

文章编号:1671-6833(2013)03-0026-04

# 铁磁壳层纳米颗粒周围局域电场的研究

范春珍, 王俊俏, 程永光, 梁二军

(郑州大学 物理工程学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:**研究了在外加磁场的影响下,铁磁流体溶液中壳层纳米颗粒周围局域电场的分布.其中,壳层结构的铁磁纳米颗粒是由磁性纳米颗粒(钴)核与贵金属(金)壳组成.该结构将金属的光学性质和颗粒的磁场驱动效应有效地结合起来.在外加磁场的影响下,复合铁磁颗粒将会沿着外加磁场的方向排列,形成磁纳米链.磁纳米链中复合颗粒在外加磁场的影响下发生极化,导致颗粒之间产生相互作用.通过解拉普拉斯方程,可以得到复合颗粒周围局域电场的表达式.计算结果表明,壳层颗粒周围的局域电场与金属壳层厚度、复合颗粒之间的距离以及颗粒中心连线的夹角有密切关系.

**关键词:**核壳纳米颗粒;拉普拉斯方程;局域电场

**中图分类号:** O 441.6

**文献标志码:** A

doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2013.03.007

## 0 引言

壳层结构的复合纳米颗粒通常是由一种材料通过化学键或其他相互作用包覆另一种材料组成,该类材料既有本身独特的性质又可通过材料之间的耦合而形成独特的光、电、磁、催化等物理和化学性质<sup>[1]</sup>.其中一种典型的壳层结构是磁性纳米颗粒包覆金属壳层,它能够将材料的磁响应特性和光学特性有效地结合起来<sup>[2]</sup>.该类材料优异的物理和化学性质主要是由颗粒大的比表面积和表面基团的修饰引起的:一方面磁性颗粒在外加磁场的影响下能够实现有序排列,另一方面金属壳层的表面等离子特性也会被激发出来,这使得壳层结构的纳米颗粒具有良好的生物相容性.目前常用原位复合、自组装技术、化学镀等方法来实现壳层结构的制备,例如,通过化学合成和表面修饰制备而来的铁氧化物金属壳层结构<sup>[4]</sup>  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Au}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Ag}$  等.其中,磁性纳米颗粒可通过共沉淀法制备( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  铁离子在碱性溶液下反应);金属壳层或者金属纳米颗粒可通过对  $\text{HAuCl}_4$  或者  $\text{AgNO}_3$  的还原而得到<sup>[5]</sup>.理论研究方面 Lam<sup>[6]</sup> 通过矩阵方程研究有序排列的立方结构磁性纳米颗粒的有效磁导率与颗粒的体积分数

之间的关系;Jones 等人<sup>[7]</sup> 将相邻颗粒间的多偶极相互作用等价于中心球处得到柱状纳米颗粒链的有效介电常数.

笔者主要研究了铁磁流体溶液中壳层铁磁金属复合纳米颗粒在外加磁场影响下的局域电场分布.铁磁流体是一种胶体溶液,由直径约 10 nm 的磁性颗粒悬浮在极性或者非极性溶液中构成.笔者选取的复合颗粒是由磁性颗粒钴包覆贵金属金( $\text{Co} @ \text{Au}$ )构成,基质溶液为水.通过解拉普拉斯方程得到复合颗粒周围电场分布,进一步分析复合颗粒壳层厚度、颗粒之间的距离等因素对局域电场的影响.

## 1 计算方法

通常情况下,在没有外加磁场时铁磁流体中的纳米颗粒随机地分散在基质液体中.在外加磁场的影响下,壳层结构的复合铁磁金属纳米颗粒将沿着外磁场方向排列成链状结构,如图 1 所示.在数值计算过程中,笔者研究了磁颗粒钴外面包覆贵金属金( $\text{Co} @ \text{Au}$ )纳米复合颗粒.对于贵金属纳米材料,描述材料性质的介电常数是一个与频率有关的复数.笔者选取壳层金的介电常数为  $\varepsilon_1(\omega)$ ,其表达形式遵循 Drude critical points 模

收稿日期:2012-12-02;修订日期:2013-02-27

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11104252);教育部博导类课题资助项目(2011410111000);河南省基础与前沿资助项目(122300410162);郑州市创新团队资助项目(2011-03).

作者简介:范春珍(1983-),女,河南孟州人,郑州大学讲师,博士,主要从事复杂流体光学性质的研究, E-mail: chunzhen@zzu.edu.cn.

