trong thiết bị quang tử. Hiệu ứng plasmon trong các cấu trúc nano kim loại cho thấy những triển vọng thú vị cho sự hiểu biết và khai thác các hiện tượng liên quan đến sự giam giữ ánh sáng ở thang nano [1, 2].

Khi ánh sáng tới kích thích các dao động tập thể của điện tử tại biên phân cách kim loại – điện môi (hai vật liệu có phần thực của hàm điện môi trái dấu) tạo thành các plasmon trên bề mặt của kim loại (surface plasmon – SP, còn gọi là surface plasmon polariton - SPP).

Khi tần số sóng ánh sáng tới trùng với tần số dao động riêng của plasmon thì hiện tượng cộng hưởng sẽ xảy ra và sóng plasmon cộng hưởng (surface plasmon resonance – SPR) sẽ lan truyền trên biên phân cách giữa điện môi và kim loại, hoặc bức xạ ra không gian tự do. Sự tồn tại của SP lần đầu tiên được Rufus Ritchie tiên đoán vào năm 1957 [7]. Trong hai thập kỉ tiếp theo, SP được các nhà khoa học nghiên cứu một cách tích cực, đi tiên phong là Turbadar những năm 1959 – 1960 [8], đặc biệt Kretschmann, và Otto trong những năm 1960 - 1970 là những người đưa ra các cấu hình kích thích SPP bằng thực nghiệm [9, 10], và Raether Heinz nghiên cứu các SPP trên các bề mặt kim loại gồ ghề – nền tảng của các sensor plasmon hiện đại [11]. Do SPP có thể lan truyền trong các cấu trúc nano mét mang theo các thông tin, tương tự như các photon, từ plasmonic được dùng để chỉ các quá trình quang học trường gần ở thang nano mét [12, 13].

SPR là cơ sở của nhiều thiết bị đo sự hấp phụ của các vật liệu trên bề mặt kim loại (chủ yếu là vàng và bạc do hai kim loại này có đỉnh SPR nằm trong vùng nhìn thấy). Hiệu ứng này cũng là nguyên lý của nhiều sensor (cảm biến) chỉ thị mẫu và sensor dạng vi lưu (lab-on-a-chip). Trong các sensor này, đỉnh kích thích plasmon được xác định bằng sự thay đổi cường độ của ánh sáng phản xạ từ bề mặt màng kim loại theo góc chiếu hoặc theo bước sóng ánh sáng. Kỹ thuật này được sử dụng để quan sát sự thay đổi của độ dày màng chính

* Email: chuvietha@tnu.edu.vn

xác tới nano mét, sự thăng giáng của mật độ vật chất hoặc sự hấp phụ của các phân tử như protein, ADN, polyme...

Các plasmon bề mặt định xứ (localized SPRs - LSPR) là các dao động tập thể của các điện tử trong hạt nano kim loại do ánh sáng kích thích. Lý thuyết Mie thường được áp dụng để tính toán tần số dao động của các LSPR và hệ số tắt của các hạt nano kim loại [14-16]. Tại bước sóng cộng hưởng, biên độ của trường điện gần xung quanh hạt nano được tăng cường đáng kể, do đó các hạt nano kim loại có hệ số tắt (hấp thụ và tán xạ) cao gấp 3-4 bậc hệ số tắt của chất màu đánh dấu hữu cơ. Tính chất này làm cho các hạt keo vàng hoặc bạc có màu sắc rực rỡ, điều mà kim loại khối không có được. Sự tăng cường của cường độ ánh sáng là một thuộc tính rất quan trọng của LSPR và sự định xứ có nghĩa là LSPR có độ phân giải không gian rất cao (dưới bước sóng ánh sáng), chỉ bị giới hạn bởi kích thước hạt. Hiệu ứng plasmon bề mặt được sử dụng để tăng cường độ nhạy của một số phép đo quang phổ như huỳnh quang, tán xạ Raman và phát hài bậc hai (second harmonic generation).

Bài báo này trình bày các tính chất quang của các hạt nano kim loại thông qua việc tìm hiểu hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt. Màu tán xạ của các hạt nano kim loại dạng keo được giải thích bằng lý thuyết Mie và lý thuyết Gans. Các tính chất quang của các hạt nano kim loại đáp ứng được nhiều ứng dụng trong thực tế đặc biệt là trong các ứng dụng hiện ảnh.

CÁC TÍNH CHẤT QUANG CỦA CÁC HẠT NANO VÀ MÀNG NANO KIM LOẠI

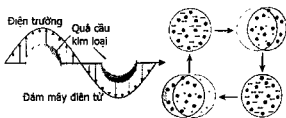
Các hạt nano kim loại là vật liệu có kích thước cỡ từ 1 đến 100 nm. Các hạt này bao gồm một số lượng lớn các nguyên tử hoặc phân tử liên kết với nhau (coi hai nguyên tử - dimer - là một phân tử). Các hạt nano kim loại có thể chứa số lượng nguyên tử từ 3 đến 10^7 [17]. Các hạt này có thể được phân bố trong không gian tự do hoặc trong chất khí,

lỏng, hoặc được nhúng trong chất rắn, hoặc được bao phủ bởi vỏ hay được lắng đọng trên một vật liệu nền. Hiệu ứng kích thước nội tại của các hạt nano kim loại liên quan đến các thay đổi cụ thể trong các tính chất so với vật liệu khối và bề mặt của hạt. Thực nghiệm cho thấy kích thước hạt ảnh hưởng lên các tính chất cấu trúc và điện tử, cụ thể là thế ion hóa, năng lượng liên kết, phản ứng hóa học, cấu trúc tinh thể, nhiệt độ nóng chảy, và các tính chất quang của các đám kim loại phụ thuộc vào kích thước và hình học của chúng.

