



بررسی خواص اپتیکی نانو ساختارهای بیضی شکل نقره به کمک تقریب دوقطبی مجزا

سعید رنجبر و عباس آذریان

دانشکده فیزیک، دانشگاه قم، قم

پست الکترونیکی: Azarian@qom.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۱۰/۰۸؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۱۲/۱۴)

چکیده

در این مقاله خواص اپتیکی نانوساختارهای بیضی شکل نقره با استفاده از تقریب دوقطبی مجزا در محیط آب مورد بررسی قرار گرفت. سطح مقطع‌های جذب، پراکندگی و خاموشی این دسته از نانوساختارها بر حسب تغییرات طول موج نور فرودی در ناحیه مرئی و فروسرخ نزدیک محاسبه شد. همچنین تغییرات ارتفاع، طول موج و پهنای نواری قله‌های سطح مقطع خاموشی (ناشی از تشدید پلاسمونی) بر حسب اندازه نانوذرات و ثابت دی‌الکتریک محیط مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که تنها دو قله مد دو قطبی عرضی و طولی در این طیف وجود دارد.

واژه‌های کلیدی: نانو ساختار بیضی شکل نقره، تقریب دوقطبی مجزا، پلاسمون، سطح مقطع

۱. مقدمه

از آنجا که در نانوساختارها نسبت تعداد اتم‌های مرزی به کل اتم‌ها بالاست و رفتار اتم‌های مرزی متفاوت از اتم‌های توده است، بنابراین رفتار نانوساختارها با توده ماده متفاوت است. امروزه نانوساختارها به دلیل خواص اپتیکی، الکترونی، مغناطیسی و کوانتومی منحصر به فردی که دارند، در زمینه‌های متفاوت، نظیر علوم پزشکی [۱]، زیست شناسی [۲]، الکترونیک [۳]، فوتونیک [۴]، شیمی [۵] و ... بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از دیدگاه تاریخی، چگونگی پراکندگی و جذب امواج الکترومغناطیسی توسط نانوساختارها سبب پیدایش نظریه‌هایی همچون ریلی، مای، گانز و ... شده است. از آنجایی که

نظریه‌هایی همچون مای و گانز برای توجیه خواص اپتیکی شکل‌های هندسی خاصی هستند، نیاز به نظریه‌های دیگری همچون تقریب دوقطبی مجزا که بتواند خواص اپتیکی طیف وسیعی از دیگر شکل‌های نانوساختارها را توجیه کند، به وجود آمد [۶]. با استفاده از این نظریه، می‌توان مشخصات اپتیکی نانوساختارها، از جمله: سطح مقطع‌های جذب، پراکندگی و خاموشی، ماتریس پراکندگی مولر، بردار پوینتینگ و ... را محاسبه کرد [۶].

در این مقاله ابتدا به بررسی ضریب‌های جذب و پراکندگی و همچنین سطوح مقطع جذب، پراکندگی و خاموشی این گونه ذرات می‌پردازیم و سپس به بررسی تأثیرات تغییر ابعاد و محیط

$$E_{loc}(r_i) = E_0 \exp(ik \cdot r_i) - \sum_{j \neq i} A_{ij} \cdot P_j \quad (3)$$

که E_0 دامنه موج تابشی و A_{ij} ماتریسی است که به شکل زیر تعریف می‌شود [۱۱]:

$$A_{ij} = \frac{\exp(ik \cdot r_{ij})}{r_{ij}} \left[k^2 \left(\hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij} - \mathbf{1}_3 \right) + \frac{ikr_{ij}}{r_{ij}} \left(\hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij} - \mathbf{1}_3 \right) \right] \quad (4)$$

که در آن $k = \frac{\omega}{c}$ و $r_{ij} = |r_i - r_j|$ است. قطبش‌پذیری به شکل زیر در نظر گرفته می‌شود [۱۱]:

$$\alpha_i = \frac{\alpha^{CM}}{1 + \alpha^{CM} \left[\left(b_1^{LDR} + \epsilon b_2^{LDR} + \epsilon s b_3^{LDR} \right) \left(\frac{k^2}{d} \right) - \frac{2}{3} ik^3 \right]} \quad (5)$$

