

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۵/۲۲؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۲/۲/۱۳)

$(Au_{1-x}.Ag_x)$

$(Au_{1-x}.Ag_x)$

که در مقابل امواج تخت و یا غیر تخت قرار می‌گیرند، قابل کاربرد است [۷]. با بهره‌گیری از این نظریه می‌توان سطح مقطع‌های پراکندگی، جذب و خاموشی نانوساختارهای دربر گیرنده در این نظریه را مورد مطالعه قرار داد.

در اواخر قرن نوزده و اوایل قرن بیستم میلادی، نظریه‌های گوناگونی از جمله نظریه ریلی در مورد اجسام بسیار کوچک و ارتباط آن با پراکندگی امواج الکترومغناطیسی مطرح شد [۸]. اما مهم‌ترین آنها، نظریه کلاسیکی لورنز-مای می‌باشد. این نظریه در مورد اجسام کروی، همگن و همسانگرد کوچکی است که از لحاظ ابعادی در حدود مرتبه طول موج فرودی و حتی کوچک‌تر از آن، کاربرد دارد و در محیطی با ویژگی‌های غیرجذبی و همگن قرار می‌گیرند [۹]. پس از اختراع لیزر و

نانوساختارها به دلیل ویژگی‌های اپتیکی، الکترونی و مغناطیسی منحصر به فرد در زمینه‌های متفاوت علوم، نظیر علوم پزشکی [۱]، زیست‌شناسی [۲]، الکترونیک [۳]، فوتونیک [۴]، شیمی [۵] و دیگر علوم مورد توجه قرار گرفته‌اند. از دیدگاه اپتیکی، چگونگی پراکندگی و جذب امواج الکترومغناطیسی توسط نانوساختارها سبب پیدایش نظریه‌هایی نظیر نظریه ریلی، ریلی-گانس و لورنز-مای شد [۶].

از آنجا که نظریه مای محدود به امواج تخت و نانوساختارهای کروی بود، نظریه‌ای کامل‌تر به نام نظریه لورنز-مای تعمیم یافته برای توصیف اپتیکی نانوساختارها پا به عرصه نهاد؛ این نظریه نیز، به مانند نظریه کلاسیکی لورنز-مای، یک روش حل روابط ماکسول است ولی با این تفاوت که این نظریه برای شکل‌های محدود دیگری غیر از اشکال کروی نانو ذرات

با استفاده از ضرایب مختلط پراکندگی مای، کمیت‌هایی که مشخص کننده مقدار انرژی از دست داده شده (جذب شده و یا انرژی گرمایی اتلاف شده توسط الکترون‌ها) در داخل نانو ساختار و نیز مقدار انرژی پراکنده شده (شتاب‌دار شدن الکترون‌ها و تابش انرژی) و همچنین مقدار انرژی که پس از پراکنده و جذب شدن به آشکارساز نمی‌رسد (انرژی تضعیف شده)، بیان می‌شوند [۷].

این کمیت‌ها که به سطح مقطع‌های پراکندگی، جذب و خاموشی مشهور هستند، به صورت زیر نشان داده می‌شوند [۷]:

$$C_{\text{sca}} = \frac{\lambda^2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \frac{(2n+1)(n+|m|)!}{n(n+1)(n-|m|)!} \left\{ |a_n|^2 |g_{n,\text{TM}}^m|^2 + |b_n|^2 |g_{n,\text{TE}}^m|^2 \right\}, \quad (4)$$

$$C_{\text{ext}} = \frac{\lambda^2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=-n}^{+n} \frac{(2n+1)(n+|m|)!}{n(n+1)(n-|m|)!} \text{Re} \left\{ a_n |g_{n,\text{TM}}^m|^2 + b_n |g_{n,\text{TE}}^m|^2 \right\}, \quad (5)$$

$$C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{sca}}. \quad (6)$$

روابط (۴) تا (۶) به ترتیب بیان‌گر سطح مقطع‌های پراکندگی، خاموشی و جذب در نانو ذرات کروی می‌باشند. سطح مقطع‌های مذکور به طور ویژه برای نانو ذرات کروی که در برابر پرتوی گاوسی کروی قرار گرفته‌اند، بیان می‌شوند. این دسته از سطح مقطع‌ها، به دلیل قابلیت‌های بیشتر نسبت به سطح مقطع‌های نظریه کلاسیکی لورنز - مای در مطالعات اپتیکی نانو ذرات فلزی و حتی غیرفلزی، از اهمیت به سزایی برخوردار هستند.