Cộng hưởng plasmon bề mặt

Nói chung, các tính chất quang của các cấu trúc nano kim loại là rất phức tạp và khó có thể mô tả một cách đầy đủ. Chúng ta sẽ xem xét tính chất quang của cấu trúc nano mặt kim loại qua hiểu biết trực quan về plasmon bề mặt như sau: Plasmon được hiểu là dao động tập thể của các điện tử tự do; plasmon-polariton (surface plasmon polariton, thường được gọi là plasmon bề mặt): là dao động của điện tử tự do ở bề mặt của kim loại dưới sự kích thích của ánh sáng tới; còn cộng hưởng plasmon bề mặt (Surface plasmon resonance, SPR): là sự kích thích tập thể đồng thời của tất cả các điện tử dẫn thành một dao động đồng pha.

Hình 1 minh họa sự tạo thành các plasmon bề mặt. Điện trường của sóng ánh sáng tới tạo nên phân cực của các điện tử dẫn (điện tử tự do) đối với các lõi ion nặng của một hạt nano cầu. Sự chênh lệch điện tích thực tế ở các biên của hạt nano về phần minh hoạt động như lực hồi phục (restoring force). Bằng cách đó, một dao động lưỡng cực của các điện tử với chu kỳ T đã được tạo nên. Dao động của phân bố điện tích này tạo thành sóng gọi là sóng plasmon bề mặt.

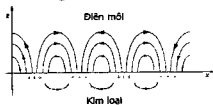


Hình 1. Sự tạo thành plasmon bề mặt trên các hạt nano kim loại [18]

Như vậy, thuật ngữ plasmon hoặc plasmon bề mặt được sử dụng để mô tả các dao động tập thể của các điện tử trong kim loại. Plasmon có ý nghĩa rằng các điện tử được tự do di chuyển trong kim loại theo cách thức tương tự như của các ion trong một plasmon khí [3]. Plasmon bề mặt – polariton (surface plasmon polariton - SPP) là sự kết hợp của các SP với photon ánh sáng tới, có thể lan truyền dọc theo bề mặt kim loại cho đến khi năng lượng của nó bị mất hết do sự hấp thụ trong kim loại hoặc do sự bức xạ năng lượng vào không gian tự do. Như vậy có thể thấy SP là các mode liên kết của trường điện từ của ánh sáng tới và các điện tử tự do trong kim loại. Chúng có thể được xem như ánh sáng hai chiều bị ràng buộc bởi một mặt phân cách kim loại - điện môi, trường SP có cường độ lớn nhất ở mặt phân cách và suy giảm theo hàm mũ của khoảng cách ở các hướng vuông góc với bề mặt [19, 20].

Tần số plasmon và độ dài lan truyền của sóng plasmon

Xét mặt phân cách giữa hai môi trường có hàm điện môi trái dấu, ví dụ như kim loại và không khí. Khi có ánh sáng kích thích chiếu tới mặt phân cách sẽ gây nên một phân bố điện tích trên bề mặt kim loại. Dao động của phân bố điện tích này là sóng plasmon bề mặt truyền dọc theo biên phân cách kim loại - điện môi (hình 1.2). Do đó, lý thuyết điện từ học sẽ được áp dụng để giải bài toán sóng điện từ trên biên phân cách giữa hai môi trường.



Hình 2. Plasmon bề mặt tại mặt phân cách giữa một kim loại và vật liệu điện môi có các điện tích kết hợp [21]

Xét mặt phân cách giữa hai môi trường có hàm điện môi là ϵ_1 và ϵ_2 . Điện trường của sóng điện từ lan truyền được biểu diễn bởi công thức:

$$E = E_0 \exp[i(k_x x + k_z z - \omega t)] \quad (1)$$

trong đó k là số sóng và ω là tần số của ánh sáng tới.

Giải phương trình Maxwell cho sóng điện từ tại biên phân cách giữa hai vật liệu với hằng số điện môi là ϵ_1 và ϵ_2 (hình 1.3), sử dụng các điều kiện biên liên tục của điện thế và vectơ điện dịch ta có [11, 22]:

$$\frac{k_{z1}}{\epsilon_1} = \frac{k_{z2}}{\epsilon_2} \quad (2)$$

$$\text{và} \quad k_x^2 + k_{z1}^2 = \epsilon_1 \left(\frac{\omega}{c} \right)^2, \quad i = 1, 2 \quad (3)$$

trong đó c là tốc độ ánh sáng trong chân không, k_x là như nhau tại biên phân cách cho một sóng bề mặt. Từ hai phương trình (1.2) và (1.3) ta có mối quan hệ tán sắc cho một sóng lan truyền trên bề mặt là:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2} = k_{SP} \quad (4)$$

Trong mô hình của khí điện tử tự do, bỏ qua sự suy giảm, hàm điện môi của kim loại được cho bởi [23]:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (5)$$

trong đó ω_p là tần số plasmon của kim loại khối, có biểu thức trong đơn vị SI là:

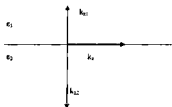
$$\omega_p = \sqrt{\rho e^2 / (\epsilon_0 m^*)} \quad (6)$$

với ρ là mật độ điện tích, e là điện tích của điện tử, m^* là khối lượng hiệu dụng của điện tử và ϵ_0 là hằng số điện môi trong chân không. Đường cong tán sắc của tần số plasmon bề mặt được biểu diễn trên hình 4. Ở giá trị các vector sóng nhỏ, các SPP thể hiện giống như các photon, nhưng khi k tăng, đường cong tán sắc bị uốn cong và đạt tới một giới hạn tiệm cận tới tần số plasmon của kim loại khối. Tần số plasmon được cho bởi:

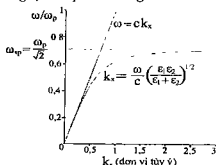
$$\omega_{SP} = \omega_p / \sqrt{1 + \epsilon_2} \quad (7)$$

Trong trường hợp môi trường điện môi là không khí trên bề mặt kim loại, ta có:

$$\omega_{SP} = \omega_p / \sqrt{2} \quad (8)$$



Hình 3. Minh họa các hình chiếu vector sóng của một sóng tại mặt phân cách giữa hai môi trường



Hình 4. Đường cong tán sắc của các plasmon bề mặt. Ở giá trị k thấp, đường cong tán sắc của các plasmon trùng với đường tán sắc của photon

Như vậy, với cùng một tần số, giá trị vector sóng của plasmon k_{sp} lớn hơn so với giá trị vector sóng của photon tự do. Do sự chênh lệch vector sóng này, sóng plasmon chỉ lan truyền trên bề mặt phân cách giữa hai môi trường. Để sóng plasmon có thể lan truyền ra trường xa qua biên phân cách, cần phải làm sao để có sự phù hợp vector sóng giữa plasmon và photon tự do.

Xét mặt phân cách giữa kim loại (ϵ_1) và điện môi (ϵ_2) ta có ϵ_2 là thực và $\epsilon_2 > 0$ và $\epsilon_1 < 0$ (là điều kiện kim loại thỏa mãn). Sóng điện từ đi qua kim loại sẽ bị suy hao do các mất mát ohmic và các tương tác giữa điện từ và lõi ion. Các hiệu ứng này cho thấy có một thành phần ảo của hàm điện môi. Hàm điện môi của kim loại được biểu diễn:

$$\epsilon_1 = \epsilon_r + i\epsilon_i \quad (9)$$

trong đó ϵ_r là phần thực và ϵ_i là phần ảo.

Nói chung $|\epsilon_i| \gg |\epsilon_r|$, biểu thức của số sóng tại mặt phân cách của các plasmon được biểu diễn như sau [22]:

$$k_x = k'_x + ik''_x = \left[\frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_2}{\epsilon_r + \epsilon_2} \right)^{1/2} \right] + i \left[\frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_2}{\epsilon_r + \epsilon_2} \right)^{3/2} \frac{1}{2\epsilon_r} \right] \quad (10)$$

Biểu thức vector sóng cho ta ý nghĩa vật lý của sóng điện từ trong kim loại là biên độ không gian của các plasmon và yêu cầu để có sự kết hợp vector sóng tại mặt phân cách.

Đối với một sóng SPP lan truyền dọc theo một bề mặt kim loại, năng lượng của nó sẽ bị mất do sự hấp thụ của kim loại hoặc bị bức xạ vào không gian tự do. Tại một khoảng cách x , cường độ sóng plasmon giảm theo hệ số $\exp[-2k''_x x]$. Độ dài lan truyền plasmon được định nghĩa là khoảng cách mà sóng plasmon có cường độ giảm đi e lần, được cho bởi công thức [24]:

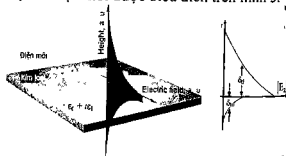
$$L = \frac{1}{2k''_x} \quad (11)$$

Tương tự như vậy, điện trường giảm một cách nhanh chóng theo chiều vuông góc với bề mặt kim loại. Ở các tần số thấp, sự thâm nhập của SPP vào kim loại gần đúng với công thức độ xuyên sâu của một trường vào kim loại. Trong môi trường điện môi, trường sẽ giảm chậm hơn nhiều. Độ xuyên sâu của trường plasmon vào kim loại δ_m và điện môi δ_d được biểu diễn theo các công thức [19, 24]:

$$\delta_m = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{|\epsilon_r| + \epsilon_2}{\epsilon_r^2} \right)^{1/2} \quad (12a)$$

$$\delta_d = \frac{\lambda}{2\pi} \left(\frac{|\epsilon_r| + \epsilon_2}{\epsilon_2^2} \right)^{1/2} \quad (12b)$$

Độ xuyên sâu của trường plasmon vào kim loại và điện môi được biểu diễn trên hình 5.



Hình 5. Minh họa độ xuyên sâu của trường plasmon vào kim loại và điện môi [19, 25]

Lý thuyết Mie giải thích màu tán xạ của các hạt nano kim loại dạng keo

Trái với bề mặt kim loại liên tục, các hạt kim loại keo biểu thị màu sắc mạnh mẽ do sự kết