که در رابطه بالا ϵ تابع دی‌الکتریک، α^{CM} قطبش‌پذیری کلاسیوس-موساتی و ثوابت دیگر هم به شکل زیر خواهند بود [۱۱]:

$$s = \sum_j \hat{a}_j \cdot \hat{e}_j \quad (6)$$

$$\alpha^{CM} = \frac{rd^3 \epsilon - 1}{4\pi \epsilon + 1} \quad (7)$$

$$b_1^{LDR} \approx 1/18915316 \quad b_2^{LDR} \approx -0/1648469 \quad b_3^{LDR} \approx 0/1700004$$

لازم به ذکر است که \hat{a}_j بردار یکه راستای تابش و \hat{e}_j راستای قطبش را نشان می‌دهد. بنابراین مقدار قطبش به صورت زیر به دست خواهد آمد [۱۱]:

$$P(r_i) = \alpha_i \cdot (E_0 \exp(ik \cdot r_i) - \sum_{j \neq i} A_{ij} \cdot P_j) \quad (8)$$

حال با استفاده از قطبش به دست آمده، سطح مقطع‌های جذب، پراکندگی و خاموشی به دست خواهد آمد [۱۲]:

$$C_{abs} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_{j=1}^N \left\{ \text{Im} \left[P_j \cdot (\alpha_j^{-1})^* \cdot P_j^* \right] - \frac{2}{3} k^3 |P_j|^2 \right\} \quad (9)$$

$$C_{ext} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_{j=1}^N \left\{ \text{Im} \left(E_{inc,j}^* \cdot P_j \right) \right\} \quad (10)$$

$$C_{sca} = C_{ext} - C_{abs} \quad (11)$$

پیرامون این ذرات روی ضریب‌های جذب و پراکندگی و همچنین رفتار ارتفاع، موقعیت و پهناي نواری قله‌های مدهای حاصل شده از تشدید پلاسمونی نانوذرات مذکور در طیف نور مرئی می‌پردازیم.

۲. تقریب دوقطبی مجزا

تقریب دوقطبی مجزا که تقریب دوقطبی جفت شده هم نامیده می‌شود، روش کلی برای محاسبه پراکندگی و جذب امواج الکترومغناطیسی به وسیله ذراتی است که شکل دلخواهی دارند [۷]. آزادی در مطالعه شکل ذره یکی از نقاط قوت این نظریه است. این نظریه در سال ۱۹۶۴ توسط هاوارد دوو پیشنهاد شد و سپس توسط ادوارد پورسل و کارلتون پنی پیکر برای محاسبه سطح مقطع جذب، پراکندگی و خاموشی ذرات بین ستاره‌ای توسعه داده شد [۸ و ۹].

بر اثر تابش امواج الکترومغناطیسی به ذره، ذره قطبیده می‌شود. در این نظریه مجموعه‌ای از نقاط قطبش‌پذیر (دوقطبی‌ها) را جایگزین ذره هدف می‌کنیم. این دوقطبی‌ها با یکدیگر و همچنین میدان تابشی برهمکنش می‌کنند، که سبب به وجود آمدن سیستمی از معادلات خطی می‌شوند که با به دست آوردن قطبش دوقطبی‌ها حل خواهد شد [۱۰]. با به دست آوردن قطبش‌ها، می‌توان دیگر کمیت‌های پراکندگی که اشاره شد را به دست آورد [۹]. محاسبات انجام شده دقت خوب و قابل قبول این تقریب را نشان می‌دهد [۸ و ۱۰].