استفاده روزافزون از لیزرها با انواع امواج خروجی پیوسته و پالسی در مطالعات تجربی، سبب بررسی روابط (۴) تا (۶) در نانو ذرات فلزی کروی در این پژوهش می‌باشد [۷].

در روابط مذکور، کمیت‌هایی به نام ضرایب مختلط شکل پرتو برای دو مد الکتریکی و مغناطیسی عرضی وجود دارند که از ویژگی‌های منحصر به فرد امواج غیر تخت فرودی به نانو ذرات می‌باشند. این ضرایب به صورت زیر بیان می‌شوند [۷]:

دیگر منابع امواج الکترومغناطیسی که تولید کننده امواج متفاوت از امواج تخت است، که از الزامات نظریه کلاسیکی لورنز - مای می‌باشد، و همچنین به کارگیری نانو ساختارهایی با شکل‌های گوناگون، نظریه کلاسیکی لورنز - مای دستخوش تغییرات شگرفی شد؛ تا آنجا که این نظریه به نظریه‌ای کامل‌تر برای اشکالی از نانو ساختارها مانند کروی، بیضوی و نیز برخی انواع امواج الکترومغناطیسی مانند تخت، کروی، گاوس - هرمیتی و ... تبدیل شد. این نظریه به «نظریه لورنز - مای تعمیم یافته» نامیده شد [۷].

در نظریه لورنز - مای تعمیم یافته، با حل معادلات ماکسول، پاسخ‌ها به دو مد TE و TM (الکتریکی عرضی و مغناطیسی عرضی) تقسیم‌بندی می‌شوند. لازم به توضیح است که در این پژوهش به طور خاص از روابط به دست آمده از این نظریه برای نانو ذرات کروی و امواج گاوسی کروی استفاده می‌شود.

پس از حل کامل معادلات ماکسول در شرایطی با ویژگی‌های یک ذره کروی و اعمال شرایط مرزی مناسب، کمیت‌های مختلطی به نام ضرایب کلاسیک پراکندگی مای، به صورت زیر به دست می‌آیند [۸]:

$$a_n = \frac{M \psi_n(Mx) \psi_n'(x) - \psi_n(x) \psi_n'(Mx)}{M \psi_n(Mx) \xi_n'(x) - \xi_n(x) \psi_n'(Mx)}, \quad (1)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(Mx) \psi_n'(x) - M \psi_n(x) \psi_n'(Mx)}{\psi_n(Mx) \xi_n'(x) - M \xi_n(x) \psi_n'(Mx)}. \quad (2)$$

در معادلات (۱) و (۲)، M نسبت ضریب شکست ذره به ضریب شکست محیط اطراف را مشخص می‌کند. البته در روابط مذکور، ضریب شکست ذره، به دلیل ساختار فلزی این ذرات، مختلط و ضریب شکست محیط اطراف، حقیقی فرض شده‌اند. همچنین پارامتر x ، که به پارامتر اندازه مشهور است، مطابق زیر تعریف می‌شود [۸]:

$$x = \frac{2\pi a n \text{med}}{\lambda}. \quad (3)$$

ψ_n و ξ_n در روابط (۱) و (۲) به توابع ریکاتی - بسل موسوم‌اند و علامت پریم، مشخص کننده مشتق نسبت به شناسه مربوطه است و همچنین a شعاع نانو ذره کروی می‌باشد.

مقطع‌های جذب، پراکندگی و خاموشی، با بهره‌گیری از پارامتر اندازه (x) را مشخص می‌نماید.

در مقاله حاضر، به بررسی سطح مقطع‌های جذب، پراکندگی و خاموشی نانو ذرات آلیاژی کرومی (Au_xAg_x) و عوامل دخیل در به دست آمدن آنها پرداخته می‌شود. این دسته از نانو ذرات از اتم‌های طلا و نقره به میزان معینی ساخته شده‌اند [۶]. در اغلب مطالعات نظری و تجربی در زمینه نانو ذرات آلیاژی، از x به عنوان نشان دهنده میزان اتم‌های تشکیل دهنده در نانو ذرات آلیاژی استفاده می‌شود؛ در ضمن مقدار این کمیت بین صفر و یک قابل تغییر است. به طور کلی به مجموعه نانو ذرات ساخته شده از دو نوع اتم فلزی، نانو ذرات فلزی آلیاژی گفته می‌شود [۶]. طبیعی است که با این فرضیات، خواص و ویژگی‌های اپتیکی، مکانیکی و الکترونی دو نانو ذره کرومی طلا و نقره به دست می‌آیند؛ بنابراین می‌توان نانو ذرات آلیاژی طلا - نقره را نانو ذراتی با ویژگی‌های بینابین نانو ذرات طلا و نقره فرض کرد. به طور کلی، مقدار x درصد اتمی دو نوع فلز طلا و نقره در آلیاژ مورد نظر را مشخص می‌کند که به درصد آلیاژ معروف است [۶]. با استفاده از روابط (۱) تا (۹) و فرض محاسبه ضرایب مختلط شکل پرتوی جایگزیده بهبود یافته، می‌توان سطح مقطع‌های جذب، پراکندگی و خاموشی را با محاسبات رایانه‌ای به دست آورد.