hợp của hai quá trình hấp thụ và tán xạ. Trên bề mặt gương kim loại, các điện tử có thể chuyển động trên các khoảng cách lớn. Trong các hạt keo kim loại, các khoảng cách bị giới hạn bởi kích thước của hạt. Do plasmon bề mặt của các hạt keo không lan truyền ra xa như trên màng kim loại các plasmon bề mặt của các hạt nano kim loại còn được gọi là các plasmon định xứ. Các lời giải chung của bài toán tán xạ của một hạt cầu kim loại đơn theo lý thuyết điện động lực học lần đầu tiên được Mie đưa ra năm 1908 [16]. Mie đã áp dụng lý thuyết tổng quan về sự tán xạ ánh sáng trên các hạt nhỏ giải thích hiện tượng thay đổi màu sắc của các hạt keo vàng. Ông đã sử dụng các phương trình Maxwell với điều kiện biên thích hợp trong hệ tọa độ cầu với các khai triển đa thức của từ trường và điện trường cho ánh sáng tới từ đó đưa ra kết quả tính toán chính xác cho sự tương tác ánh sáng với các hạt nano kim loại hình cầu. Lý thuyết Mie đã mô tả hệ số dập tắt - extinction coefficient (bao gồm hấp thụ và tán xạ) của các hạt cầu có kích thước tùy ý. Thực tế các phương trình Maxwell có thể giải được cho 11 dạng hình học với các điều kiện biên khác nhau như ống hình trụ vô hạn, ellipsoid, hai hạt cầu, một hình cầu và một hình phẳng, hình hộp, các vỏ cầu... [17]. Tuy nhiên hầu hết các tính toán được áp dụng cho hạt hình cầu. Các đặc trưng phổ của các hạt nano chỉ có thể khảo sát đối với một tập hợp lớn các hạt này. Do đó, sử dụng mô hình theo lý thuyết Mie cho ta các kết quả hợp lý.

Các tính chất quang phụ thuộc vào kích thước của các hạt keo đã được khảo sát chuyên sâu thông qua tán xạ Mie. Lý thuyết Mie mô tả toán lý sự tán xạ của bức xạ điện từ bởi các hạt cầu nhúng trong một môi trường liên tục. Nghiệm tán xạ Mie được giải bắt đầu với hệ phương trình Maxwell vi mô. Điện trường $\vec{E}$ và từ trường $\vec{H}$ được sử dụng cho các hàm biên độ tán xạ.

Trong giới hạn $2R \ll \lambda$ (với R là bán kính hạt và λ là bước sóng của ánh sáng trong môi

trường, thì dao động của điện tử được xem là plasmon dao động lưỡng cực và tiết diện dập tắt được viết dưới dạng đơn giản:

$$\sigma_{\text{ext}} = 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_2^{3/2} V \frac{\epsilon_1(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_2]^2 + [\epsilon_2(\omega)]^2} \quad (13)$$

trong đó $V = (4\pi/3)R^3$ là thể tích hạt nano cầu, ω là tần số góc của ánh sáng kích thích, c là vận tốc ánh sáng, ϵ_2 và $\epsilon_1(\omega) = \epsilon_r(\omega) + i\epsilon_i(\omega)$ tương ứng là các hàm điện môi của môi trường xung quanh hạt và của chính hạt. Tham số ϵ_2 được giả thiết là không phụ thuộc tần số, còn $\epsilon_1(\omega)$ là phức và là hàm của năng lượng. Điều kiện cộng hưởng được đáp ứng khi $\epsilon_r(\omega) = -2\epsilon_2$ nếu ϵ_2 là nhỏ và phụ thuộc yếu vào ω [14]. Điều này có nghĩa khi tiết diện dập tắt lớn nhất, ánh sáng truyền toàn bộ năng lượng của mình để kích thích sóng plasmon trong hạt kim loại.

Phổ hấp thụ UV-vis của các hạt nano keo có thể được tính từ lý thuyết Mie. Độ hấp thụ A của một dung dịch keo chứa N hạt trong một đơn vị thể tích được cho bởi:

$$A = (N\sigma_{\text{abs}}L/\ln 10) \quad (14)$$

trong đó σ_{abs} là tiết diện hấp thụ của kim loại và L là quang trình của ánh sáng. Số hạt trong một đơn vị thể tích dễ dàng được xác định từ số mol của các hạt nano..

Tiết diện tán xạ σ_{sca} được tính như sau:

$$\sigma_{\text{sca}} = \frac{k^4 V^2}{18\pi} |\epsilon_2 - 1|^2 \left[\frac{27}{(\epsilon_r + 2\epsilon_2)^2 + \epsilon_i^2} \right] \quad (15)$$

Ngoài ra người ta còn sử dụng mối liên hệ giữa tiết diện tán xạ (tiết diện dập tắt, tiết diện hấp thụ) với hiệu suất tán xạ Q_{sca} hiệu suất dập tắt Q_{ext} , hiệu suất hấp thụ Q_{abs} trong plasmon định xứ của các hạt nano kim loại theo các biểu thức [26]:

$$Q_{\text{sca}} = \frac{\sigma_{\text{sca}}}{S}, Q_{\text{ext}} = \frac{\sigma_{\text{ext}}}{S}, Q_{\text{abs}} = \frac{\sigma_{\text{abs}}}{S} \quad (16)$$

trong đó S là diện tích hạt nano cầu $S = \pi R^2$, R là bán kính. Các hiệu suất này cho thấy khả năng một hạt tán xạ ánh sáng ra ngoài tiết diện vật lý của nó. Chúng trở nên lớn hơn một

đơn vị tại vị trí gần bề mặt hạt là do trường gần bề mặt của hạt có thể lớn hơn giá trị trường trung bình của ánh sáng tới môi trường xung quanh hạt. Khi xét sự tăng cường hay dập tắt huỳnh quang bởi kim loại chúng ta mong đợi số hạng hấp thụ (σ_{abs}) gây ra sự dập tắt và số hạng tán xạ (σ_{scat}) gây ra sự tăng cường. Phương trình (13) và (15) chỉ ra rằng σ_{abs} tăng cùng với R^3 trong khi đó σ_{scat} tỷ lệ với R^6 . Do đó các hạt keo kim loại có kích thước lớn hơn sẽ có tỷ lệ tiết diện tán xạ trên tiết diện dập tắt lớn.

