

بررسی خواص نوری نانو ذرات فلزی طلا و نقره با ساختار هسته-پوسته براساس تئوری می

کاظم نقوی^۱، سید محمد موسوی نسب^۲

^۱گروه فیزیک، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

^۲گروه فیزیک، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران (نویسنده مسئول)

چکیده

هنگامی که نانو ذرات فلزی نجیب در معرض تابش الکترومغناطیس قرار می گیرند در آن یک جذب قوی مشاهده می شود که منشا آن نوسان الکترونها در نوار هدایت است. به این نوسان که یک جذب قوی در ناحیه مرئی دارد جذب پلاسمون سطحی گفته می شود. در این مقاله خواص اپتیکی نانو ذرات فلزی هسته/پوسته برای شعاع های مختلف بررسی می کنیم و مشاهده می کنیم که با افزایش شعاع هسته/پوسته قله سطح مقطع جذب این نانو ذرات به سمت طول موج بلندتر و سطح مقطع جذب بیشتر پیش می رود.

واژه های کلیدی: نانو ذرات، هسته پوسته، طول موج، سطح مقطع جذب، سطح مقطع پراکندگی، نقره طلا

مقدمه

در سالهای اخیر تولید نانوذرات دوتایی به دلیل داشتن ویژگیهای منحصر بفرد فیزیکی و شیمیایی، توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده است. از طرفی وجود خواص جالب الکتریکی، اپتیکی و مغناطیسی متفاوت نانوذرات دوفلزی، باعث اهمیت ویژه این دسته از نانوذرات در بین نانو ساختارهای مختلف شده است. طلا بدلیل پایداری بالا در محیط های مختلف و قابلیت تنظیم خواص اپتیکی آن و همچنین برهمکنش ویژه ای بانور دارد که باعث تولید تشدید پلاسمونی در آن می شود این دسته از خصوصیات نوری و الکترونی متفاوت، باعث استفاده از نانوذرات طلا به عنوان کاتالیست های قوی یاسنسور حساس به نورد رزمینه های گوناگون صنعت و پزشکی شده است. از دیگر ویژگیهای ممتاز فلزات نجیب مانند طلا، نقره و مس وجود مد پلاسمون سطحی فعال اپتیکی در ناحیه مرئی و نزدیک به ناحیه قرمز است. این مد پلاسمونی در اثر نوسانات دسته جمعی الکترونها باند رسانش نانو ساختارهای فلزی بوجود می آید که این فلزات نجیب دارای یک تشدید پلاسمون سطحی بسیار قوی در ناحیه مرئی هستند این در حالی است که بسیاری از فلزات واسطه فقط یک باند جذبی ضعیف و پهن در ناحیه فرابنفش دارند. از جمله پارامترهای مهمی که می تواند تغییرات عمده ای را در موقعیت قله تشدید پلاسمون سطحی ایجاد کند اندازه، شکل، نوع فلز و ثابت دی الکتریک سیال است [۱].

به عنوان مثال اگر اندازه نانوذرات کوچک یا بزرگ باشد طول موجی که به ازای آن تشدید پلاسمون سطحی دیده میشود متفاوت بوده و با تغییر اندازه، این طول موج نیز جابجا می شود می توان تاثیر این پدیده را در تغییر رنگ نانوذره مشاهده کرد. تقارن شکل یک نانوذره همچنین می تواند تعیین کننده قله های مد پلاسمونی در طیف خاموشی باشد. مثلاً ذرات کوچک باتقارن کروی فقط یک قله دارند. زیرامی توا نند فقط در حالت مد دوقطبی پلاریزه شوند در حالی که ذرات مکعبی شکل در هر دو مد دوقطبی و چهار قطبی پلاریزه شده و باعث ظهور دو قله در طول موج های حدود 530 nm و 470 nm در طیف خاموشی می شوند. مطالعه مد پلاسمون سطحی در نانوذرات و بررسی چگونگی حساسیت موقعیت این قله به پارامترهای موثر، از اهمیت ویژه ای برخوردار است زیرا می تواند شرایط لازم را برای انتخاب موقعیت مناسب پلاسمون سطحی فراهم کند.