در محاسبات پیش رو ضرایب شکست مختلط وابسته به طول موج و به تبع آن توابع دی‌الکتریک طلا و نقره از داده‌های تجربی مربوط به توده ماده به دست آمده‌اند [۱۰].

با استفاده از مقادیر ضرایب شکست برای این دو فلز می‌توان ضرایب شکست و توابع دی‌الکتریک وابسته به طول موج آلیاژهای مذکور را نیز به دست آورد. این داده‌ها را می‌توان در جدول ۱ مشاهده کرد.

در محاسبات پیش رو، نانو ذرات آلیاژی کرومی در محیطی

$$g_{n,(TM,TE)}^m = \frac{(2n+1)^2 (n-|m|)!}{\pi^2 n(n+1) c_n^{pw} (n+|m|)!} \quad (7)$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \frac{(E_r(r,\theta,\varphi), H_r(r,\theta,\varphi))}{(E_o, H_o)} r \psi_n(x) P_n^{|m|}(\cos\theta) e^{-im\varphi} \sin\theta d\theta d\varphi dx,$$

به طوری که این ضرایب در بردارنده اطلاعات مفیدی از شکل پرتوی فرودی می‌باشند. در رابطه (۷) E_r و H_r مؤلفه شعاعی میدان‌های الکتریکی و مغناطیسی‌اند و c_n^{pw} به ضریب موج تخت موسوم است [۷]؛ این ضریب در رابطه (۸) مشاهده می‌شود [۷]:

$$\frac{1}{ik} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} = c_n^{pw}. \quad (8)$$

در محاسبه سطح مقطع‌های جذب، پراکندگی و خاموشی نانو ذرات فلزی و حتی آلیاژی طلا - نقره از ضرایب شکل پرتوی جایگزیده بهبود یافته به دلیل سرعت بالای محاسبات رایانه‌ای نسبت به مدل‌های دیگر، استفاده شده است [۷]. در محاسبه ضرایب شکل پرتوی مختلط، فرض بر آن است که امواج گاوسی کرومی در هر n دارای شعاعی مؤثرند و به طور کلی این امواج بیشترین اثر بر ذره مورد مطالعه را در این شعاع ویژه دارند. در این ضرایب مختلط، شعاع میانه پرتوی گاوسی کرومی و مختصات قرارگیری نانو ذرات از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۷].

در پایان و در محاسبه سطح مقطع‌های روابط (۴) تا (۶) بایستی به این نکته توجه شود که در این روابط جمع بر روی تمامی n ها است ولی در محاسبات رایانه‌ای به دلیل محدودیت‌های این گونه از محاسبات، بایستی تعداد محدودی از n ها مورد استفاده قرار گیرد [۶]

$$n_{\max} = \begin{cases} \text{Int} \left(x + 4x^2 + 1 \right) & \text{اگر } x \leq 8 \\ \text{Int} \left(x + 4.02x^2 + 2 \right) & \text{اگر } 8 < x < 4200 \\ \text{Int} \left(x + 4x^2 + 2 \right) & \text{اگر } 4200 \leq x \end{cases} \quad (9)$$

رابطه (۹)، تعداد n های بیشینه در محاسبه عددی سطح

جدول ۱. ضرایب شکست مختلط وابسته به طول موج برای طلا، نقره و برخی آلیاژهای معین شده. (ر.ک. مرجع [۱۰]).

