

## بررسی طیف جذبی نانو ذرات مس در برهم کنش با امواج الکترومغناطیس

کاظم نقوی<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> گروه فیزیک، واحد کرمان، دانشگاه آزاد اسلامی، کرمان، ایران

### چکیده

با توجه به خواص منحصر به فرد نانو ذرات مس، امروزه کاربرد آن ها در زمینه های مختلف مورد بررسی قرار گرفته است. تشدید پلاسمون سطحی (SPR) یکی از این خصوصیات است. پلاسمون در واقع برانگیختگی دسته جمعی گاز الکترون ماده رسانا به وسیله تابش است. واگر برانگیختگی در نزدیکی سطح فلز رخ دهد به آن پلاسمون سطحی می گویند. نور می تواند با این پلاسمون ها جفت شود در صورتی که فرکانس آن ها با فرکانس تابش الکترو مغناطیس فرودی جفت شود تشدید پلاسمون سطحی رخ می دهد. در این پژوهش تاثیر اندازه نانو ذرات مس، بر طول موج و شدت جذب پلاسمون سطحی مورد بررسی قرار گرفته است. با افزایش اندازه نانو ذرات مس جابجایی قرمز برای قله جذبی تشدید پلاسمون سطحی مشاهده می شود. همچنین شدت قله تشدید افزایش یافته است و پهنای قله پلاسمونی کاهش می یابد.

**واژه های کلیدی:** نانو ذرات، طول موج، ضریب جذب، ضریب پراکندگی، مس، پلاسمون سطحی، شبه ایستا

## ۱. مقدمه

یک خاصیت بنیادی از الکترون و پروتون بار است. ذرات باردار دارای بار مثبت و منفی هستند. آزمایش‌ها نشان می‌دهند که بارهای هم نام همدیگر را دفع می‌کنند و بارهای غیر هم نام همدیگر را جذب می‌کنند. این‌ها اثر شبه ایستا که مسئول برای وجود مولکول‌ها و خواص شیمیایی و ترمودینامیکی هستند. مسئله اساسی در روش شبه ایستا نیروی  $F$  بر روی بار  $Q$  که در فاصله  $r$  از بار دیگر  $q$  قرار دارد. این مسئله با استفاده از قانون کولن حل می‌شود معادله‌ی پایه‌ی شبه ایستا، قانون کولن است. قانون کولن را می‌توان به این صورت بیان کرد که نیروی الکتریکی ربایشی یا رانشی بین دو ذره باردار که در فاصله  $r$  از یکدیگر قرار دارند، با حاصل ضرب بار دو ذره نسبت مستقیم و با مجذور فاصله دو ذره از یکدیگر نسبت وارون دارد. نیروی وارد بر یکای بار الکتریکی مثبت را در هر نقطه، میدان الکتریکی در آن نقطه می‌نامیم. با توجه به این تعریف و قانون کولن، اندازه میدان الکتریکی  $E$  که به وسیله‌ی یک بار نقطه‌ای تنها  $Q$ ، ایجاد می‌شود را می‌توان به دست آورد. کار فیزیک شبه ایستا فرمول‌بندی منسجم تر و یافتن روابطی برای محاسبه راحت‌تر  $E$  است. همه‌ی فیزیک الکتروستاتیک در قانون کولن خلاصه شده است. نانو ذرات فلزی برای نشان دادن خواص نوری خاص معروفاند مثل پراکندگی رامان با سطح افزایش یافته (SERS) و تولید یکدست ثانویه (SHG) که به شکل حجیم فلزات مربوطاند. سنتز نانو ذرات فلزی یک رشته جالب در شیمی حالت جامد است. همچنین، پژوهش در نانو ذرات تا حد زیادی تحریک کننده است زیرا خواص منحصر به فرد نانوسکپیک‌ها در مقایسه به آن‌ها در حجم است.