تابع دی الکتریک

مواد فلزی را به دلیل اینکه اغلب خواص نوری و الکترونیکی آنها وابسته به الکترونها رسانش است فلزهای الکترون آزاد می گویند. این فلزها نوار ظرفیت کاملاً پر دارند و نوار رسانش آنها نیمه پر است. پاسخ خطی آنها به موج های الکترونی با ثابت دی الکتریک $\epsilon(\omega)$ توصیف می شود. در مورد فلزهای الکترون آزاد مانند فلزهای قلیایی ثابت دی الکتریک $\epsilon(\omega)$ اغلب متاثر از برانگیختگی هایی درون نوار رسانش می باشد. در حالی که در بقیه فلزات سهم هایی مربوط به برانگیختگی هایی از نوارهای پایین تر به نوار رسانش و یا از نوار رسانش به نوارهای خالی بالاتر نیز وجود دارند. تابع دی الکتریک که از نتایج تجربی بدست می آید از دو قسمت تشکیل شده است بخشی از آن مربوط به سهم الکترونها رزونانسی و بخشی مربوط به سهم الکترونها رزونانسی است

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{inter}}(\omega) + \epsilon_{\text{inter}}(\omega)$$

هنگامی که الکترون ازباند ظرفیت به باند رسانش گذار انجام دهد گذار بین نواری نامیده می شود. انرژی لازم برای غلبه بر نیروهای برگشتی و برانگیختن الکترونها در بیشترین فلزات در ناحیه فرابنفش طیف قرار دارد. در حالی که در گذاردرون باندی گذار الکترونها در سطح فرمی اتفاق افتاده و انرژی بسیار کمتری نیاز دارد. سهم مربوط به الکترونها آزاد توسط مدل درود به خوبی توصیف می شود. بخش مربوط به الکترونهای مقید از نتایج تجربی به دست می آید [۲].

تئوری

خواص نوری نانوذرات طلا و نقره رامی توان از تابع دی الکتریک مختلط $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ بدست آورد بطوریکه قسمت حقیقی تابع دی الکتریک $\epsilon_1(\omega)$ نشان دهنده پراکندگی فوتون تابشی بوسیله مواد است در حالیکه قسمت موهومی تابع دی الکتریک $\epsilon_2(\omega)$ به انرژی جذب شده توسط مواد مرتبط است. مدل های مختلفی برای محاسبه تابع دی الکتریک وجود دارد که بسته به شرایط مورد استفاده قرار می گیرند. برای بررسی پلاسمون سطحی ابتدا رفتار فلز در مقابل میدان الکترومغناطیسی نور مورد مطالعه می گیرد رفتار اپتیکی فلزات توسط تابع دی الکتریک آنها شناخته می شود. آزمایشهای مختلفی برای محاسبه تابع دی الکتریک انجام شده است. از نظر تئوری می و مدل درود در مورد فلزات ساده به خوبی با نتایج تجربی همخوانی دارد. در نانوذرات تابع دی الکتریک در تئوری می و مدل درود علاوه بر فرکانس به اندازه نانوذرات نیز بستگی دارد. در این پایان نامه با استفاده از تئوری می به بررسی پلاسمون و مد پلاسمون سطحی و همچنین ضرایب جذب و پراکندگی در فصل مشترک نانوذرات هسته-پوسته طلا و نقره میپردازیم. [۳]

تابع دی الکتریک با ضریب شکست مرتبط است بطوریکه اگر ضریب دی الکتریک را با ϵ نشان دهیم این رابطه بصورت $\epsilon = n^2$ بیان می شود پس می توان گفت

$$\epsilon_c \equiv \epsilon_1 + i\epsilon_2 \equiv n_c^2 \equiv (n + ik)^2$$

در مدل درود تابع دی الکتریک بصورت زیر بیان می شود

$$\epsilon_c = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega_T}$$

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_T^2}$$

$$\epsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \omega_T}{\omega^3 + \omega\omega_T^2}$$

ω_p فرکانس پلاسمون درود می باشد که بصورت زیر می باشد

$$\omega_p (cm^{-1}) = \frac{1}{2\pi c} \left(\frac{4\pi N e^2}{m^* \epsilon_\infty} \right)^{\frac{1}{2}}$$