Các phương trình trên đã được sử dụng rộng rãi để giải thích phổ hấp thụ của các hạt nano kim loại nhỏ cả về định tính cũng như định lượng. Đối với các hạt lớn (hơn 20 nm trong trường hợp đối với các hạt nano vàng), cộng hưởng lưỡng cực phụ thuộc một cách rõ ràng vào kích thước hạt do x là hàm của bán kính R . Các hạt càng lớn, các mode bậc cao hơn càng trở nên quan trọng hơn do ánh sáng không thể phân cực các hạt nano một cách đồng nhất. Kết quả là các tác dụng trễ của trường điện từ qua hạt có thể gây ra những sự dịch phổ lớn và mở rộng phổ cộng hưởng plasmon bề mặt. Các mode bậc cao có đỉnh ở năng lượng thấp hơn do đó dải plasmon dịch về đỏ với sự tăng kích thước hạt. Điều này được minh họa trên hình 1.8, và kết quả là phù hợp với lý thuyết Mie. Do phổ hấp thụ quang học phụ thuộc trực tiếp vào kích thước hạt nên điều này được coi như một hiệu ứng kích thước bên ngoài. Lý thuyết Mie chứng minh rằng hệ số tắt không phụ thuộc vào kích thước hạt đối với trường hợp các hạt có kích thước nhỏ hơn 20 nm.

Tiết diện dập tắt của một hạt với hằng số điện môi ϵ_1 đặt trong môi trường có hằng số điện môi ϵ_2 còn được biểu diễn theo độ phân cực θ của quả cầu [14, 15]:

$$\sigma_{\text{ext}} = \sigma_{\text{abs}} + \sigma_{\text{scat}} = k_1 \text{Im}(\alpha) + \frac{k_1^4}{6\pi} |\theta|^2 \quad (16)$$

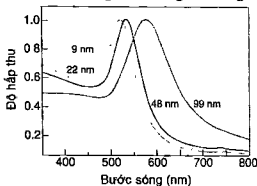
trong đó k là vectơ sóng của sóng plasmon bức xạ, $\text{Im}(\theta)$ là phần ảo của độ phân cực

được xác định qua biểu thức của θ như sau [14]:

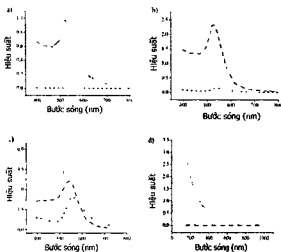
$$\theta = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \quad (17)$$

Như vậy, các tiết diện hấp thụ và tán xạ của hạt nano vàng có thể điều chỉnh bằng cách thay đổi kích thước và hình dạng của chúng. Do có hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt, tiết diện tán xạ và hấp thụ của hạt nano kim loại lớn hơn đáng kể tiết diện hấp thụ và huỳnh quang của chất màu thường dùng trong hiện ảnh sinh học và y sinh. Từ lý thuyết Mie người ta đánh giá được rằng tiết diện quang của các hạt nano cầu vàng cao hơn khoảng 4-5 bậc của các phân tử chất màu. Như vậy, các hạt nano vàng dạng cầu với đường kính 40 nm có tiết diện hấp thụ $2,93 \cdot 10^{15} \text{ m}^2$ (tương ứng với hệ số hấp thụ mol lý thuyết khoảng $\sim 7,7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ở bước sóng cực đại 530 nm, 4 bậc cao hơn hệ số tắt của Rhodamine 6G (cỡ $1,2 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ở 530 nm) và malachite green ($1,5 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ở 617 nm) [27]. Hơn nữa, lý thuyết tán xạ Mie chỉ ra rằng độ lớn của tán xạ ánh sáng trong vùng nhìn thấy của hạt vàng 80 nm ($\sigma_{\text{scat}} \sim 1,2 \times 10^{14} \text{ m}^2$ ở 560 nm) là tương đương với tán xạ từ hạt vi cầu polystyrene với đường kính 300 nm ($\sigma_{\text{scat}} \sim 1,8 \times 10^{14} \text{ m}^2$) ở cùng bước sóng ánh sáng (thường được sử dụng trong hiện ảnh đồng tiêu - confocal imaging). Đối với cùng một cường độ ánh sáng kích thích, số photon do fluorescein phát ra (hệ số bức xạ $\sim 9,2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ở 483 nm, được giả thiết là hiệu suất lượng tử bằng 1) là 5 bậc thấp hơn ánh sáng tán xạ từ hạt vàng 80 nm dạng cầu (hệ số tán xạ mol $\sim 3,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ tại 560 nm). Hình 7 biểu diễn phổ hấp thụ, tán xạ và dập tắt (extinction) của các hạt nano vàng với các kích thước khác nhau (được tính theo lý thuyết Mie). Hạt vàng đường kính 20 nm thể hiện hiệu ứng hấp thụ cộng hưởng plasmon định xứ là chủ yếu với phần không đáng kể ánh sáng tán xạ. Nhưng khi đường kính của hạt tăng từ 20 nm lên 80 nm, tỷ lệ đóng góp của tán xạ plasmon tăng lên đáng kể. Độ lớn

của tán xạ ánh sáng trong vùng nhìn thấy của hạt vàng 80 nm ($\sigma_{\text{scat}} \sim 1,2 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ ở 560 nm) là tương đương với tán xạ từ hạt vi cầu polystyrene với đường kính 300 nm ($\sigma_{\text{scat}} \sim 1,8 \times 10^{-14} \text{ m}^2$) ở cùng bước sóng ánh sáng.