همان‌طور که گفته شد، تابش امواج الکترومغناطیسی باعث

قطبی شدن ذره مورد نظر می‌شود، لذا خواهیم داشت [۱۰]:

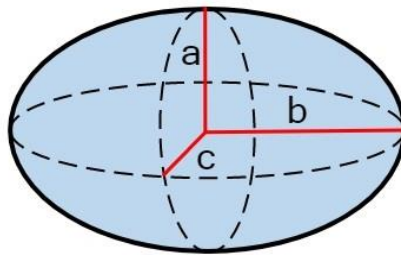
$$P(r_i) = \alpha_i \cdot E_{loc}(r_i) \quad (1)$$

که در اینجا α_i قطبش‌پذیری در نقطه اُم و $E_{loc}(r_i)$ مجموع میدان تابشی و میدان القایی است که به شکل زیر است [۱۱]:

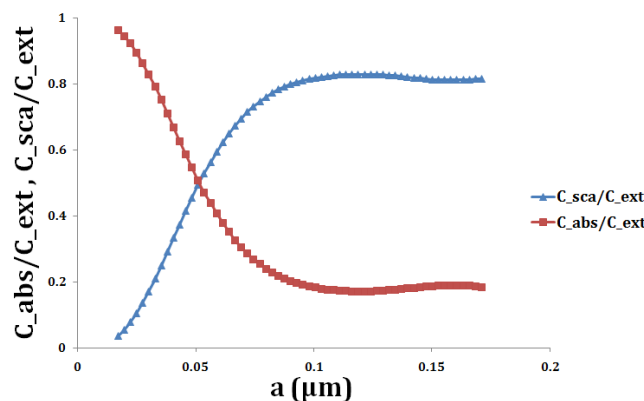
$$E_{loc}(r_i) = E_{inc}(r_i) + E_{ind}(r_i) \quad (2)$$

میدان القایی $E_{ind}(r_i)$ ناشی از سهم میدان القایی N-1 دوقطبی دیگر است که به شکل $-\sum_{j \neq i} A_{ij} P_j$ تعریف می‌شود، بنابراین

در صورتی که موج تابشی تخت باشد، خواهیم داشت [۱۱]:



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طرح نمادین ذرات بیضی شکل مورد بررسی که نسبت محورهای آن به شکل $a=2b=2.5c$ است.



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) ضریب جذب و پراکندگی بر حسب طول محور اصلی برای نانوذرات بیضی گون نقره در محیط آب و با طول موج نور فرودی ۶۶۰ نانومتر.

نسبت به ذرات کروی تقارن کمتری دارند، می توان پیش بینی کرد که مدهای تشدید پلاسمونی بیشتری نسبت به ذرات کروی در آن ابعاد به وجود خواهد آمد [۱۳]. بنابراین در طیف جذب، پراکندگی و خاموشی انتظار قله های بیشتری را مخصوصاً در ابعاد بزرگ تر محورهای ذرات بیضی شکل بزرگ خواهیم داشت.

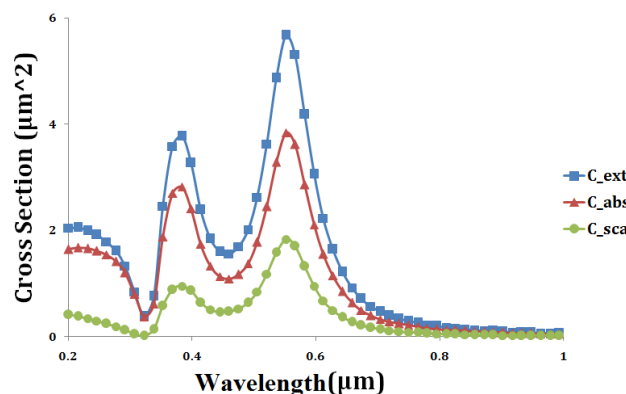
همان گونه که مشخص است، اشکال بیضی گون سه محور عمود بر هم دارند که در این بررسی جهت تابش نور فرودی در راستای محور اصلی (بزرگ تر) است و نسبت به دو محور دیگر تقارن وجود دارد. در شکل ۱ طرحواره نانوذرات بیضی شکل به نمایش گذاشته شده است که در بررسی های انجام شده نسبت محورهای موجود به شکل $a=2b=2.5c$ است.

در شکل ۲ نسبت سطح مقطع های جذب و پراکندگی به سطح مقطع خاموشی (ضریب جذب و پراکندگی) که در این مقاله ارائه شده، برای نانوذرات بیضی شکل نقره در محیط آب

که C_{abs} ، C_{ext} و C_{sca} به ترتیب سطح مقطع های جذب، خاموشی و پراکندگی هستند.