که در اینجا $N = \frac{n_s}{n_m}$ که چگال الکترونهاى آزاد و مقدار آن برابر است بانسبت ضریب شکست کره نانوذره فلزی به ضریب شکست محیط اطراف می باشد و همچنین مقدار ω_T از رابطه زیر بدست می آید که در آن c سرعت نور و T طول عمر الکترون بر حسب ثانیه و m^* توده موثر الکترون می باشد

$$\omega_T (cm^{-1}) = \frac{1}{2\pi T}$$

حل متعارف مسئله جذب و پراکندگی نور توسط ذرات کوچک به وسیله تئوری می مطرح و تشریح شد می برای اولین بار به توصیف آن ها با حل معادلات ماکسول با شرایط مرزی مناسب برای ذرات کروی پرداخت . نظریه می دارای مزیت از نظر مفهومی ساده و کاربرد گسترده ای در توضیح نتایج تجربی است . محلول های کلوئیدی نانو ذرات فلزات نجیب مثل مس و نقره و طلا یکرنگ بسیار شدید از خود نشان می دهد که در مواد فله و همچنین برای اتم های فردی وجود ندارد. منشا آن ها به نوسان جمعی الکترون انتقال آزاد ناشی از یک میدان الکترومغناطیسی نسبت داده می شود. زمانی که اشعه نوری یک نانوذره فلزی تابیده شود میدان الکتریکی نوسان کننده موجب برانگیختگی جمعی الکترونهاى هدایت می گردد. جابجایی الکترونها در خلاف جهت بارهای مثبت ساکن موجب قطبی شدن نانوذرات می شود که بعنوان قطبش پلاسمون سطحی شناخته شده است. هنگام برهمکنش نور با نانوذرات فلزی اگر فرکانس نور فرودی با فرکانس پلاسمون سطحی برابر باشد یک میدان الکتریکی نوسانی که مسئول نوسان الکترون در باند هدایت است ایجاد می شود. نوسانات جمعی از این الکترونهاى باند هدایت منجر به رزونانس پلاسمون سطحی (SPR) برای نانوذرات می شود که یک باند جذبی در طیف uv/vis ایجاد می کند و به عنوان باند جذب پلاسمون سطحی (SPAB) شناخته شده است. از SPAB برای دنبال کردن تغییرات اندازه ذرات و برای پیش بینی میزان رشد و ساختار نانوذرات استفاده می شود. خواص اپتیکی نانوذرات فلزی نجیب را می توان به طور گسترده ای به وسیله تکنیک طیف سنجی اشعه ماوراء بنفش و مرئی شرح داد. این تکنیک روش مورد استفاده برای تعیین کمیت جذب و پراکندگی نور در یک نمونه است. جذب و پراکندگی نور توسط ذرات به اندازه r شکل هندسی و نوع ذرات فلزی و همچنین دی الکتریک محیط اطراف ذره بستگی دارد. از آنجاکه در بین نانوذرات فلزی کروی نجیب طلا و نقره نقش ویژه ای را ایفا می کنند و این عناصر دارای خواص منحصر بفرد نوری می باشند. این فلزات دارای رزونانس پلاسمون عمده ای در بخش مرئی طیف دارند و در نتیجه تغییرات در رفتار رزونانس در ذرات کوچک این فلزات منجر به تغییرات قابل مشاهده ای در رنگ آنها می شود. در اینجا به بررسی خواص اپتیکی نانوذرات کروی هسته-پوسته از جنس طلا و نقره ربا شعاعهای مختلف در محیطی با ضریب شکست $1/3$ بررسی می کنیم از آنجاکه برای ذرات بسیار کوچک r پراکندگی نسبت به جذب تقریباً ناچیز است به همین دلیل سطح مقطع جذب حدوداً با سطح مقطع خاموشی برابر می شود. بنابراین جذب از پراکندگی مهمتر است و روش های تشخیص مبتنی بر جذب حساس تر است در اینجا ابتدا به روابط محاسبه ضرایب پراکندگی r خاموشی و جذب با سطح مقطع آنها میپردازیم. [۴]

تئوری می می تواند جذب و پراکندگی ذرات کروی غیر تعاملی را توضیح دهد در اینجا Q_{sca} ضریب پراکندگی و Q_{ext} ضریب خاموشی و Q_{abs} ضریب جذب برای نانوذرات کروی هسته/پوسته می باشد

$$Q_{sca} = \frac{2}{x} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n| + |b_n|)$$

$$Q_{ext} = \frac{2}{x} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n)$$

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca}$$

$$a_n = \frac{\psi_n(y) [\psi'_n(m_2) - A_n x'_n(m_2 y)] - m_2 \psi'_n(y) [\psi_n(m_2 y) - A_n x_n(m_2 y)]}{\xi_n(y) [\psi'_n(m_2 y) - A_n x'_n(m_2 y)] - m_2 \xi'_n(y) [\psi_n(m_2 y) - A_n x_n(m_2 y)]}$$