## ۲. تشدید پلاسمون سطحی

تشدید پلاسمون سطحی نوسان جمعی الکترون‌ها در یک جامد یا مایع تحریک شده توسط نورتابشی است. شرط رزونانس ایجاد شده این است وقتی که فرکانس فوتون‌های نور منطبق بر فرکانس طبیعی نوسان الکترون سطح در برابر نیروی بازگرداندن هسته مثبت باشد. تشدید پلاسمون سطحی اساس بسیاری از ابزارهای استاندارد برای اندازه‌گیری جذب مواد بر روی فلز مسطح سطوح و یا بر روی سطح نانو ذرات فلزی است [۱]. تشدید پلاسمون سطحی معمولاً، به شکل، اندازه و میزان دو تا شدن ذره به ذره بستگی دارد، آن‌ها همچنین به خصوصیات فلزی که از آن ساخته شده‌اند بستگی دارند. خواص نوری نانو ذرات فلزی در شیمی فیزیک از زمان تحقیقات فارادی در مورد طلای کلئیدی در اواسط ۱۸۰۰، مورد علاقه بوده‌اند. اخیراً تکنیک‌های جدید چاپ سنگی به خوبی بهبودهای روش‌های قدیمی امکان سنتز نانو ذرات فلز آزاد را با میزان گسترده‌ای از اندازه، شکل و محیط‌های عایق فراهم ساخته‌اند. خاموشی، جذب و پخش، هنوز خواص نوری مورد علاقه‌اند و دیگر تکنیک‌های طیفی این ذرات را در بر می‌گیرند از جمله طیف نگاری رامان با سطح افزایشی (SERS)، تنوع اندازه‌های پخش غیرخطی (هایپررامان و SHG) این تکنیک‌ها به زمینه‌های الکترومغناطیسی در سطوح ذرات حساس‌اند. (در جایی که حداقل برای ذرات کوچک به حجم کل ذره حساسیت وجود دارد [۲]). خواص نوری نانو ذرات تنها به فرکانس بستگی دارد که در آن فرکانس نور جذب و پخش شده مانند فرکانس نور واقعی است. سه نوع کلی از انتقالات الکترونی باعث جذب در طیف‌سنجی فرابنفش/ مرئی هستند. این انتقالات در سه دسته از ترکیبات دیده می‌شود. دسته اول جذب توسط مولکول‌های آلی، دسته دوم جذب توسط گونه‌های معدنی و دسته سوم جذب توسط کمپلکس‌های انتقال بار است. فرآیند جذب نور در خصوص مولکول‌های آلی معمولاً بهبرانگیختگی الکترون‌های موجود در اوربیتال‌های مولکولی نسبت داده می‌شود برخی از نانوذرات فلزی به طور ویژه طلا، نقره و مس، رفتار جذبی مشابهی را نشان می‌دهند. به دلیل فقدان اوربیتال‌های مولکولی در ساختار نانوذرات فلزی، جذب نور در این مورد به پدیده تشدید پلاسمون سطحی مربوط است به طور ساده می‌توان گفت که دریایی از الکترون‌های غیرمستقر بر سطح یک نانوذره فلزی شناورند. در فلزاتی خاص (که مشخصاً قابل‌ترزونانس پلاسمون سطحی را نشان می‌دهند)،

جذب نور منجر به تشدید نوسان اینالکترون های سطحی می شود. رنگ محلول های کلئیدی طلا، نقره و مس با اندازه ذرات نانو به همین پدیده ربط داده می شود [۳]. شهرت دارد که خواص نوری، جذب به صورت ویژه از فلزات نانو شده، به صورت مؤثری، متفاوت از خواص فلزات توده ای است. اصل فیزیکی جذب نور توسط نانو ذرات فلزی، تحریک نوسانات منسجم الکترون هاست که توسط نور هدایت می شوند. این نوسان ها به عنوان پلاسمون های سطحی شناخته می شوند که به صورت آماده در مورد نانو ذراتی که حیطه ی وسیع و خاص دارند قابل مشاهده اند. وابستگی اندازه جذب پلاسمون سطحی در مورد نانو ذرات نیمه رسا نا به آسانی قابل توضیح نیست درحالی که تغییر HOMD و LUMO باعث مشکل بزرگ تری در جذب با کاهش اندازه می شود.