Hình 6. Phổ hấp thụ cộng hưởng Plasmon của các hạt nano vàng kích thước 9, 22, 48 và 99 nm [28]



Hình 7. Tính toán các hiệu suất hấp thụ Q_{obs} (đường gạch), hiệu suất tán xạ Q_{scat} (đường chấm), và hiệu suất dập tắt Q (đường liền) cho các hạt cầu nano vàng kích thước 20 nm (a), 40 nm (b), 80 nm (c), và polystyrene nanospheres kích thước 300 nm (d) [29]

Hầu hết các lý thuyết đưa ra đều giả thiết rằng hằng số điện môi của hạt phụ thuộc vào kích thước với các hạt có đường kính trung bình nhỏ hơn 20 nm. Kreibitz và Von Fragstein [30, 31] đề xuất tán xạ điện từ trên bề mặt tăng lên đối với các hạt nhỏ khi mà quãng đường tự do trung bình của điện tử dẫn bị giới hạn bởi kích thước vật lý của hạt. Quãng đường tự do trung bình của điện tử trong hạt vàng và bạc lần lượt là 40 và 50 nm. Nếu các

điện tử va chạm đàn hồi với bề mặt hoàn toàn ngẫu nhiên, sự đồng pha dao động ngẫu nhiên bị mất. Sự va chạm không đàn hồi của điện tử với bề mặt cũng làm thay đổi pha. Hạt càng nhỏ thì các điện tử chạm tới bề mặt của hạt càng nhanh. Điện tử sau đó có thể tán xạ trên bề mặt và mất tính đồng pha nhanh hơn là đối với hạt có kích thước lớn hơn. Do đó, độ rộng phổ plasmon tăng khi bán kính của hạt giảm. Drude đã đưa ra công thức diễn tả sự phụ thuộc của hằng số điện môi vào kích thước hạt [14] ϵ_D :

$$\epsilon_D = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (18)$$

trong đó $\omega_p^2 = \rho e^2 / \epsilon_0 m_{\text{eff}}$ là tần số của plasmon khối, ρ là mật độ điện tử tự do, e là điện tích, ϵ_0 là hằng số điện môi trong chân không và m_{eff} là khối lượng hiệu dụng của điện tử, γ là hằng của bán kính hạt r như sau:

$$\gamma(r) = \gamma_0 + \frac{A v_F}{R}, \quad (19)$$

trong đó γ_0 là hằng số tắt của vật liệu khối, A là một tham số phụ thuộc vào chi tiết các quá trình tán xạ (tức là tán xạ đẳng hướng hoặc tán xạ khuếch tán) và v_F là vận tốc của điện tử có năng lượng bằng mức Fermi.

Như vậy, sự phụ thuộc $1/R$ của độ rộng phổ plasmon được hiệu chỉnh như hàm của kích thước cho các hạt nano được diễn tả bằng gần đúng lưỡng cực trong vùng kích thước nội tại “intrinsic” ($R < 20$ nm). Thông số A được sử dụng như một thông số “làm khớp các giá trị thực nghiệm”. Ưu điểm lớn nhất của lý thuyết này là đã đưa ra được mô hình về sự phụ thuộc của hằng số điện môi vào kích thước của hạt.

Cho tới hiện nay, các nghiên cứu chứng tỏ sự phụ thuộc đỉnh hấp thụ cộng hưởng plasmon của hạt vàng kích thước nhỏ $R < 20$ nm và hạt vàng càng nhỏ thì đỉnh hấp thụ plasmon càng phụ thuộc vào môi trường bao quanh chúng. Đây cũng là một lợi thế ứng dụng.

Sự phụ thuộc các tính chất quang vào hình dạng hạt - lý thuyết Gans

Dao động plasmon bề mặt trong các hạt nano kim loại sẽ bị biến đổi nếu dạng của các hạt này lệch khỏi dạng cầu. Các tính chất tán xạ của các hạt kim loại phụ thuộc vào hình dạng có thể được giải bằng lý thuyết Mie với các hiệu chỉnh của Gans.

Theo lý thuyết Gans, có một sự thay đổi trong cộng hưởng plasmon bề mặt khi hình dạng hạt lệch khỏi dạng cầu [28]. Trong trường hợp này, khả năng phân cực lưỡng cực theo chiều ngang và dọc không còn là các cộng hưởng tương đương. Do đó có hai cộng hưởng plasmon xuất hiện: một cộng hưởng plasmon theo chiều dọc bị dịch đỏ và được mở rộng và một là cộng hưởng plasmon ngang. Theo Gans, đối với các thanh nano vàng, sự hấp thụ plasmon chia tách thành hai dải tương ứng với dao động của các điện tử tự do cùng phương và vuông góc với trục dài của các thanh nano. Khi tỷ lệ tương quan giữa hai trục của hạt nano tăng thì khoảng cách năng lượng giữa các đỉnh cộng hưởng của hai dải plasmon tăng (hình 8). Dải năng lượng cao nằm xung quanh 520 nm tương ứng với dao động của các điện tử vuông góc với trục chính (trục dài) và được gọi là hấp thụ plasmon dọc. Dải plasmon đó giữ không đổi với tỷ lệ tương quan giữa hai trục và trùng với cộng hưởng plasmon của chấm nano. Còn dải hấp thụ ở năng lượng thấp là của các dao động của điện tử dọc theo trục chính và được gọi là hấp thụ plasmon dọc. Hình 8 cũng chỉ ra phổ hấp thụ của hai thanh nano vàng với các tỷ lệ tương quan giữa hai trục là 2,7 và 3,3. Cũng từ phổ đó cho thấy rằng, cực đại dải plasmon theo trục dài (vòng tròn) dịch đỏ khi tăng tỷ lệ tương quan R, trong khi đó cực đại dải plasmon theo trục ngang (ô vuông) không thay đổi.