در معادلات فوق a_n, b_n ضرایب می هستند

$$b_n = \frac{m_2 \psi_n(y) [\psi'_n(m_2 y) - B_n x'_n(m_2 y)] - \psi'_n(y) [\psi_n(m_2 y) - B_n x_n(m_2 y)]}{m_2 \xi_n(y) [\psi'_n(m_2 y) - B_n x'_n(m_2 y)] - \xi'_n(y) [\psi_n(m_2 y) - B_n x_n(m_2 y)]}$$

در ضمن $\psi_n \cdot \xi_n$ توابع کروی مختلف برای نانوذرات هسته/پوسته می باشند

$$A_n = \frac{m_2 \psi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x) - m_1 \psi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x)}{m_2 x_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x) - m_1 x'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x)}$$

$$B_n = \frac{m_2 \psi_n(m_1 x) \psi'_n(m_2 x) - m_1 \psi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x)}{m_2 x'_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x) - m_1 \psi'_n(m_1 x) x_n(m_2 x)}$$

در روابط بالا R_{core} شعاع هسته و R_{shell} شعاع پوسته n_{core} ضریب شکست هسته و n_{shell} ضریب شکست پوسته و n_m ضریب شکست محیط می باشد و همچنین داریم

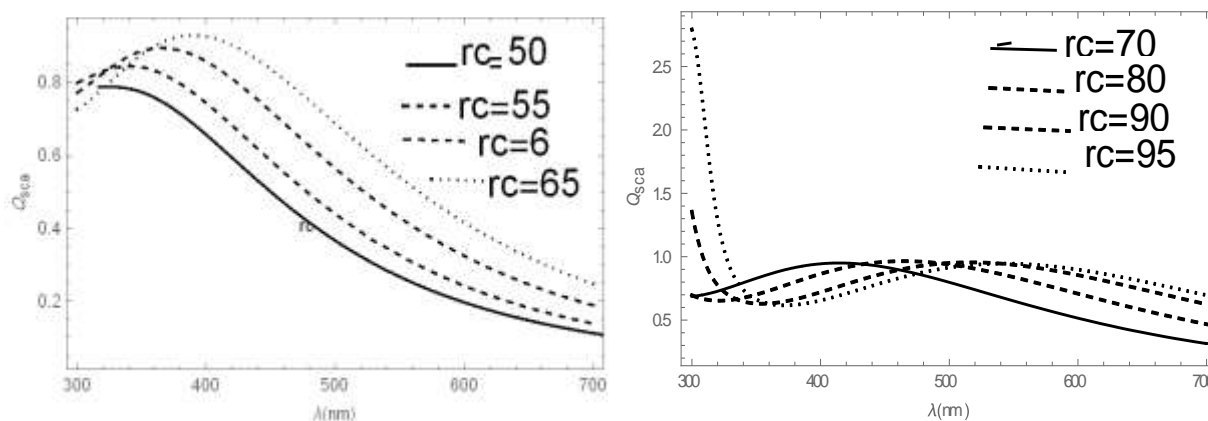
$$x = \frac{2\pi R_{core}}{\lambda} \quad \text{و} \quad y = \frac{2\pi R_{shell}}{\lambda} \quad \text{و} \quad m_1 = \frac{n_{core}}{n_m} \quad \text{و} \quad m_2 = \frac{n_{shell}}{n_m}$$