### ۳. سطح مقطع جذب برای نانو ذرات مس

خواص اپتیکی نانو ذرات مس به طور گسترده به وسیله ی تکنیک طیف نگاری فرابنفش و مرئی شرح داده شده است به دلیل اینکه آن ها شدت باند جذب در این ناحیه را به نمایش می گذارند. طیف UV-Vis آن ها به عنوان باند جذب پلاسمون سطحی شناخته شده است؛ و با جابه جایی الکترون های باند هدایت تولید می شوند و به عنوان یک توالی برخورد در ذرات که باعث جابه جایی بارهای مثبت و منفی در فلز می شوند. این جابه جایی ذرات را از حالت خنثی به باردار بدل می کند به دلیل اینکه بار مثبت به صورت نیروی قابل بازیافت عمل می کند که برای تولید نوسان الکترون ها به کار می رود، خواص SPAB در نانو ذرات مس به سبب و شکل محیط دی الکتریک احاطه کننده، اتصال کلئیدها و ماده محلول جذب شده بستگی دارد. معمولاً محاسبه ی طیف جذب نانو ذرات فلزی ارائه گردیده به عنوان گسترش کارآمدی یک نانو ذره ی منفرد به حساب می آید؛ اما برای تفسیر نتایج آزمایش UV-Vis دانستن طیف جذب خودشان بسیار مفید است. موقعیت پیک، جذب ماکسیمم جنبه های بنیادی SPAB هستند. دانستن درباره ی تأثیری که سبب ذره و محیط اطراف بر روی این جنبه های بنیادی دارد، برای فهمیدن خصوصیات اپتیکی سیستم های کلئیدی فلز مورد نیاز است. جذب و پراکندگی و خاموشی نور توسط ذرات به ترکیبات شیمیایی، اندازه، شکل و محیط دی الکتریک احاطه کننده و اتصال کلئیدها بستگی دارد. تابع دی الکتریک ذره تأثیر می پذیرد و وابسته به سبب ذره می گردد. حل متعارف مسئله جذب نور و پراکندگی توسط ذرات ریز، به وسیله ی روش شبه ایستا شرح شد. زمانی که اشعه نور به نانو ذره ی فلزی تابیده می شود، میدان الکتریکی نوسان کننده موجب برانگیختگی تجمعی الکترون های هدایت می گردد. جابه جایی الکترون ها در خلاف جهت بارهای مثبت ساکن موجب قطبی شدن نانو ذرات می گردد.

در این قسمت، خواص نوری نانو ذرات فلزی را با استفاده از روش شبه ایستا بررسی می کنیم. وقتی که اندازه ذره همگون خیلی کوچک تر از نور واقعی باشد، ابر الکترونیک نانو ذرات فلزی با توجه به یون های سیستم جایگزین می شود. در مورد کره همگون، این جایگزینی به پخش انرژی دو قطبی ربط دارد ضریب خاموشی  $\Phi_{ext}$ ، ضریب جذب  $\Phi_{abs}$  و ضریب پراکندگی  $\Phi_{sca}$  بر حسب طول موج در تقریب دو قطبیتوسط معادلات زیر بیان می شوند:

$$\Phi_{ext} = \epsilon x \operatorname{Im}(g_d)$$

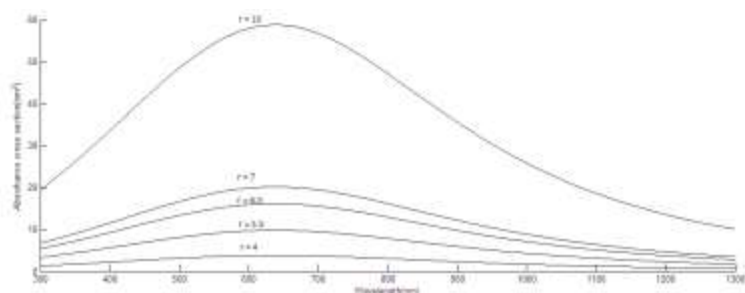
$$\Phi_{abs} = \epsilon \pi k a^3 \operatorname{Im}(g_d)$$