Phổ hấp thụ của các thanh nano vàng (Au nanorod) với tỷ lệ tương quan ρ được Gans tính toán dựa trên cơ sở lý thuyết Mie với gần đúng lưỡng cực [32]. Tiết diện dập tắt σ_{ext} cho hình thon dài elip được biểu diễn bởi phương trình:

$$\sigma_{ext} = \frac{\omega}{3c} \epsilon_m^{3/2} V \sum_i \frac{\left(\frac{1}{P_i} \right) \epsilon_2}{\left\{ \epsilon_1 + \left[\frac{(1-P_i)}{P_i} \right] \epsilon_m \right\}^2 + \epsilon_2^2} \quad (20)$$

trong đó P_i là các thừa số khử cực dọc theo ba trục A, B và C của thanh nano, với $A > B = C$, được xác định khi:

$$P_A = \frac{1 - \zeta^2}{\zeta^2} \left[\frac{1}{2\zeta} \ln \left(\frac{1 + \zeta}{1 - \zeta} \right) - 1 \right] \quad (21)$$

$$P_B = P_C = \frac{1 - P_A}{2} \quad (22)$$

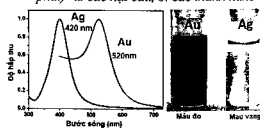
và tỷ lệ tương quan ρ có mối liên hệ như sau:

$$\zeta = \left[1 - \left(\frac{B}{A} \right)^2 \right]^{1/2} = \left(1 - \frac{1}{\rho^2} \right)^{1/2} \quad (23)$$

Như vậy hệ số dập tắt của các hạt nano kim loại gồm hai thành phần hấp thụ và tán xạ phụ thuộc vào kích thước hạt R. Tiết diện dập tắt tỷ lệ với R^3 và tiết diện tán xạ tỷ lệ với R^6 . Kích thước hạt càng lớn thì khả năng tán xạ ánh sáng càng mạnh, do đó màu sắc tán xạ của dung dịch các hạt nano kim loại sẽ khác nhau đối với các hạt có kích thước và hình dạng khác nhau. Hình 8 biểu diễn màu tán xạ thực của các hạt nano vàng phụ thuộc vào hình dạng và kích thước hạt. Hình 9 trình bày phổ hấp thụ cộng hưởng plasmon của hai dung dịch vàng và bạc với cùng kích thước hạt 20 nm.



Hình 8. Ảnh hiển vi điện tử truyền qua của các hạt nano vàng (bên trái) và ảnh tán sắc của chúng (bên phải): a. các hạt cầu, b. các thanh nano



Hình 9. Phổ hấp thụ cộng hưởng plasmon và màu tán xạ của hai dung dịch hạt nano vàng và bạc với cùng kích thước hạt 20 nm [33]

KẾT LUẬN

Tính chất quang (ở đây là hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt) của các hạt nano kim loại phụ thuộc và hình dạng và kích thước hạt. Tính chất quang của các cấu trúc nano kim loại được hiểu qua tương tác của ánh sáng tới với bề mặt kim loại gây ra hiệu ứng cộng hưởng plasmon bề mặt. Trong các màng kim loại, sóng plasmon có khả năng lan truyền dọc theo biên phân cách kim loại – điện môi hoặc bức xạ ra trường xa trong điều kiện thích hợp. Trái với bề mặt kim loại liên tục, các hạt nano kim loại dạng cầu (các hạt keo kim loại) biểu thị màu sắc mạnh mẽ do sự kết hợp của hai quá trình hấp thụ và tán xạ. Trong các hạt nano keo kim loại, các khoảng cách bị giới hạn bởi kích thước của hạt. Do đó plasmon bề mặt của các hạt keo không lan truyền ra xa như trên màng kim loại các plasmon bề mặt của các hạt nano kim loại còn được gọi là các plasmon định xứ. Cộng hưởng Plasmon xảy ra trong các hạt này quy định các màu sắc tán xạ của chúng do hệ số dập tắt của các hạt kim loại phụ thuộc vào kích thước hạt. Các hạt có kích thước lớn thì thành phần tán xạ chiếm ưu thế. Đó là lý do tại sao kim loại khối chủ yếu tán xạ ánh sáng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Geddes C.D. (2015), "Review in *Plasmonics 2015*", Springer, ISBN: 978-3-319-24604-8
2. Wang A.X., and Kong X. (2015), "Review of Recent Progress of Plasmonic Materials and Nano-Structures for Surface-Enhanced Raman Scattering", *Materials* 2015, 8, 3024-3052
3. Lakowicz J.R. (2005), Radiative decay engineering 5: metal-enhanced fluorescence and plasmon emission, *Anal Biochem.* 337, Elsevier, 171-194
4. Dittlbacher H., Krenn J. R., Felidj N., Lamprecht B., Schider B., Salerno M., Leitner A., and Aussenegg F. R. (2002), "Fluorescence imaging of surface plasmon field", *Appl Phys Lett* 80(3), pp 404-406
5. Willets K. A. and Van Duyne R. P. (2007), "Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing", *Annu Rev Phys Chem* 58, pp 267-297.
6. K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz (2003), "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment", *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 668-677
7. Ritchie R. H. (1957), "Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films", *Physical Review* 106 (5), 874-881
8. Turbadar T. (1959), "Complete Absorption of Light by Thin Metal Films", *Proc Phys Soc* 73 40
9. Kretschmann E. (1972), "The angular dependence and the polarisation of light emitted by surface plasmons on metals due to roughness", *Optics Communications* 5 (5): 331-336.
10. Otto A. (1968), "Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection", *Z. Phys* 216, 398-410
11. Raether H. (1988), "Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings", Springer Tracts in Modern Physics 111, New York, ISBN 0-387-17363-3, 136
12. Polman A., Harry H. A. (2005), "Plasmonics: optics at the nanoscale". *Materials Today* 8 (2005): 56
13. M. H. Ha; Tatsuro E.; Kagan K., Miyuki C., Do-Kyun K., Shohei Y., Yuzuru T., Eiichi T. (2007), "A localized surface plasmon resonance based immunosensor for the detection of casein in milk", *Science and Technology of Advanced Materials* 8 (4): 331
14. Ghosh S. K. and Pal T (2007), "Interparticle Coupling Effect on SPR of Au Nanoparticles", *Chemical Reviews*, 107(11), 4797-4862
15. Lakowicz J. R. (2001), "Radiative decay engineering: biophysical and biomedical applications", *Anal Biochem* 298, pp 1-24
16. Mie G. (1908), "Contributions to the optics of turbid media especially colloidal metal solutions" *Ann Phys* 25, 377
17. Sönnichsen C. (2001), "Plasmons in metal nanostructures", Dissertation der Fakultät für Physik der, Ludwig-Maximilians-Universität München, Hamburg
18. Wei A. (2004), "Plasmonic nanomaterials. Enhanced optical properties from metal nanoparticles and their ensembles", Nanoparticles: Building Blocks for Nanotechnology 7, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, 173-200
19. Barnes W.L., Dereux A. & Ebbesen T.W. (2003), "Surface Plasmon subwavelength optics", *Nature* 424, 824-830
20. Yun C. S., Javier A., Jennings T., Fisher M., Hira S., Peterson S., Hopkins B., Reich N. O., and Strouse G. F. (2005), "Nanometal Surface Energy