در نظریه می یک محدودیت صریح اندازه ذرات مشخص نشده است اما اگر قطر نانو ذرات فلزی کمتر از ۱۰ نانومتر باشد ماکزیمم جذب ذرات و همچنین طول موج به درستی جواب نمی دهد اما پراکندگی سطح الکترون هامهم میشود. بنابراین ما در اینجا قطر هسته و پوسته را بیشتر از ۱۰ نانومتر در نظر می گیریم و از روی نمودارهای رسم شده مشاهده می شود که هرچه قطر هسته و پوسته را افزایش دهیم پیک تغییرات به سمت طول موج های طولانی تر و نسبت سطح مقطع جذب افزایش می یابد و همچنین می توان با تغییر ضخامت هسته یا پوسته محل قله پلاسمون را تنظیم و در موارد مختلف از آن استفاده کرد در این تحقیق سطح مقطع جذب و ماکزیمم طول موج نانوذرات کروی فلزی با ساختار هسته/پوسته را با توجه به توابع فوق بررسی شده است بطوریکه هسته راطلا و پوسته رانقره در نظر گرفته و یکبار شعاع هسته ثابت و ضخامت پوسته تغییر داده شده اسن و بار دیگر شعاع هسته

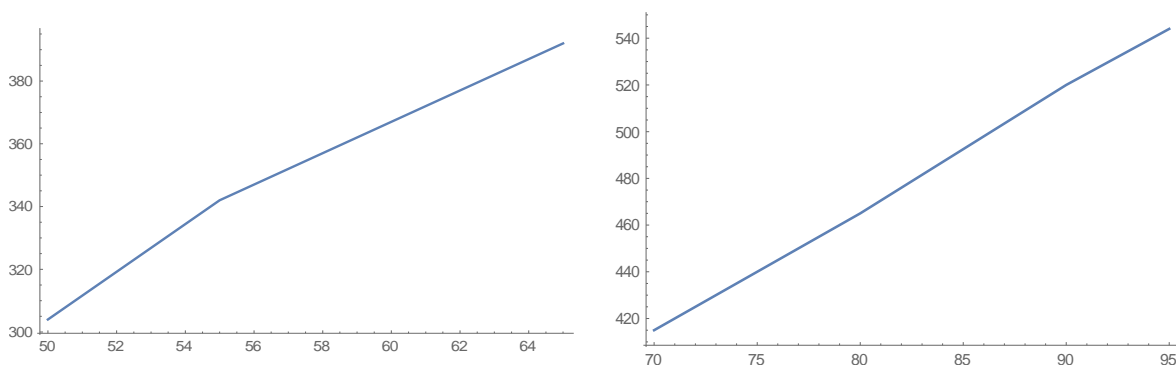
راتغییر داده و شعاع پوسته ثابت گرفته شده است و جداول مربوط به هر کدام و همچنین نمودارهای سطح مقطع جذب و ماکزیمم طول موج آنها رسم شده است.

بررسی موقعیت پیک پلاسمون نانوذرات هسته(طلا)/پوسته(نقره) براساس تغییر ضخامت هسته(طلا)

در اینجا ابتدا شعاع پوسته(نقره) ثابت و شعاع هسته(طلا) a متغیر در نظر گرفته بطوریکه اندازه ضخامت هسته را از ۵۰ تا ۱۰۰ نانومتر تغییر داده و نمودارهای طیف های جذب پلاسمون شکل ۱ بدست آمده است. بامقایسه قله های این طیف ها و به دست آوردن ماکزیمم سطح مقطع جذب و همچنین طول موج مشاهده می شود که با افزایش ضخامت هسته ماکزیمم سطح مقطع جذب افزایش می یابد و همچنین موقعیت پیک به سمت طول موج های بلندتر میل می کند و با افزایش ضخامت جذب بیشتری در طول موج های بلندتر اتفاق می افتد. (شکل ۲)



شکل ۱- ماکزیمم سطح مقطع جذب نانوذرات هسته(طلا) با شعاع متغیر/پوسته (نقره) با شعاع ثابت براساس طول موج