$$\Phi_{sca} = \frac{\lambda}{\pi} x^4 |g_d|^2$$

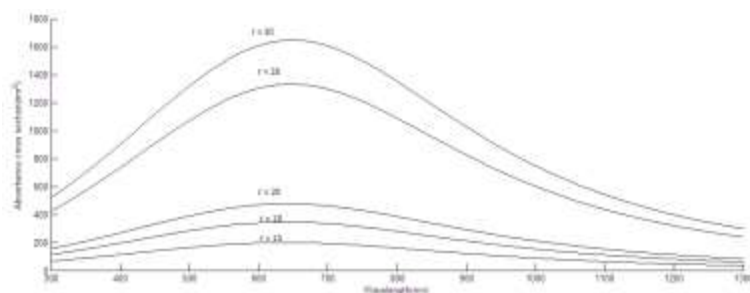
$$g_d = \frac{\epsilon_i - \epsilon_s}{\epsilon_i + 2\epsilon_s}$$

در جایی که  $X = \frac{\pi a (\epsilon_r)^{0.5}}{\lambda}$  ضریب، میزان قسمت عرضی در قسمت هندسی  $\pi a^2$  است.  $\epsilon_r$ ، قطبی سازی دوگانه کره است،  $\epsilon_i$ ، عملکرد دی الکتریک کره و  $\epsilon$ ، عملکرد دی الکتریک از رسانه اطراف است.

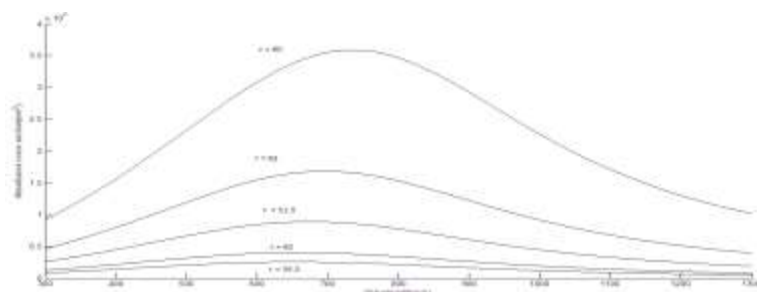
در این بررسی باند جذب پلاسمون سطحی برای نانو ذرات مس توسط روش شبه ایستا برای یک مقطع افقی ناپایدار و نابود شدنی از ذرات کروی مس محاسبه گردیده که رنج شعاع را از ۵ تا ۱۰۰ را شامل می شود و با توجه به تأثیر اندازه بر روی مسیر الکترون های باند هدایت این محاسبات صورت پذیرفته است.