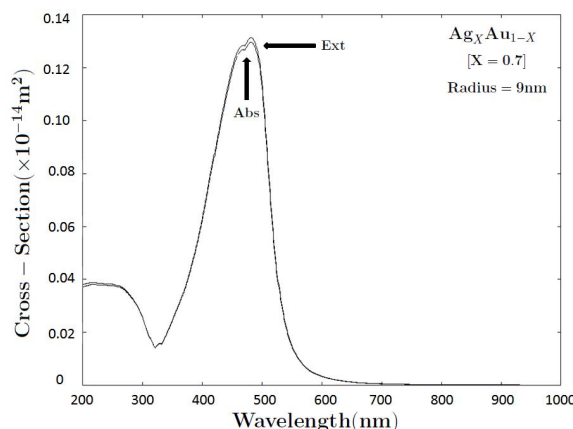
طول موج (نانومتر)	n^* (طلا)	k^* (طلا)	n (نقره)	k (نقره)	n ($X=0.3$)	k ($X=0.3$)	n ($X=0.5$)	k ($X=0.5$)	n ($X=0.7$)	k ($X=0.7$)
۲۰۰	۰٫۹۳۴	۰٫۸۸۲	۰٫۸۵۷	۰٫۹۶۲	۰٫۹۱۱	۰٫۹۰۶	۰٫۸۹۶	۰٫۹۲۲	۰٫۸۸۱	۰٫۹۳۸
۳۰۰	۱٫۱۲۳	۱٫۳۸۹	۱٫۰۱۰	۰٫۷۴۰	۱٫۰۸۹	۱٫۱۹۵	۱٫۰۶۷	۱٫۰۶۵	۱٫۰۴۴	۰٫۹۳۵
۴۰۰	۱٫۰۹۳	۱٫۴۵۴	۰٫۰۳۷	۱٫۵۸۲	۰٫۷۷۶	۱٫۴۹۲	۰٫۵۶۵	۱٫۵۱۸	۰٫۳۵۴	۱٫۵۴۳
۵۰۰	۰٫۷۲۱	۱٫۴۰۵	۰٫۰۳۷	۲٫۳۵۱	۰٫۵۱۶	۱٫۶۹۰	۰٫۳۷۹	۱٫۸۸۰	۰٫۲۴۳	۲٫۰۷۰
۶۰۰	۰٫۱۸۶	۲٫۳۰۹	۰٫۰۴۲	۳٫۰۱۲	۰٫۱۴۳	۲٫۵۲۰	۰٫۱۱۴	۲٫۶۶۲	۰٫۰۸۵	۲٫۸۰۳
۷۰۰	۰٫۰۹۸	۳٫۰۵۸	۰٫۰۳۱	۳٫۶۰۹	۰٫۰۷۸	۳٫۲۲۵	۰٫۰۶۴	۳٫۳۳۵	۰٫۰۵۱	۳٫۴۴۶
۸۰۰	۰٫۱۱۵	۳٫۶۹۹	۰٫۰۲۸	۴٫۱۸۶	۰٫۰۸۹	۳٫۸۴۶	۰٫۰۷۲	۳٫۹۴۴	۰٫۰۵۴	۴٫۰۴۲
۹۰۰	۰٫۱۳۱	۴٫۳۱۷	۰٫۰۳۰	۴٫۷۸۷	۰٫۱۰۱	۴٫۴۵۹	۰٫۰۸۱	۴٫۵۵۳	۰٫۰۶۱	۴٫۶۴۸
۱۰۰۰	۰٫۱۷۱	۴٫۸۸۵	۰٫۰۳۰	۵٫۳۴۵	۰٫۱۲۹	۵٫۰۲۳	۰٫۱۰۱	۵٫۱۱۵	۰٫۰۷۲	۵٫۲۰۷

$N = n + ik$ * N : ضریب شکست مختلط وابسته به طول موج

شکل ۱ سطح مقطع‌های جذب و خاموشی این نانو ذره قابل مشاهده است.

در شکل ۱ تک قله‌هایی مشاهده می‌شوند که به دلیل وجود توزیع دو قطبی بارهای آزاد، یا به عبارت دیگر، جابه‌جایی همگن ابر الکترونی نسبت به زمینه با بار مثبت و فرض شبه ایستا در بررسی نانو ذرات آلیاژی و فلزی بسیار کوچک‌تر از طول موج فرودی (تقریب ریلی) پدید آمده است. همچنین نفوذ کامل میدان الکتریکی اعمالی در نانو ذرات فلزی و آلیاژی کوچک، سبب جابه‌جایی بارهای آزاد (الکترون‌های رسانش در اتم‌های فلزی) نسبت به زمینه با بار مثبت می‌شود؛ به دلیل کم بودن تعداد الکترون‌های رسانش در نانو ذرات کوچک و جابه‌جایی کاملاً همگن بارهای آزاد در درون نانو ذره، تنها توزیع دو قطبی بارهای آزاد سبب ایجاد تک قله‌هایی در طیف خاموشی و جذب این دسته از نانو ذرات کروی می‌شود.