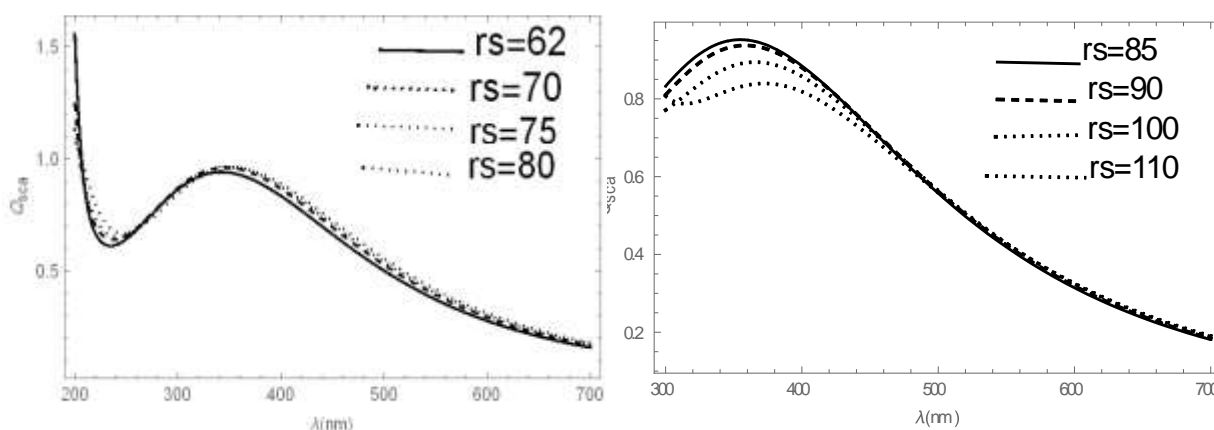


شکل ۲- ماکزیمم طول موج نانوذرات براساس تغییرات شعاع هسته(طلا) متغیر- شعاع پوسته(نقره) ثابت- برحسب(نانومتر)

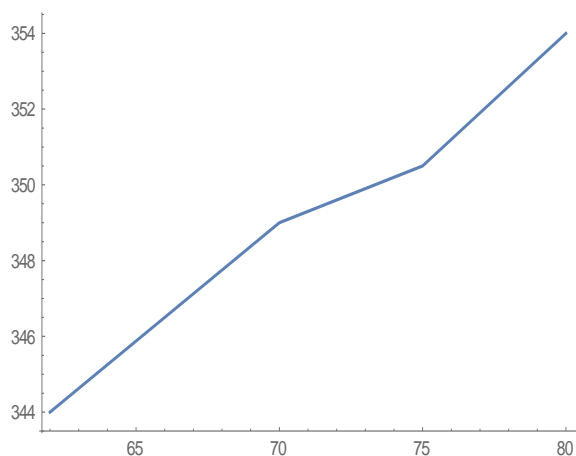
چنانچه در شکل های بالا ملاحظه می شود هر نمودار نشان دهنده شعاع خاصی از هسته و پوسته است و نمودار هانشان دهنده تاثیر ضخامت هسته و پوسته در سطح مقطع جذب نانوذرات می باشند که هر چه ضخامت هسته (طلا) را افزایش یابد مشاهده می شود که قله ها به قله جذب طلا نزدیکتر می شود و هر چه ضخامت پوسته (نقره) را افزایش یابد مشاهده می شود که قله هابه سمت قله جذب نقره نزدیک می شود.

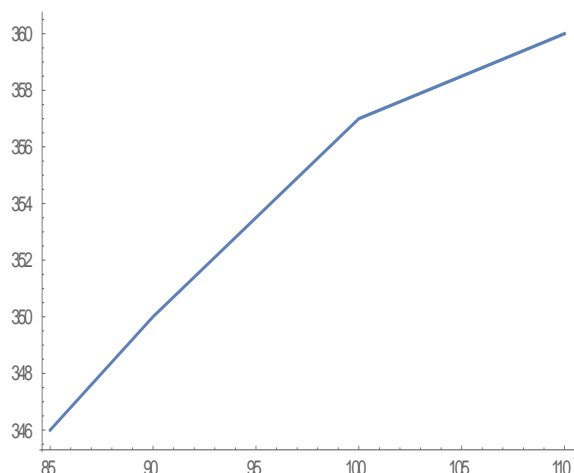
بررسی موقعیت پیک پلاسمون نانوذره هسته (طلا) / پوسته (نقره) بر اساس تغییر ضخامت پوسته

در اینجا ابتدا شعاع هسته (طلا) اثابت و شعاع پوسته (نقره) متغییر در نظر گرفته بطوریکه اندازه ضخامت پوسته را از ۶۰ تا ۱۱۰ نانومتر تغییر داده و نمودار طیف های جذب پلاسمون بر حسب طول موج با شعاعهای پوسته مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است و با مقایسه قله های این طیف ها و به دست آوردن ماکزیمم سطح مقطع جذب و همچنین طول موج مشاهده می شود که با افزایش ضخامت پوسته ماکزیمم سطح مقطع جذب افزایش می یابد و همچنین موقعیت پیک به سمت طول موج های بلندتر میل می کند و با افزایش شعاع جذب بیشتری در طول موج های بلندتر اتفاق می افتد (شکل ۴).