شکل ۱- طیف جذبی نانوذرات مس با شعاع بین ۴ تا ۱۰ در محیطی با ضریب دی الکتریک ۱

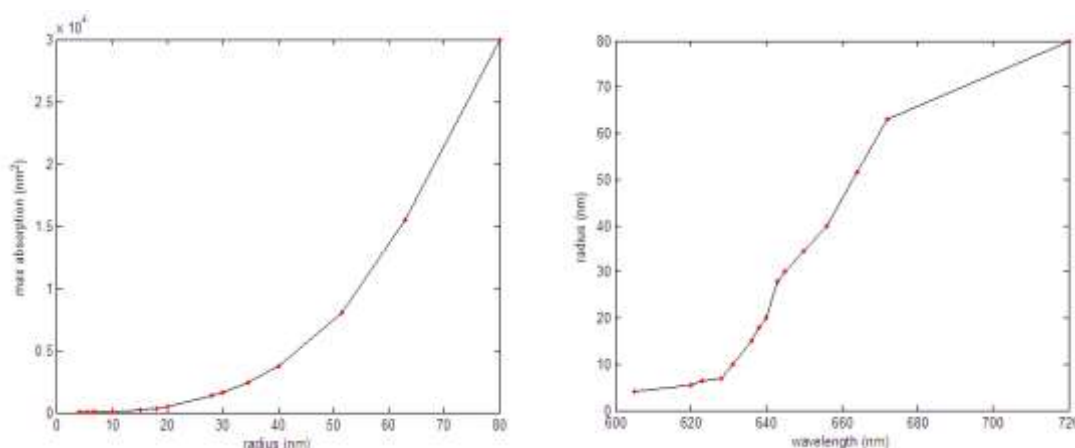


شکل ۲- طیف جذبی نانوذرات مس با شعاع بین ۱۵ تا ۳۰ در محیطی با ضریب دی الکتریک ۱



شکل ۳- طیف جذبی نانوذرات مس با شعاع بین ۳۴ تا ۸۰ در محیطی با ضریب دی الکتریک ۱

شکل های (۱ تا ۳) نشان دهنده ی طیف های جذب پلاسمون سطحی برای نانو ذرات مس با محیط دی الکتریک هوا می باشند که به ترتیب محاسبه شده برای اندازه های مختلف ذره بین ۵/۵ تا ۱۰۰ نانومتر با محیط دی الکتریک هوا برابر یک است. این تصاویر نشان دهنده این موضوع هستند که نانو ذرات مس یک باند پلاسمون سطحی قدرتمند در ناحیه مرئی متمرکز شده در طول موج های بین ۶۰۵ تا ۷۸۰ نانومتر تشکیل می دهند؛ و اینکه جذب ماکسیمم با افزایش شعاع ذره افزایش می یابد و موقعیت پیک پلاسمون به سمت طول موج های بلندتر شیفت پیدا می کند. برای ذرات با شعاع های کمتر از ۱۰ نانومتر، در شعاع ۴ نانومتر قله در ۳,۸ نانومتر مربع و در شعاع ۵,۵ قله در ۷/۷ نانومتر مربع است و موقعیت قله به اندازه ۳,۹ نانومتر مربع تغییر مکان می دهد. در شعاع ۶,۵ نانومتر قله در ۱۳,۴ نانومتر مربع و در شعاع ۷ نانومتر قله در ۱۹ نانومتر مربع است و موقعیت قله به اندازه ۶,۵ نانومتر مربع تغییر مکان می دهد. در شعاع ۱۰ نانومتر قله در ۵۷,۵ نانومتر مربع است و تغییرات مکان قله ۳۸,۵.

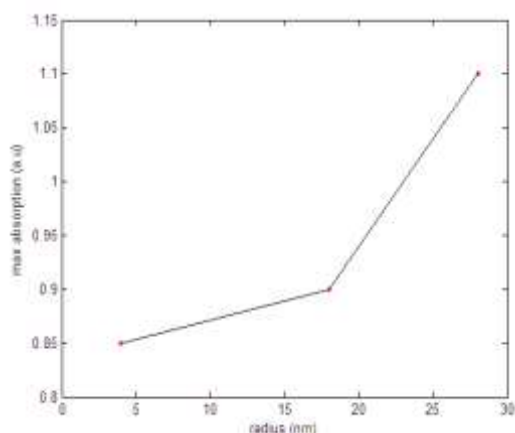


نانو متر مربع می شود همانطور که مشاهده می شود تغییرات مکان قله زیاد می شود و زمانی که اندازه ذره بیشتر می شود تغییرات مکان قله بیشتر می شود. برای ذرات با شعاع کمتر از ده نانومتر جذب ماکسیمم به صورت خطی با افزایش شعاع زیاد می شود و برای شعاع های بزرگتر از ۱۰ نانومتر به صورت غیر خطی افزایش می یابد. همانطور که مشاهده می شود تأثیر اندازه بر روی موقعیت پیک برای ذرات بزرگتر ملموس تر است.