型<sup>[8]</sup>,该介电常数的表达式能够很好地符合在波长范围(100~1000 nm)内的实验数据。

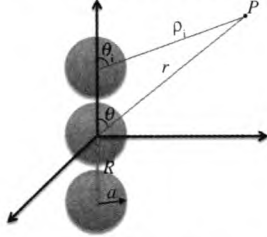


图1 在外加磁场影响下,铁磁复合颗粒排列成有序的链状结构示意图

Fig.1 The schematic structure of the ferromagnetic core/shell nanoparticles under the influence of the applied magnetic field

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_D^2}{\omega(\omega + i\gamma)} + \sum_{p=1}^2 \frac{A_p \Omega_p}{\Omega_p - \omega - i\Gamma_p} \cdot \left( \frac{e^{i\phi_p}}{\Omega_p - \omega - i\Gamma_p} + \frac{e^{-i\phi_p}}{\Omega_p + \omega + i\Gamma_p} \right). \quad (1)$$

式中: $\varepsilon_\infty$ 为高频介电常数; $\omega_D$ 为块状金的等离子体频率; $\gamma_D$ 为电子碰撞频率; $\Omega_L$ 为粒子的共振频率; $\Gamma_p$ 为阻尼系数.磁颗粒钴的介电常数为 $\varepsilon_2$ ,且 $\varepsilon_2 = -25 + 4i$ .

复合颗粒的有效介电常数 $\varepsilon_e$ 可由Maxwell-Garnett公式得到<sup>[9]</sup>:

$$\frac{\varepsilon_e(\omega) - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_e(\omega) + 2\varepsilon_2(\omega)} = f \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2(\omega)}. \quad (2)$$

式中: $f$ 为磁纳米颗粒与复合颗粒的体积比,基质液体为水,其介电常数为1.77.有效介电常数为 $\varepsilon_e(\omega)$ 的复合颗粒在外加磁场的影响下,麦克斯韦方程组满足以下关系<sup>[10]</sup>: $\nabla \cdot D = 0$ ; $\nabla \times E = 0$ .

在球坐标 $(r, \theta, \varphi)$ 下,铁磁金属复合颗粒内、外的电势表达式为

$$\phi_{\text{ind}}(r, \theta, \varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n A_{nm} \left( \frac{r}{R} \right)^n Y_{nm}(\theta, \varphi), r < R; \quad (3)$$

$$\phi_{\text{out}}(r, \theta, \varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n B_{nm} \left[ \left( \frac{r}{R} \right)^n + C_{nm} \cdot \left( \frac{R}{r} \right)^{n+1} \right] Y_{nm}(\theta, \varphi), r > R. \quad (4)$$

其中, $Y_{nm} = P_n(\cos\theta)\cos m\varphi$ , $P_n(\cos\theta)$ 为联合勒让德多项式,指数 $n$ 代表对链状内所有颗粒的求和(除中心处外).根据壳层颗粒内外电势的连续性( $\phi_{\text{ind}} = \phi_{\text{out}}$ )以及电场的连续性( $E_{\text{ind}} = E_{\text{out}}$ )这一边界条件,多项式系数 $A_{nm}$ 、 $B_{nm}$ 、 $C_{nm}$ 之间的关系为

$$B_{nm} = \frac{(1+K)n+1}{(1-K)n} C_{nm}; A_{nm} = \frac{2n+1}{(1-K)n} C_{nm}.$$

其中,参数 $K = \varepsilon_e/\varepsilon_m$ 代表复合颗粒的有效介电

常数与基质液体的比值.为了得到3个未知系数 $A_{nm}$ 、 $B_{nm}$ 、 $C_{nm}$ ,尚需一组 $C_{nm}$ 的表达形式.利用整个体系的周期性,复合颗粒周围的局域电场等价于颗粒周围的多偶极子作用于其上以及外场诱导电场的叠加<sup>[7,10]</sup>.利用球极坐标 $(\rho_i, \theta_i, \varphi_i)$ ,得

$$\sum_{n,m} B_{nm} \left( \frac{r}{R} \right)^n Y_{nm}(\theta, \varphi) = \sum_i \sum_{n,m} C_{nm} \left( \frac{R}{\rho_i} \right)^{n+1} Y_{nm}(\theta_i, \varphi_i) + E_0 r \cos(\theta). \quad (5)$$