۳. بحث و نتایج

امروزه پذیرفته شده است که جنس نانوساختارها بر ویژگی های اپتیکی، مکانیکی، مغناطیسی و ... آنها تأثیر می گذارد. از آن جایی که بیش از نصف عناصر طبیعت را فلزات تشکیل می دهند، بنابراین بررسی ویژگی های اپتیکی آنها بسیار مورد توجه است. در این میان، نقره از جایگاه ویژه ای برخوردار است، که عمده ترین دلیل آن وجود نوار تشدید پلاسمونی در ناحیه نور مرئی است. در مقاله حاضر به بررسی سطح های جذب، پراکندگی و خاموشی نانوساختارهای بیضی شکل نقره به کمک تقریب دوقطبی مجزاً و عوامل تأثیرگذار روی آنها خواهیم پرداخت. از عوامل تأثیرگذار می توان به جنس، شکل و محیط پیرامون اشاره کرد. از آنجایی که ذرات بیضی شکل



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) سطح مقطع های جذب، پراکندگی و خاموشی ذره بیضی گون نقره با طول محور اصلی ۳۸ نانومتر بر حسب طول موج نور فرودی در محیط آب.

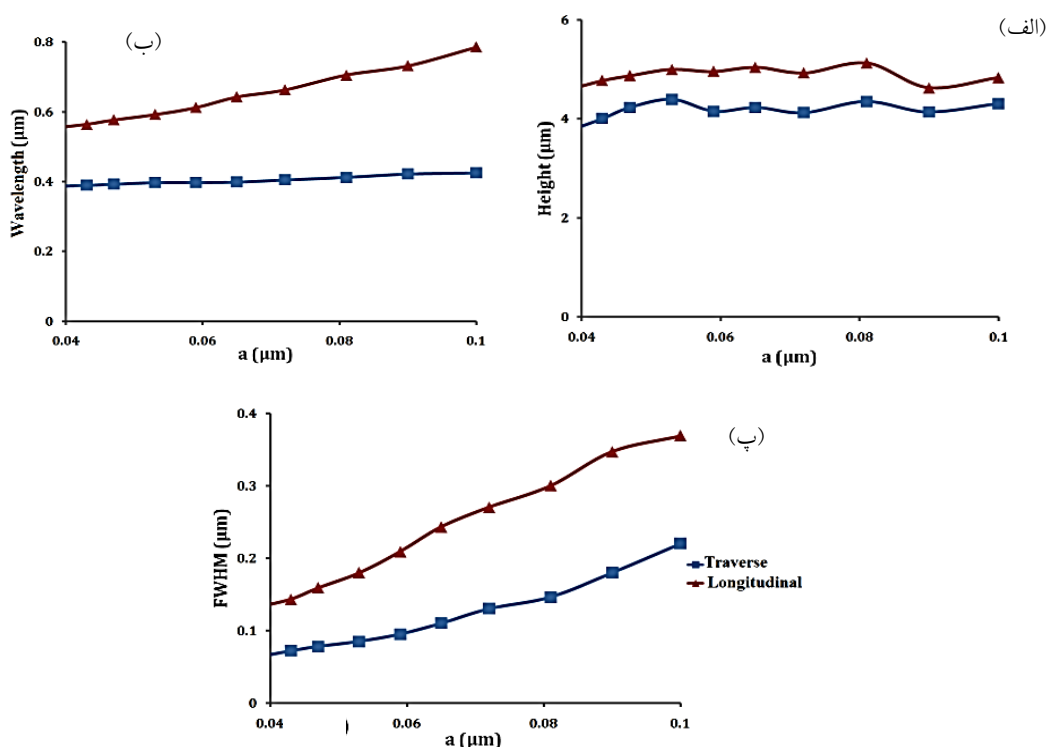
تغییرات طول موج قله در نمودار (ب) و تغییرات پهنای در نصف بیشینه در نمودار (پ)، برای سطح مقطع خاموشی بر حسب اندازه طول محور اصلی نانوذرات بیضی شکل برای تشدیدهای دوقطبی عرضی و طولی را نمایش می دهد. همان طور که از نمودار ۴. الف مشخص است، با افزایش اندازه نانوذرات، ارتفاع قله تشدید پلاسمونی مدهای دو قطبی عرضی و طولی تقریباً ثابت است؛ گرچه انحرافات اندکی نیز مشاهده می شود. در نمودار ۴. ب، طول موج قله های تشدید پلاسمونی برای هر دو مد با افزایش اندازه نانوذرات بیضی شکل نقره افزایش می یابد که سهم مد دوقطبی عرضی نسبت به دوقطبی طولی کمتر است. نمودار ۴. پ مقدار پهنای نواری برای مدهای دوقطبی عرضی و طولی را نمایش می دهد که با افزایش اندازه ذرات زیاد می شود؛ یعنی رابطه مستقیمی با اندازه ذرات بیضی شکل نقره دارد.