Transfer in Optical Rulers, Breaking the FRET Barrier", *J Am Chem Soc* 127(9), 3115-3119

21. Zayats A. V., Smolyaninov I. I., Maradudin A. A. (2005), "Nano-optics of surface plasmon polaritons", *Phys Rep* 408, 131 - 314

22. Cottam M. G. (1989), "Introduction to Surface and Superlattice Excitations", New York: Cambridge University Press.

23. Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th Edition, Wiley 2005

24. Homola J. (2006), "Surface Plasmon Resonance Based Sensors". Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors, Berlin: Springer-Verlag.

25. Zoran Jakšić (2011), "Plasmonic waveguides based on synthetic nanomembranes", SPIE Newsroom, Nanotechnology

26. DeBono, R. F., Helluy, A., Heimlich, M., & Krull, U. J. (1993), "Applications of silver island films for the preparation of fluorescently based chemical sensors". *Sensors and Actuators B Chemical* 11 (1), Elsevier, 487-497

27. Niederberger M. (2006), "Colloidal Gold", *Chem. Rev.*, pp. 104-293

28. Link S., El-Sayed M. A. (1999), "Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods" *J Phys Chem B* 103 (40), pp 8410-8426

29. El-Sayed M. A. (2006), "Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine", *J. Phys. Chem. B*, 110, 7238-7248

30. Kreibig U., Frangstein C. V. (1969), "The limitation of electron mean free path in small silver particles" *Z Phys* 224, pp 307 - 323

31. Kreibig U., Vollmer M. (1995), "Optical Properties of Metal Clusters", Berlin: Springer-Verlag.

32. Klabunde K.J. (2001), "Nanoscale Materials in Chemistry", John Wiley & Sons, Inc

Liz-Marzan L.M. (2004), *Materials Today*, 7 (2), 26

SUMMARY

OPTICAL PROPERTIES OF METALLIC NANOSTRUCTURES: SURFACE PLASMON RESONANCE EFFECT

Chu Viet Hà^{*}
College of Education - TNU

This paper presents briefly the review of optical properties and the surface plasmon resonance effect of metal nanostructures. The optical properties of metallic nanostructures are figured out via the interaction of light and the metallic surface that causes the surface plasmon resonance effect. Surface plasmons (SPs) are coupled modes of electromagnetic field and free electrons in metal. In the metallic nanofilms, plasmon waves have the ability to spread along the interface of the metal and dielectric or radiate in the far-field. Contrary to the continuous metallic surface, the spherical metallic nanoparticles (colloidal particles) denote the powerful color due to the combination of absorption and scattering processes. In colloidal metallic nanoparticles, the distance is limited by the size of the particles, therefore, the surface plasmon of colloidal particles are not spread out as far as the metal films - the surface plasmons of spherical metallic nanoparticles is also known as the located plasmons. Plasmon resonance in metallic nanoparticles regulates scattering colors because the extinction coefficient of the metal particles depends on particle size.

Key words: plasmon resonance effect, metallic nanoparticles, optical properties.

Ngày nhận bài: 04/01/2016; Ngày phản biện: 20/2/2016; Ngày duyệt đăng: 15/3/2016

Phản biện khoa học: TS. Phạm Hữu Kiên - Trường Đại học Sư phạm - ĐHTN

^{*} Email: chuvietha@tnu.edu.vn