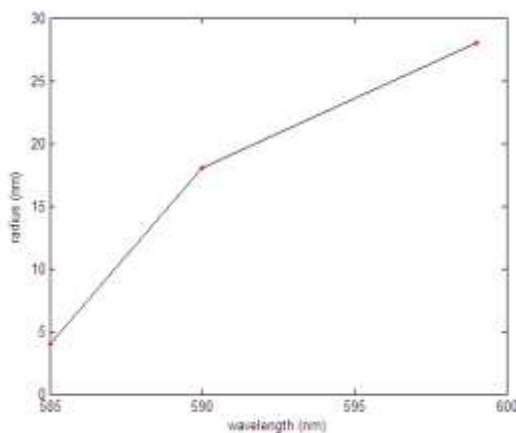
شکل ۵- شعاع بر حسب طول موج ماکسیمم

شکل ۶- سطح مقطع جذب ماکسیمم بر حسب شعاع

در شکل ۵ شعاع ذره به عنوان تابعی از طول موج ترسیم گردیده است. همانطور که قبلاً گفته شد اگر شعاع ذره افزایش یابد پیک پلاسمون سطحی به سمت طول موج های بزرگتر شیفت پیدا می کند؛ و در این شکل متوجه می شویم با افزایش شعاع ذره طول موج زیاد می شود. شکل ۶ نشان دهنده ی جذب ماکسیمم نانو ذرات مس با محیط دی الکتریک هوا به عنوان تابعی از شعاع ذره است. این شکل به وضوح نشان می دهد مادامی که شعاع ذره افزایش می یابد جذب ماکسیمم زیاد می شود. تأثیر اندازه بر روی موقعیت پیک برای ذرات بزرگتر ملموس تر است. زمانی که تکنیک UV-VIS مورد استفاده قرار گرفت که روند و پروسه ی رشد را بررسی کند، مهم است که بدانیم که تغییرات در جذب تجربی با تغییرات اندازه ذره مطابق است. این نامشخص بودن می تواند دانستن انقلاب جذب ماکسیمم آن هم زمانی که اندازه ذره افزایش می یابد را برای ما بگشاید. برای نانو ذرات مس خالص از زمانی که محاسبات تئوری نشان داد که جذب ماکسیمم نانو ذرات مس با افزایش ضریب دی الکتریک محیط احاطه کننده افزایش می یابد. خصوصیات اصلی جذب UV-VIS تجربی طیف های نانو ذرات مس موقعیت به طور نامی باند پلاسمون سطحی، جذب ماکسیمم با نتایج تئوری هم خوانی دارند.