式中: $\rho_i$ 为空间任意一点到纳米颗粒中心处的距离; $R$ 为相邻纳米颗粒之间的距离.至此,得到了3个多项式系数之间的关系,带入复合颗粒内、外的电势表达式,可得

$$\phi_{\text{ind}}(r, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} G_{2n-1} C_{2n-1} \left( \frac{r}{R} \right)^{2n-1} P_{2n-1} \cos(\theta), r < R; \quad (6)$$

$$\phi_{\text{out}}(r, \theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \left( D_{2n-1} C_{2n-1} \left( \frac{r}{R} \right)^{2n-1} + C_{2n-1} \cdot \left( \frac{R}{r} \right)^{2n} \right) P_{2n-1} \cos(\theta), r > R. \quad (7)$$

利用关系式 $E_r = -\frac{\partial \phi}{\partial r}$ , $E_\theta = -\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial \theta}$ ,复合

颗粒内、外电场强度 $E$ 与 $r, \theta$ 的关系分别为

$$E_{r(\text{ind})} = -\frac{1}{R} \sum_{n=1}^{\infty} (2n-1) G_{2n-1} C_{2n-1} \left( \frac{r}{R} \right)^{2n-2} P_{2n-1}; \quad (8)$$

$$E_{\theta(\text{ind})} = -\frac{1}{R} G_{2n-1} C_{2n-1} \left( \frac{r}{R} \right)^{2n-2} P'_{2n-1}; \quad (9)$$

$$E_{r(\text{out})} = -\frac{1}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \left( (2n-1) D_{2n-1} \left( \frac{r}{R} \right)^{2n-2} - 2n \cdot \left( \frac{R}{r} \right)^{2n+1} \right) C_{2n-1} P_{2n-1}; \quad (10)$$

$$E_{\theta(\text{out})} = -\frac{1}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \left( D_{2n-1} \left( \frac{r}{R} \right)^{2n-2} + 2n \left( \frac{R}{r} \right)^{2n+1} \right) C_{2n-1} P'_{2n-1}. \quad (11)$$

## 2 结果与讨论

通过解拉普拉斯方程,得到了复合纳米颗粒周围局域电场分布的表达式.图2给出了复合铁磁纳米颗粒外的局域电场 $E_{\text{out}}/E_0$ 与壳层体积分数 $f$ 之间的关系.其中,入射波长 $\lambda$ 的范围从100~1000 nm,复合颗粒之间的距离 $L$ 为2.2R nm.计算结果表明,增强的局域电场强度随着壳层厚度 $f$ 的增大而减弱,如图2(a)所示.当体积分数 $f$ 小于0.3时, $E_{\text{out}}/E_0$ 曲线分布中出现两个明显的共振峰如图2(b)实线 $f=0.15$ 所示.这主要是由纳米金属壳层内的自由电子在外加磁场下的集体震荡引起的.并且,随着体积分数的增大,共振

峰强度逐渐减弱且高频率范围内的共振峰逐渐消失( $f=0.9$ )。体积分数 $f$ 越大,代表金属壳层的厚度越小。较小的壳层厚度导致了金属壳层内的自由电子数目减少,使得自由电子间相互作用减弱。当 $f=1.0$ 时,整个体系只有磁纳米颗粒存在于基质液体中,体系的双共振峰消失。因此,纳米颗粒链中局域电场强度分布的差异是由金属壳层中自由电子间的相互作用引起的。

图3计算了复合颗粒外周围局域电场 $E_{out}/E_0$ 随着颗粒之间距离 $L$ 变化的关系。入射波长范

围从100 nm到1 000 nm,壳层体积分数 $f=0.3$ 。当复合颗粒之间的距离由 $L=2.1R$  nm增至 $3.0R$  nm时,颗粒之间发生强耦合相互作用, $E_{out}/E_0$ 电场强度得到明显的增强(如图3(a)所示);当颗粒之间的距离 $L$ 逐渐增大,颗粒之间相互作用逐渐减弱,共振峰强度减小( $L=2.5R$ ) (如图3(b)所示)。因此,随着金属壳层厚度的减弱和复合纳米颗粒之间距离的增大,复合颗粒内的局域电场分布则同样被发现强度逐渐减弱,且高频范围内的共振峰逐渐消失。