در نانو ذرات فلزی و آلیاژی کوچک، سطح مقطع خاموشی (کل) با درصد بسیار بالایی از سهم‌های جذبی ناشی می‌شود و بنابراین در نانو ذرات با ابعاد بسیار کوچک‌تر از طول موج‌های فرودی، سهم‌های تابش و پراکندگی به دلیل شتاب ناچیز الکترون‌های رسانش در درون این نانو ذرات، بسیار کوچک و ناچیز می‌باشد و به نوعی در این نانو ذرات سهم



شکل ۱. سطح مقطع‌های جذب (Abs) و خاموشی (Ext) نانو ذره کروی آلیاژی طلا - نقره ($x=0.7$) برحسب طول موج با شعاع ۹ نانومتر در محیط آب.

با ویژگی‌های اپتیکی آب خالص با ضریب شکست حقیقی ۱٫۳۳ قرار داده شده‌اند. قرارگیری این نانو ذرات در مرکز مختصات و به نوعی مرکز میانه پرتوی یک پرتوی گاوسی کروی (TEM_{۰۰}) با شعاع میانه پرتوی برابر ۱۰۰ میکرون (میکرومتر) از دیگر پیش فرض‌ها در این محاسبه به شمار می‌آید. به عنوان مثال در نخستین گام، سطح مقطع‌های جذب، پراکندگی و خاموشی برای نانو ذرات کروی آلیاژی طلا - نقره به ازای $x=0.7$ در شعاع ۹ نانومتر و با احتساب شرایط ذکر شده در بالا، مطالعه می‌شوند. در

از دیگر موارد مورد مطالعه در این پژوهش، می‌توان به بررسی موقعیت‌های طول موجی تشدید پلاسمون‌های ذره‌ای و جابه‌جایی آنها با افزایش شعاع نانو ذرات آلیاژی کروی طلا - نقره در محیط آب اشاره داشت. در تشدید پلاسمون‌های ذره‌ای در نانو ذرات فلزی و آلیاژی به سبب جفت شدن میدان‌های الکتریکی اعمالی با پلاسمون‌های ذره‌ای در طول موج‌هایی خاص و ویژه، قله‌هایی پلاسمونی در این طول موج‌های ویژه رخ می‌دهند. از این رو یکی از فاکتورهای مورد بررسی در قله‌های پلاسمونی طیف‌های پراکندگی، جذب و خاموشی در نانو ذرات فلزی و آلیاژی، طول موج‌های متناظر با قله‌های پلاسمونی است [۱۳].

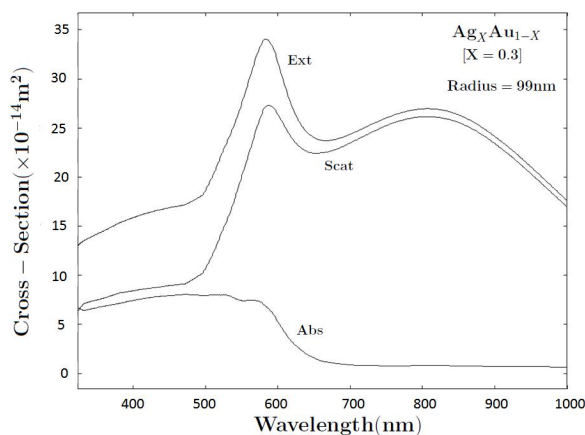
در تعیین جایگاه طول موجی قله‌های پلاسمونی در تقریب ریلی، رهیافتی موجود است که از قطبش‌پذیری نانو ذرات در این تقریب ناشی می‌شود. در این رهیافت با استفاده از قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک ذره مورد مطالعه، طول موج رخداد تشدید پلاسمونی به دست می‌آید [۶]:

$$\epsilon'_{\text{par}} = -2\epsilon_{\text{med}} \quad (10)$$

در رابطه (۱۰)، ϵ'_{par} و ϵ_{med} به ترتیب قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک ذره و تابع دی‌الکتریک غیر مختلط محیط پیرامون را نشان می‌دهند.