لازم به ذکر است که در تمامی حالات شکل ۴ محیط در برگیرنده نانوذرات بیضی شکل نقره، آب است ($\epsilon_{med} = 1/33$). همان طور که قبلاً اشاره شد با افزایش و یا کاهش ثابت دی الکتریک محیط (تغییر جنس محیط دربرگیرنده نانوذرات)، ارتفاع و موقعیت قله ها تغییر می کند. به عنوان مثال در صورتی که اندازه نانوذرات بسیار کوچک باشد (به گونه ای که تقریب ریلی صادق باشد)، می توان نشان داد که تشدیدها وقتی صورت می گیرد که داشته باشیم [۱۵ و ۱۶]:

$$\epsilon'_{par} = -2\epsilon_{med} \quad (12)$$

رسم شده است. لازم به ذکر است که طول موج نور فرودی در این بررسی برابر با مقدار دلخواه ۶۶۰ نانومتر است. همان طور که مشخص است، برای نانوذرات بسیار کوچک، فرایند حاکم پدیده جذب است و سهم پراکندگی تقریباً صفر است. با افزایش اندازه ذره مذکور، به تدریج از سهم ضریب جذب کاسته شده و فرایند پراکندگی حاکم می شود، به گونه ای که برای ذراتی با اندازه طول محور اصلی بیش از ۵۰ نانومتر، سهم پدیده پراکندگی از جذب بیشتر می شود. این رفتار در بررسی سطح مقطع های نانو ساختارهای کروی نقره که به کمک نظریه مای به دست آمده است نیز مشاهده می شود [۱۴].

در شکل ۳ سطح مقطع های جذب، پراکندگی و خاموشی برای نانوذرات بیضی شکل نقره با طول محور اصلی دلخواه ۳۸ نانومتر بر حسب طول موج نور فرودی در محیط آب نشان داده شده است. همان طور که از این شکل مشخص است و به دلیل تقارن و شباهت به شکل کروی، در ابعاد کوچک مد دوقطبی پدیدار می شود و دو قله در سطح مقطع های مذکور مشاهده می شود که قله های موجود در ۳۸۰ و ۵۶۰ نانومتر مربوط به مدهای دوقطبی عرضی و طولی است. از روی این گونه نمودارها می توان ارتفاع قله، پهنای نواری و طول موج مربوط به هر مد تشدید پلاسمونی را به دست آورد. با محاسبه مقادیر فوق برای طول محورهای متفاوت می توان به بررسی تغییرات آنها پرداخت. نتایج به دست آمده در شکل ۴ نشان داده شده اند. شکل ۴ به ترتیب نمودارهای ارتفاع قله در نمودار (الف)،



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات (الف) ارتفاع قله، (ب) طول موج قله و (پ) پهنای نواری قله‌های تشدید پلاسمونی مدهای دوقطبی عرضی و طولی برای سطح مقطع خاموشی بر حسب طول محور اصلی نانوذرات بیضی شکل نقره در محیط آب.