نمودار ۳- ماکزیمم سطح مقطع جذب نانوذرات هسته (طلا) با شعاع ثابت / پوسته (نقره) با شعاع متغییر بر اساس طول موج





نمودار ۴- ماکزیمم طول موج نانوذرات براساس تغییرات شعاع هسته (طلا) متغییر-شعاع پوسته (نقره) ثابت

تکنیک طیف سنجی uv/vis در نانوذرات هسته/پوسته بسیار مفید است و برای بررسی روند مکانیسم رشد و تشکیل نانوذرات مورد استفاده قرار می گیرد همچنین عوامل کنترل اندازه شکل و ثبات و ارتباط متقابل الکترومغناطیسی میان ذرات تغییر در چگالی الکترونها و بررسی کاربردهای بالقوه نانوذرات هسته/پوسته در سنسورهای اپتیکال را بررسی می کند و مهم است که بدانیم تغییرات در جذب مطابق با تغییرات دذاندازه ضخامت هسته/پوسته می باشد و هرچه ضخامت افزایش می یابد مقدار جذب بصورت غیر خطی بالایی رود و این نتایج می تواند برای شناساندن پروسه تشکیل توده و رشد در طی سنتز و ترکیب نانو ذرات مفید باشد.

نتیجه گیری

می دانیم که همه مواد در مقیاس نانو خواص متفاوتی را از خود بروز می دهند. خاصیت اپتیکی نانوذرات از جمله خواصی است که به اندازه ذره وابسته می باشد. هنگامی که نانوذرات فلزی نجیب در معرض تابش موج الکترومغناطیسی قرار می گیرند در این نانوذرات یک جذب بسیار قوی مشاهده میشود که منشأ آن نوسان الکترون در نوار هدایت از سطح یک ذره به ذره دیگر است به این نوسان که یک جذب قوی در تاجیه مرئی دارد جذب پلاسمون سطحی گفته می شود. خواص پلاسمونی نانو ذرات فلزی وابستگی زیادی به شکل، اندازه، نوع ذره و ثابت دی الکتریک فلز و محیط دارد. وابستگی خواص اپتیکی نانو ذرات کرومی هسته/پوسته و ضریب جذب آنها برای شعاعهای مختلف هسته و پوسته مورد بررسی قرار گرفته که در اینجا هسته از جنس طلا و پوسته از جنس نقره در نظر گرفته شده است. محاسبات عددی براساس مدل درود و معادلات بسل و همچنین تئوری می برای توصیف خواص جذب برای نانوذرات کرومی با ساختار هسته/پوسته انجام شده است که در این پایان نامه یک بار ضخامت هسته را ثابت و ضخامت پوسته را تغییر داده ایم و بار دیگر ضخامت پوسته را ثابت و ضخامت هسته را تغییر می دهیم. مشاهده می شود که بل افزایش ضخامت هسته و همچنین افزایش ضخامت پوسته قله ی سطح مقطع جذب نانو ذرات کرومی هسته/پوسته به سمت طول موجهای بلند ترمیل می کند. اندازه و جنس هسته و پوسته در این نوع نانو ذرات کرومی نقش مهمتری در تاثیر خواص اپتیکی آنها ایفا می کند، و طیف های uv/vis تجربی مربوط به نانو ذرات فلزی کرومی شکل با ساختار هسته/پوسته با محاسبات تئوری مطابقت دارد.

مراجع

1. Bohren C.F. 1983. Absorption and Scattering of Light by Small Particles, Wiley-Interscience, New York, pp. 351.
2. Averitt R.D. Westcott S.L. Halas N.J. 1999. Linear optical properties of gold nanoshells", J. Opt. Soc. Am.B 16, 1824.
3. Wang Z. 1991. Handbook of Nanophase and Nanostructured Material, Kluwer Academic.
4. Shore M. S. Wang J. Johnston A.C. Peck, Amy L. Oldenburg, J. B. Tracy, Synthesis of Au(Core)/Ag(Shell) Nanoparticles and their Conversion to AuAg Alloy Nanoparticles.