در نانو ذرات با شعاع بزرگ‌تر از شعاع‌های موسوم به شعاع‌های تقریب ریلی (شعاع‌های بسیار کوچک‌تر از طول موج پرتوی فرودی) به دلیل کاهش نیروی بازگرداننده در درون نانو ذرات فلزی و آلیاژی و همچنین برخی ملاحظات الکتروپوینامیکی نظیر اثرات واقطیبیدگی دینامیک و شتاب‌دار شدن الکترون‌های رسانش در داخل این نانو ذرات، شرط رابطه (۱۰) دستخوش تغییراتی می‌شود و به پارامتر اندازه و در نتیجه به شعاع نانو ذرات فلزی و آلیاژی وابسته می‌شود [۱۳]

$$\epsilon'_{\text{par}} = -2\epsilon_{\text{med}} - \frac{12\epsilon_{\text{med}}}{5} x^2 - \frac{(\epsilon''_{\text{par}})^2}{10\epsilon_{\text{med}}} x^2 - \frac{2\epsilon''_{\text{par}}}{3} x^3 - \frac{6\epsilon_{\text{med}}}{7} x^4 \quad (11)$$



شکل ۲. سطح مقطع‌های جذب (Abs)، خاموشی (Ext) و پراکندگی (Scat) نانو ذره کروی آلیاژی طلا - نقره ($x=0.3$) برحسب طول موج با شعاع ۹۹ نانومتر در محیط آب.

طیف پراکندگی نسبت به طیف جذب قابل چشم‌پوشی است [۱۱]. در گامی دیگر از این پژوهش به مطالعه نانو ذره آلیاژی دیگری با $x=0.3$ در شعاع ۹۹ نانومتر پرداخته می‌شود. در این شعاع انتخابی برخلاف مورد قبل، ابعاد نانو ذره از طول موج فرودی، بسیار کوچک‌تر نخواهد بود و در این ابعاد تقریب ریلی دیگر صادق نیست.

قله‌هایی که در شکل ۲ مشاهده می‌شوند به سبب تشدید در سطح این نانو ذرات و توزیع ناهمگن بارهای آزاد پدید آمده‌اند [۱۱]. در واقع، تشدید پلاسمون‌های ذره‌ای دو قطبی و چند قطبی در نانو ذرات فلزی کروی شکل و در نتیجه در نانو ذرات آلیاژی فلزی عامل پیدایش این قله‌ها هستند [۸].

با افزایش ابعاد نانو ذرات فلزی و آلیاژی، تعداد الکترون‌های رسانش افزایش یافته و نفوذ میدان الکتریکی اعمالی نیز به درون نانو ذره مورد نظر کاهش می‌یابد و در نتیجه میدان الکتریکی تنها در سطح این نانو ذرات نفوذ می‌کند و سبب ایجاد اثرات سطحی و به طور کلی سبب ناهمگنی در توزیع بارهای آزاد (الکترون‌های رسانش در درون نانو ذره فلزی و آلیاژی) می‌شود، بنابراین توزیع‌های ناهمگن بارهای آزاد در درون نانو ذرات، سبب ایجاد قله‌های پلاسمونی دو قطبی، چهار قطبی، هشت قطبی و ... در طیف‌های پراکندگی، جذب و خاموشی نانو ذرات آلیاژی می‌شوند [۱۲].

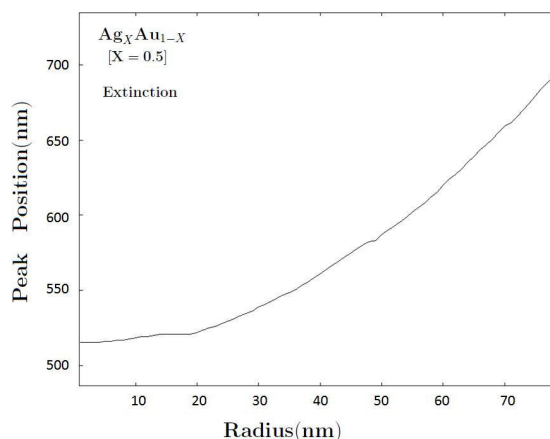
این دسته از نانو ذرات، ویژگی‌های اپتیکی و دیگر خواص نانو ذرات نقره و طلا مشاهده شوند.

در شکل ۴ سطح مقطع پراکندگی نانو ذرات آلیاژی طلا - نقره با درصد‌های آلیاژی متفاوت که همگی دارای شعاع ۱۵ نانومتر هستند، قابل مشاهده است. در این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش درصد آلیاژ، بیشینه سطح مقطع پراکندگی افزایش یافته و طول موج‌های متناظر آنها به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جابه‌جا می‌شوند (جابه‌جایی آبی).