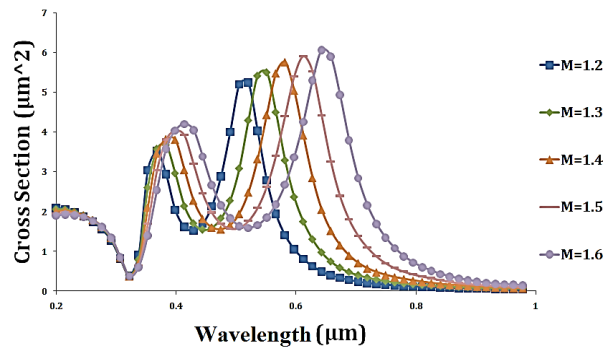
موقعیت قله‌های پلاسمونی به سمت طول موج‌های بزرگ‌تر (جابه‌جایی قرمز) مانند نانوذرات کروی حرکت می‌کند [۱۴] و [۱۵].

در ادامه به بررسی تأثیرات ثابت دی‌الکتریک محیط بر روی ضریب‌های نسبت سطح مقطع جذب و پراکندگی به خاموشی، ارتفاع، طول موج و پهنای نواری قله‌های تشدید پلاسمونی خواهیم پرداخت.

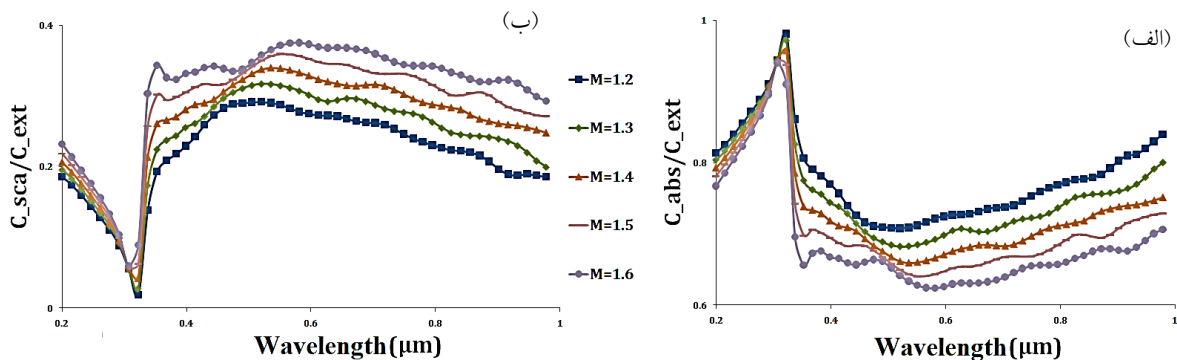
شکل ۶ ضریب جذب و پراکندگی برای نانوذرات بیضی شکل نقره را با طول محور دلخواه ۳۸ نانومتر، وقتی ثابت دی‌الکتریک محیط تغییر می‌کند نمایش می‌دهد. با توجه به شکل، تغییرات ثابت دی‌الکتریک محیط بر فرایند حاکم تأثیر می‌گذارد؛ یعنی اگر چه در محدوده مورد بررسی در این تحقیق همچنان برای نانوذرات بیضی شکل کوچک نقره فرایند حاکم فرایند جذب است، ولی با افزایش ثابت دی‌الکتریک محیط به تدریج اندازه سطح مقطع جذب کوچک‌تر و اندازه سطح مقطع پراکندگی افزایش می‌یابد.

که در اینجا ϵ_{med} ثابت دی‌الکتریک محیط و ϵ_{par} قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک نانوذره است. بنابراین با افزایش ثابت دی‌الکتریک محیط، تشدید باید برای مقادیر بزرگ‌تر قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک نانوذره رخ دهد. از آنجا که در اکثر فلزات و از جمله نقره، قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک با افزایش طول موج مقادیر منفی بزرگی می‌گیرد، لذا باید انتظار داشت که در تقریب ریلی، طول موج قله تشدید پلاسمونی با افزایش ثابت دی‌الکتریک محیط به سمت طول موج‌های بزرگ‌تر جابه‌جا شود [۱۴].

شکل ۵ چگونگی تغییرات سطح مقطع خاموشی بر اثر تغییر ضریب شکست محیط بر حسب طول موج نور فرودی برای نانوذرات بیضی شکل نقره را نشان می‌دهد (که در اینجا به صورت دلخواه بررسی بر روی نانوذرات بیضی شکل با طول محور ۳۸ نانومتر انجام شده است). با توجه به شکل، در تمامی حالات دو قله (مدهای دوقطبی عرضی و طولی) در ناحیه مورد بررسی قرار دارد که با افزایش ثابت دی‌الکتریک محیط،



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) سطح مقطع خاموشی بر حسب طول موج نور فرودی برای محیط‌های مختلف با طول محور اصلی ۳۸ نانومتر.



شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات ضریب جذب و پراکندگی بر حسب طول موج نور فرودی وقتی ثابت دی الکتریک محیط متغیر و طول محور اصلی نانوذره نقره ۳۸ نانومتر باشد.

۴. نتیجه‌گیری

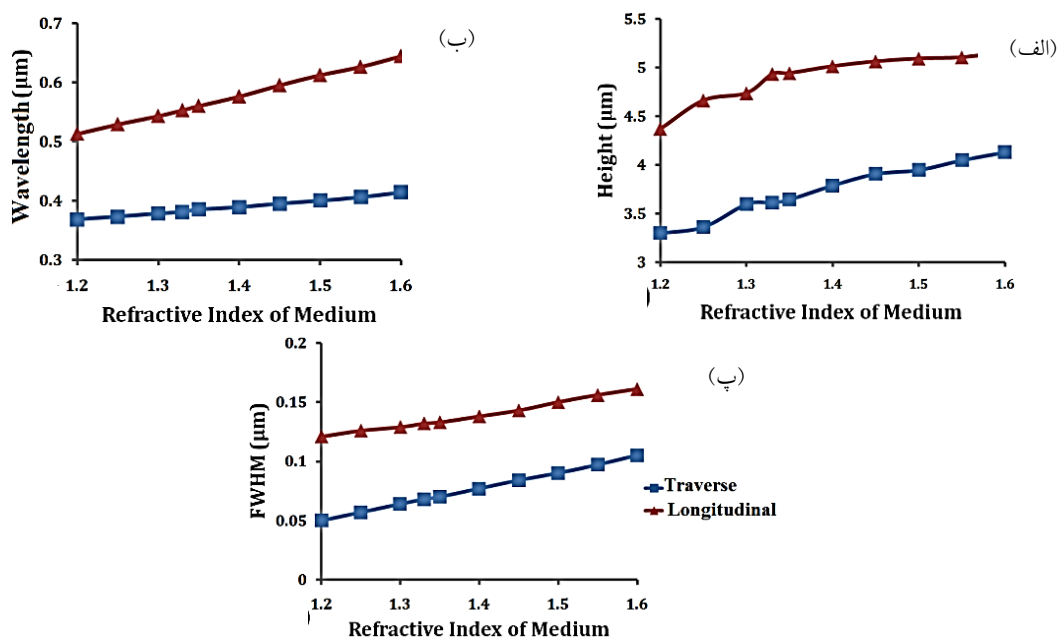
در این مقاله، سطح مقطع‌های جذب، پراکندگی و خاموشی برای نانوساختارهای بیضی شکل نقره با استفاده از تقریب دو قطبی مجزاً بررسی شد.

عامل پدید آمدن قله‌ها در سطح مقطع‌های مذکور، تشدید پلاسمونی ذره‌ای است. این تشدیدها به دلیل جفت شدن میدان الکتریکی اعمالی با پلاسمون‌های ذره‌ای در طول موج‌های خاصی پدید می‌آیند. در ناحیه مرئی به علت کوچک بودن اندازه نانوساختارها در مقایسه با طول موج فرودی، تنها مدهای پلاسمونی مرتبه پایین (مدهای دو قطبی عرضی و طولی) ظاهر می‌شوند که ناشی از توزیع چند قطبی الکترون‌های رسانش روی سطح نانوذرات هستند و با نتایج به دست آمده از نظریه مای مطابقت دارند.

همانگونه که از شکل مشخص است با افزایش ثابت دی الکتریک محیط، مقدار ضریب جذب کاهش می‌یابد و در مورد ضریب پراکندگی عکس آن اتفاق می‌افتد.

شکل ۷ به ترتیب تأثیر ضریب شکست محیط بر (الف) ارتفاع قله، (ب) تغییرات طول موج و (پ) پهنا در نصف بیشینه قله‌های مدهای حاصل از تشدید پلاسمونی سطح مقطع خاموشی نانوذرات بیضی شکل نقره با طول محور ۳۸ نانومتر را نشان می‌دهد.