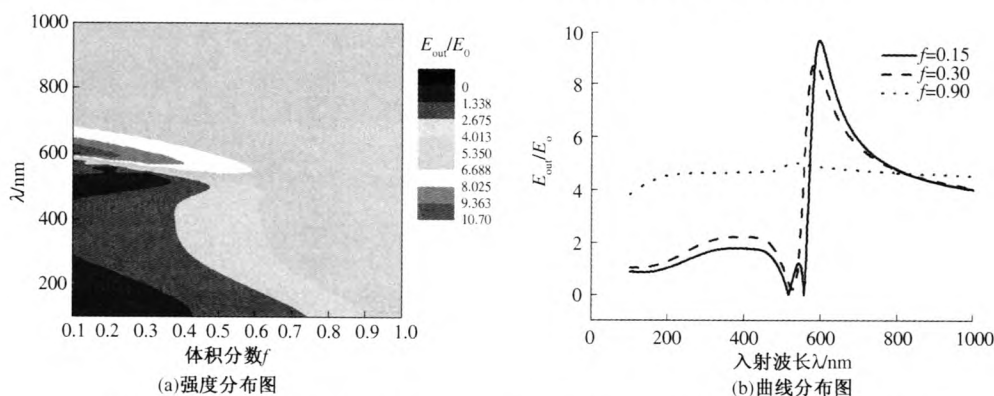


图2 铁磁复合颗粒外电场强度 $E_{out}/E_0$ 与体积分数 $f$ 和入射波长 $\lambda$ 之间的关系

Fig.2 The electric filed distribution outside the core/shell nanoparticle is illustrated as a function of the volume fraction and the incident wavelength

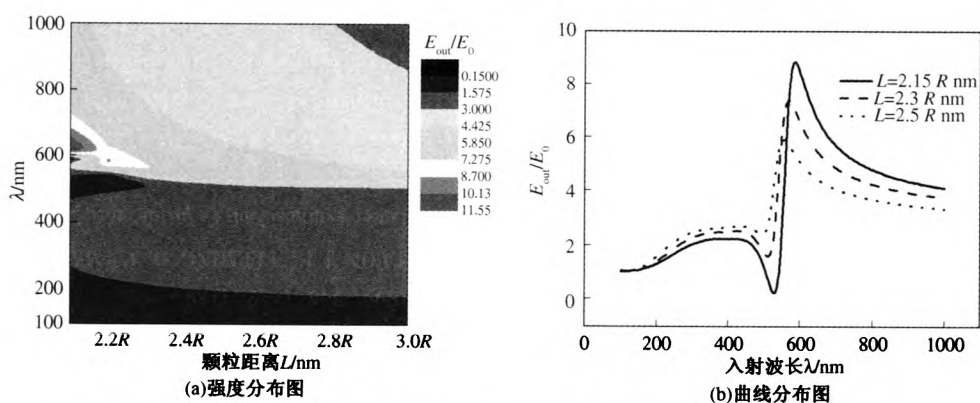


图3 铁磁复合颗粒外电场强度 $E_{out}/E_0$ 与颗粒间距离和入射波长之间的关系。

Fig.3 The electric filed distribution outside the core/shell nanoparticle as a function of interparticle distance and the incident wavelength

以上关于局域电场 $E_{out}/E_0$ 的计算结果针对的都是特定的角度 $\theta=45^\circ$ 。当夹角 $\theta$ 由 $0^\circ$ 逐渐变为 $90^\circ$ 时,颗粒周围局域电场分布结果如图4所示。当 $\theta$ 趋近于 $90^\circ$ 时,颗粒周围的局域电场逐渐减小,这主要是因为金属壳层内自由电子强耦合发生在 $\theta$ 等于 $0^\circ$ 处。并且,随着壳层体积分数的逐渐增大( $f$ 从0.3到0.5),局域电场强度逐渐减小。这是因为金属壳层厚度的改变会直接影响到参与共振的自由电子数。在 $\theta=0^\circ$ 时,可参与共振

的自由电子数也较多,共振峰较强;在 $\theta=90^\circ$ 时,电场强度减弱,可参与共振的自由电子数减少。以上结果表明,复合铁磁金属纳米颗粒之间存在增强的局域电场,将这种增强的局域电场和探针分子相结合可以被用做表面增强拉曼散射衬底。