با افزایش درصد آلیاژ، همان‌طور که انتظار می‌رفت خواص نانو ذرات به سمت خواص و ویژگی‌های اپتیکی و مغناطیسی نانو ذرات نقره پیش می‌رود. با مقایسه سطح مقطع‌های پراکندگی و خاموشی نانو ذرات نقره و نانو ذرات طلا می‌توان دریافت که ارتفاع قله‌های پلاسمونی در طیف‌های پراکندگی و خاموشی برای نانو ذرات نقره بیش از نانو ذرات کروی طلا است و قله‌های پلاسمونی نانو ذرات نقره در طیف‌های فوق در طول موج‌های کوتاه‌تری نسبت به طلا مشاهده می‌شوند [۶].

در مقاله حاضر، سطح مقطع‌های جذب، پراکندگی و خاموشی برای نانو ذرات آلیاژی کروی طلا - نقره ($Au_{1-x}Ag_x$) با استفاده از نظریه لورنز-مای تعمیم یافته، مطالعه شدند. در این پژوهش، شناسنامه‌ای از سطح مقطع‌های جذب، پراکندگی و خاموشی نانو ذرات آلیاژی کروی طلا - نقره ($Au_{1-x}Ag_x$) در نواحی طول موج‌های مرئی و فروسرخ نزدیک برای درصد‌های آلیاژی مختلف به دست آمد.

عامل اصلی پدید آمدن قله‌های پلاسمونی در سطح مقطع‌های بیان شده، تشدید پلاسمون‌های ذره‌ای می‌باشد؛ این تشدیدها به سبب جفت شدن میدان‌های الکتریکی اعمالی با پلاسمون‌های ذره‌ای در طول موج‌هایی ویژه است. در ناحیه مرئی و در نانو ذرات آلیاژی کروی کوچک در مقایسه با طول موج فرودی، سطح مقطع‌های مذکور اغلب دارای تک قله‌اند که به معنای وجود پلاسمون‌های ذره‌ای دو قطبی است. تک قله‌های مذکور، حاصل توزیع دوقطبی الکترون‌های رسانش و یا

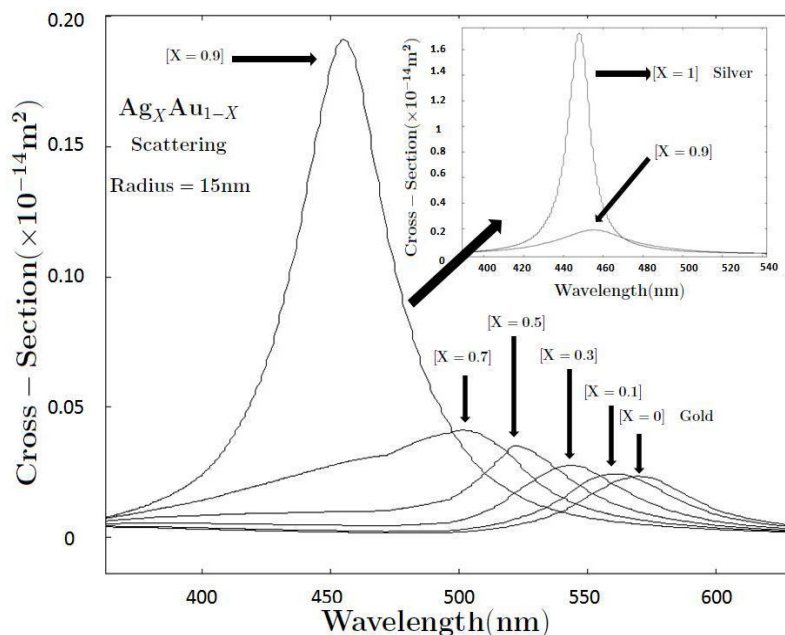


شکل ۳. طول موج‌های متناظر با بیشینه خاموشی برحسب شعاع نانو ذرات کروی آلیاژی طلا-نقره ($x=0.5$) در آب.

افزایش شعاع نانو ذرات کروی فلزی بنا به دلایل بالا و رابطه (۱۱)، شرط رخداد تشدیدهای پلاسمونی و به تبع آن رابطه طول موج‌های متناظر با قله‌های پلاسمونی به پارامتر اندازه و در نتیجه شعاع نانو ذرات وابسته می‌شود. جابه‌جایی قرمز که به جابه‌جایی قله‌های پلاسمونی به سمت طول موج‌های بلندتر در ناحیه مرئی اطلاق می‌شود [۱۲]، در طیف خاموشی نانو ذره طلا - نقره با درصد آلیاژ $x=0.5$ در شعاع‌های بزرگ‌تر از ۲۰ نانومتر، در شکل ۳ به خوبی مشاهده می‌شود.