با افزایش ضریب شکست محیط، ارتفاع، طول موج و پهنا ی نواری قله‌های تشدید پلاسمونی مدهای دو قطبی عرضی و طولی افزایش می‌یابند. به علاوه طول موج قله تشدید پلاسمونی رفتار خطی نسبتاً خوبی را با افزایش ضریب شکست محیط نشان می‌دهد. این رفتار خطی برای نانوذرات کروی نقره توسط سایر گروه‌ها نیز مشاهده شده است [۱۷ و ۱۸].



شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تأثیر ضریب شکست محیط روی (الف) ارتفاع، (ب) طول موج و (پ) پهنای نواری در سطح مقطع خاموشی مد دوقطبی عرضی و طولی نانوذرات بیضی شکل با طول محور ۳۸ نانومتر.

همچنین با افزایش ضریب شکست محیط، ارتفاع، طول موج و پهنای نواری قله‌ها مدهای دوقطبی عرضی و طولی افزایش می‌یابد.

نانوذرات بیضی شکل نقره وقتی در ابعاد خیلی کوچک بررسی می‌شوند تقریباً به سمت اشکال کروی میل می‌کنند و رفتارهایی تا حدودی شبیه به نانوذرات کروی را از خود نشان می‌دهند.

بررسی ضریب‌های جذب و پراکندگی نشان می‌دهد که برای نانو ذرات بسیار کوچک، فرایند حاکم پدیده جذب است و سهم پراکندگی تقریباً صفر است، اگرچه با افزایش اندازه ذرات، به تدریج از سهم ضریب جذب کاسته شده و فرایند پراکندگی حاکم می‌شود. به علاوه با افزایش اندازه نانوذرات، ارتفاع قله تشدید پلاسمونی مدهای دوقطبی عرضی و طولی تقریباً ثابت ولی طول موج و پهنای نواری به صورت تقریباً خطی افزایش می‌یابد.

مراجع

1. O V Salata, *J. Nanobiotechnology* **4**, 2 (2004) 3.
2. C J Murphy, A M Gole, J W Stone, P N Sisco, A M Alkilany, E C Goldsmith, and S C Baxter, *Accounts Chem. Res.*, **41**, 12 (2008) 1721.
3. M Homberger and U Simon, *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **368**, 1915 (2010) 1405.
4. J Conde, J Rosa, J C Lima, and P V Baptista, *Int. J. Photoenergy* **2012** (2011) 619530.
5. M C Daniel and D Astruc, *Chem. Rev.* **104**, 1 (2004) 293.
6. M A Yurkin and A G Hoekstra, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf* **106**, 1 (2007) 558.
7. M A Yurkin and A G. Hoekstra, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **112**, 13 (2011) 2234.
8. P J Flatau and B T Draine, *J. Opt Soc Am.* **11** (1994) 1491.
9. B T Draine, P J Flatau, *User Guide for the discrete dipole approximation code DDSCAT 7. 2.* (2012) <<http://www.arxiv.org/abs/1202.3424>>.
10. V L Loke, M P Mengüç, and T A Nieminen, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **112**, 11 (2011) 1711.
11. R Schmehl, B M Nebeker, and E D Hirleman, *Josa*, **14**, 11 (1997) 3026.
12. I Ayrancı, R Vaillon, and N Selcuk, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **103** 1 (2007) 83.

- configurations”, Concordia University (2011).
16. M Quinten, “*Optical properties of nanoparticle systems: Mie and beyond*”, John Wiley & Sons (2010).
17. A Moroz, *Josa B* **26** 3 (2009) 517.
18. A Wokaun, J P Gordon, and P F Liao, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 14 (1982) 957.
13. A L González and C Noguez, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **4**, 2 (2007) 231.
14. C F Bohren and D R Huffman, “*Absorption and Scattering of Light by Small Particles*”, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1983).
15. M Wahbeh. “*Discrete-Dipole-Approximation (DDA) study of the plasmon resonance in single and coupled spherical silver nanoparticles in various*