### 3 结论

在外加磁场的影响下,壳层复合颗粒排列成有序的链状结构。通过解拉普拉斯方程得到了复

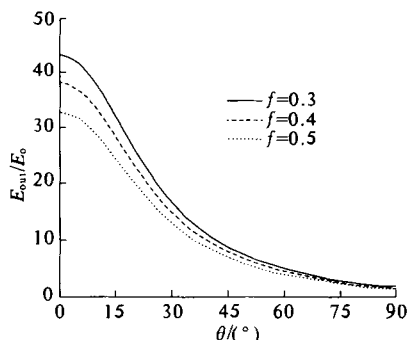


图4 铁磁复合颗粒外电场强度  
 $E_{out}/E_0$  与角度  $\theta$  之间的关系

Fig.4 Electric field distribution outside the core/shell nanoparticles is shown as a function of  $\theta$

合铁磁金属纳米颗粒周围的局域电场分布. 结果表明,增强的局域电场主要是由于金属壳层内自由电子的相互作用引起的,进而导致体系共振峰的出现. 随着壳层厚度的增大,壳层纳米颗粒之间距离的增大以及夹角  $\theta$  的增大,共振峰强度逐渐减弱,并且高频范围内的共振峰逐渐消失. 由贵金属包覆的磁性复合结构纳米粒子,具有超顺磁性、易于分离和表面易于修饰等优点,可作为生物医学领域中理想的光热转换颗粒,以及磁共振成像中的增强剂等.

#### 参考文献:

- [1] CHAUDHURIAND R G, PARIA S. Core/Shell Nanoparticles: classes, properties, synthesis, mechanisms, characterization, and applications [J]. Chemical Reviews, 2012, 112(4):2373 - 2433.
- [2] PAL S, MORALES M, MUKHERJEE P, et al. Synthesis and magnetic properties of gold coated iron oxide

- nanoparticles[J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(47):07B504 1 - 3.
- [3] PROZOROV P, KATABY G, PROZOROV R, et al. Effect of surfactant concentration on the size of coated ferromagnetic nanoparticles [J]. Thin Solid Films, 1999, 340(1-2):189 - 193.
- [4] LYON J L, FLEMING D A, MATTHEW B, et al. Letter synthesis of Fe oxide core/Au shell nanoparticles by iterative hydroxylamine seeding [J]. Nano Letters, 2004, 4(4):719 - 723.
- [5] NIKOOLAKHT B, EL-SAYED M A. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method [J]. Chemistry of Materials, 2003, 15(10):1957 - 1962.
- [6] LAM J. Magnetic permeability of a simple cubic lattice of conducting magnetic spheres [J]. Journal of Applied Physics, 1986, 60(12): 4230 - 4235.
- [7] MILLER R D, JONES T B. On the effective dielectric constant of columns or layers of dielectric spheres [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 1988, 21: 527 - 532.
- [8] VIAL A, LAROCHE T. Comparison of gold and silver dispersion laws suitable for FDTD simulations [J]. Applied Physics B: Lasers and Optics, 2008, 93(1): 139 - 143.
- [9] HUANG J P, YU K W. Enhanced nonlinear optical responses of materials: Composite effects [J]. Physics Reports, 2006, 431(3):87 - 172.
- [10] CHEN Y, SPRECHER A F, CONRAD H. Electrostatic particle-particle interactions in electrorheological fluids [J]. Journal of Applied Physics, 1991, 70(11): 6796 - 6803.

### Local Electric Field Distribution Around Core/Shell Nanoparticles in Ferrofluids

FAN Chun-zhen, WANG Jun-qiao, CHENG Yong-guang, LIANG Er-jun

(School of Physical Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** We investigate the electric field distribution around ferromagnetic nanoparticles (NPs) in ferrofluids under the influence of external magnetic field. Specifically, magnetic core (cobalt) coated with a metallic layer (gold) is considered, which incorporated optically active component with magnetic NPs. Due to the magnetic response, the core/shell NPs will align along the direction of external magnetic field, thus forming a linear NPs chain in the system. With the solution of Laplace's equations, electric fields inside and outside the NPs chain are explored as a function of the incident wavelength operating on the basis of mutual interaction among the polarized particles. Analytical study shows that the maximum magnitude of the electric field is closely related to the resonant incident wavelength, the metallic shell thickness and the inter-particle distance.

**Key words:** core-shell nanoparticle; Laplace's equation; local electric field