از دیگر عوامل مهم در بررسی خواص اپتیکی نانو ذرات کروی آلیاژی به تغییرات هم‌زمان درصد آلیاژ و سطح مقطع‌های خاموشی، جذب و پراکندگی در این دسته از نانو ذرات می‌توان اشاره داشت.

همان‌طور که در ابتدا اشاره شد، درصد آلیاژ، میزان اتم‌های طلا و نقره در ساختار کلی نانو ذره آلیاژی را مشخص می‌کند. واضح است که با افزایش درصد آلیاژ، میزان نقره در این گونه از نانو ذرات افزایش می‌یابد تا آنجا که با تکمیل این روند، نانو ذره آلیاژی به نانو ذره نقره تبدیل می‌شود. با پیگیری معکوس این روند، به نانو ذره طلا دست خواهیم یافت. در این صورت می‌توان انتظار داشت که با افزایش و یا کاهش درصد آلیاژ در



شکل ۴. مقایسه قله‌های پلاسمونی در سطح مقطع‌های پراکندگی نانو ذرات آلیاژی طلا- نقره با شعاع ۱۵ نانومتر در آب بر حسب طول موج در درصدهای آلیاژی متفاوت. راست بالا: مقایسه نانو ذره آلیاژی طلا- نقره به ازای $x=0.9$ با نانو ذره نقره ($x=1$).

با استفاده از نتایج این پژوهش، مشاهده شد که با افزایش درصد آلیاژ در نانو ذرات آلیاژی کروی طلا - نقره ($Au_{1-x}Ag_x$)، قله‌های تشدید پلاسمونی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جابه‌جا می‌شوند (جابه‌جایی آبی)، ضمن آن که بر ارتفاع قله‌ها نیز افزوده می‌گردد. همچنین با افزایش شعاع نانو ذرات آلیاژی کروی طلا - نقره ($Au_{1-x}Ag_x$)، طول موج‌هایی که در آنها تشدیدهای پلاسمونی رخ می‌دهد به سمت طول موج‌های بلندتر (جابه‌جایی قرمز) جا به جا می‌شوند.

به عبارتی، جابه‌جایی همگن ابر الکترونی نسبت به زمینه با بار مثبت می‌باشد؛ اما با افزایش شعاع نانو ذرات کروی مورد نظر، به تعداد قله‌ها افزوده می‌شود که افزایش تعداد قله‌ها، نشان دهنده وجود پلاسمون‌های ذره‌ای چند قطبی است. در طول موج‌های بسیار کوچک (در نواحی فرابنفش نزدیک) تشدیدهای متفاوتی غیر از تشدید پلاسمون‌های ذره‌ای رخ می‌دهد که به تشدیدهای الکترونی موسوم‌اند. این تشدیدها در نانو ساختارهایی از جنس نیمه‌رسانا، نیمه‌فلز و فلز به علت گذارهای بین نواری، پدید می‌آیند.

- G Gouesbet and G Gréhan, "Generalized Lorenz - Mie Theories", Springer-Verlag, Berlin (2011).
- C F Bohren and D R Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", John Wiley & Sons Inc., New York (1983).
- G Mie, *Ann. Phys.* **25** (1908) 377.
- P B Johnson and R W Christy, *Phys. Rev. B* **6** (1972) 4370.
- C Noguez, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 3806.
- C Sönnichsen, T Franzl, T Wilk, G von Plessen, and J Feldmann, *New J. Phys.* **4** (2002) 93.
- A Moroz, *J. Opt. Soc. Am. B* **26** (2009) 517.

- O Salata, *J. Nanobiotechnology* **2** (2004) 3.
- C J Murphy, A M Gole, J W Stone, P N Sisco, A M Alkilany, E C Goldsmith, and S C Baxter, *Acc. Chem. Res.* **41** (2008) 1721.
- M Homberger and U Simon, *Phil. Trans. R. Soc. A* **368** (2010) 1405.
- J Conde, J Rosa, J C Lima, and P V Baptista, *Inter. J. Photoenergy* **2012** (2011) 619530.
- M C Daniel and D Astruc, *Chem. Rev.* **104** (2004) 293.
- M Quinten, "Optical Properties of Nanoparticles Systems: Mie and Beyonds", WILEY-VCH, Weinheim (2011).