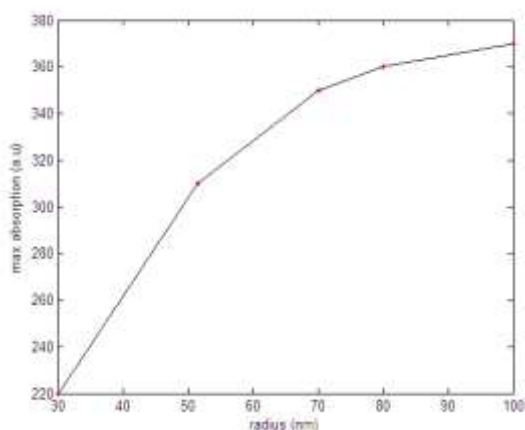


شکل ۸- سطح مقطع جذب ماکسیمم بر حسب شعاع

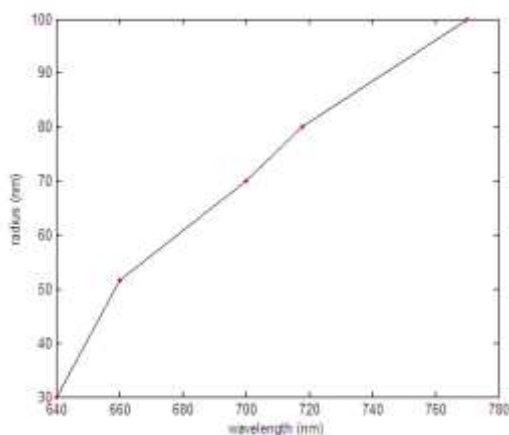


شکل ۷- شعاع بر حسب طول موج ماکسیمم

شکل های ۷، ۸ به ترتیب سطح مقطع جذب ماکسیمم بر حسب طول موج، سطح مقطع جذب ماکسیمم بر حسب شعاع ذره و شعاع بر حسب طول موج می باشند. همانطور که در شکل ها مشاهده می کنیم همانند تئوری مادامی که شعاع ذره افزایش می یابد جذب ماکسیمم افزایش می یابد و موقعیت پیک به سمت طول موج های بزرگ تر میل می کند.



شکل ۱۰- سطح مقطع جذب ماکسیمم بر حسب شعاع



شکل ۹- شعاع بر حسب طول موج ماکسیمم

شکل ۹ شعاع ذره به عنوان تابعی از طول موج ترسیم گردیده است. شکل ۱۰ نشان دهنده جذب ماکسیمم نانو ذرات مس با محیط دی الکتریک هوا به عنوان تابعی از طول موج است که نشان دهنده جذب ماکسیمم نانو ذرات مس با محیط دی الکتریک هوا به عنوان تابعی از شعاع ذره است. همانند تئوری در این شکل ها مشاهده می کنیم هنگامی که شعاع ذره افزایش می یابد طول موج ماکسیمم افزایش می یابد و موقعیت پیک پلاسمون سطحی به سمت طول موج های بزرگ تر شیفست پیدا می کند.

## ۴. نتیجه گیری

جذب نانو ذرات مس کروی شکل در محیط دی الکتریک هوا به وسیله روش شبه ایستا برای سائزهای متفاوت ذرات در بازه ۵ تا ۱۰۰، نتایج به عنوان طیف های جذب ارائه گردید که نشان دهنده ی باند جذب وسیع در ناحیه مرئی است. موقعیت پیک، میزان جذب ماکسیمم برای باند پلاسمون سطحی مشخص گردید و معلوم شد که هم به اندازه ذره و هم به محیط دی الکتریک اطراف ذره بستگی دارد. موقعیت پیک در جهت بلندترین طول موج با افزایش سائز ذره شیفت پیدا می کند. با توجه به تصاویر رسم شده در فصل قبل متوجه می شویم که نانو ذرات مس یک باند پلاسمون سطحی قدرتمند در ناحیه مرئی متمرکز شده در طول موج های بین ۶۰۵ تا ۷۸۰ نانومتر تشکیل می دهند؛ و اینکه جذب ماکسیمم با افزایش شعاع ذره افزایش می یابد و موقعیت پیک پلاسمون به سمت طول موج های بلندتر شیفت پیدا می کند؛ و همین طور با افزایش شعاع ذره طول موج و جذب ماکسیمم زیاد می شود. برای ذرات با شعاع کمتر از ده نانومتر جذب ماکسیمم به صورت خطی با افزایش شعاع زیاد می شود و برای شعاع های بزرگ تر از ۱۰ نانومتر به صورت غیرخطی افزایش می یابد. پس نتیجه می گیریم تأثیر اندازه بر روی موقعیت پیک برای ذرات بزرگ تر ملموس تر است. طیف های UV/VIS تجربی مربوط به نانوذرات مس با محاسبات تئوری مطابقت دارد.

## مراجع

- [۱] -Cui. H, Feng. Y, Ren. W, Zeng. T, Pan. ۲۰۰۹. Strategies of Large Scale Synthesis of Monodisperse Nanoparticles. Recent Patents on Nanotechnology. Vol, ۳. pp ۳۲-۴۱.
- [۲] -Lance Kelly. K, Eduardo. C, Lin Lin. Z, George. C. ۲۰۰۲. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. pp ۵۵-۶۶.
- [۳] -Skoog. D, Holler. F, Crompton. R. ۲۰۰۷. Principles of Instrumental Analysis vol, ۸.