

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

عباس آذریان و سعید رنجبر

گروه فیزیک، دانشگاه قم، قم

(دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۵/۳۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۶/۰۹/۲۷)

### چکیده

در این مقاله خواص اپتیکی نانو ساختارهای هرمی شکل نقره با استفاده از تقریب دوقطبی مجزا در محیط آب مورد بررسی قرار گرفت. سطح مقطع‌های جذب، پراکندگی و خاموشی این دسته از نانو ساختارها 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 دی الکتریک محیط مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که تنها دو قله مد دو قطبی و چهار قطبی در این طیف وجود دارد.

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

### ۱. مقدمه

از آنجا که در نانو ساختارها نسبت تعداد اتم‌های مرزی به کل اتم‌ها بالاست و رفتار اتم‌های مرزی متفاوت از اتم‌های توده است، بنابراین رفتار نانو ساختارها با توده ماده متفاوت است. امروزه نانو ساختارها 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 نانو ساختارها 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 شکل نانو ساختارها را توجیه کند، به وجود آمد [۶]. با استفاده از این نظریه می‌توان مشخصات اپتیکی نانو ساختارها، از جمله سطح مقطع‌های جذب، پراکندگی و خاموشی، ماتریس پراکندگی مولر، بردار پوینتینگ و... را محاسبه کرد [۶].

در این مقاله ابتدا به بررسی تشدید پلاسمونی نانوذرات

میدان القائی  $E_{ind}(r_i)$  ناشی از سهم میدان القائی 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]:

$$E_{loc}(r_i) = E_0 \exp(ik \cdot r_i) - \sum_{j \neq i} A_{ij} \cdot P_j, \quad (۳)$$

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

$$A_{ij} = \frac{\exp(ik \cdot r_{ij})}{r_{ij}} \left[ k^2 \left( \hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij} - \mathbb{1}_3 \right) + \frac{ik r_{ij}}{r_{ij}^2} \left( \mathbb{3} \hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij} - \mathbb{1}_3 \right) \right], \quad (۴)$$

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

$$\alpha_i = \frac{\alpha^{CM}}{1 + \alpha^{CM} \left[ \left( b_1^{LDR} + \varepsilon b_2^{LDR} + \varepsilon s b_3^{LDR} \right) \left( \frac{k^2}{d} \right) - \frac{2}{3} ik^3 \right]}, \quad (۵)$$

که در رابطه بالا  $\varepsilon$  تابع دی الکتریک زیر حجم،  $\alpha^{CM}$  قطبش پذیری کلاسیوس - موساتی و ثوابت دیگر هم به شکل زیر خواهند بود [۱۱]:

$$s = \sum_j (\hat{a}_j \cdot \hat{e}_j), \quad (۶)$$

$$\alpha^{CM} = \frac{3d^3 \varepsilon - 1}{4\pi \varepsilon + 2}, \quad (۷)$$

$$b_1^{LDR} \approx 0.177000004, \quad b_2^{LDR} \approx -0.1648469, \quad b_3^{LDR} \approx 1.8915316$$

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]:

$$P(r_i) = \alpha_i \cdot (E_0 \exp(ik \cdot r_i) - \sum_{j \neq i} A_{ij} \cdot P_j), \quad (۸)$$

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

مذکور در طیف نور مرئی می‌پردازیم و سپس به بررسی رفتارهای قله‌های ناشی از این تشدیدها در سطوح مقطع جذب، خاموشی و پراکندگی در چارچوب ارتفاع، طول موج و پهنای نواری این قله‌ها پرداخته و سپس به بررسی تأثیر تغییرات محیط بر روی قله‌های تشدید پلاسمونی و تغییرات رفتار ارتفاع، طول موج و پهنای نواری این قله‌ها 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 می‌باشد. 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، ۹].

بر اثر تابش امواج الکترومغناطیسی به ذره، ذره قطبی می‌شود. در این نظریه مجموعه‌ای از نقاط قطبش پذیر (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].

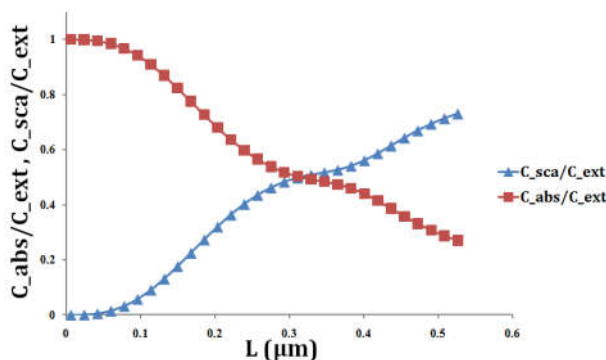
محاسبات انجام شده دقت خوب و قابل قبول این تقریب را نشان می‌دهد [۸، ۱۰].

همان طور که گفته شد، تابش امواج الکترومغناطیسی باعث قطبی شدن ذره مورد نظر می‌شود، لذا خواهیم داشت [۱۰]:

$$P(r_i) = \alpha_i \cdot E_{loc}(r_i), \quad (۱)$$

که در اینجا  $\alpha_i$  قطبش پذیری در نقطه نام و  $E_{loc}(r_i)$  مجموع میدان تابشی و میدان القائی است که به شکل زیر می‌باشد [۱۱]:

$$E_{loc}(r_i) = E_{inc}(r_i) + E_{ind}(r_i), \quad (۲)$$



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نسبت سطح مقطع‌های پراکندگی و جذب به سطح مقطع خاموشی برای طول موج ۹۰۰ نانومتر.

نسبتاً زیادی است، می‌توان پیش‌بینی کرد که مدهای پلاسمونی بالاتر از دوقطبی به وجود خواهد آمد. بنابراین در طیف جذب، پراکندگی و خاموشی انتظار قله‌های زیادی را مخصوصاً در اندازه یال‌های بزرگ خواهیم داشت [۱۳].

در شکل ۱ نسبت سطح مقطع‌های جذب و پراکندگی به سطح مقطع خاموشی (فاکتور سطح مقطع) برای نانوذرات هرمی شکل نقره رسم شده است. لازم به ذکر است که طول موج نور فرودی در این بررسی برابر ۹۰۰ نانومتر و به صورت دلخواه تعیین شده است. همان‌طور 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 پدیده جذب کاسته شده و فرایند پراکندگی حاکم می‌شود، به گونه‌ای که برای ذراتی با اندازه یال بیش از ۳۵۰ نانومتر، سهم پدیده پراکندگی از جذب بیشتر می‌شود. این رفتار در بررسی سطح مقطع‌های نانوساختارهای کروی نقره که به کمک نظریه مای به دست آمده است نیز مشاهده می‌شود [۱۴].

در شکل ۲ سطح مقطع‌های جذب، پراکندگی و خاموشی برای نانوذرات هرمی شکل نقره با طول یال دلخواه ۱۲۵ نانومتر بر حسب طول موج نور فرودی نشان داده شده است. همان‌طور که از این شکل مشخص است، چندین قله در سطح مقطع‌های مذکور مشاهده می‌شود که قله‌های موجود در ۵۷۰ و ۶۴۰ نانومتر به ترتیب مربوط به مدهای دوقطبی و چهارقطبی است. از روی این گونه نمودارها می‌توان ارتفاع قله، پهنای

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

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

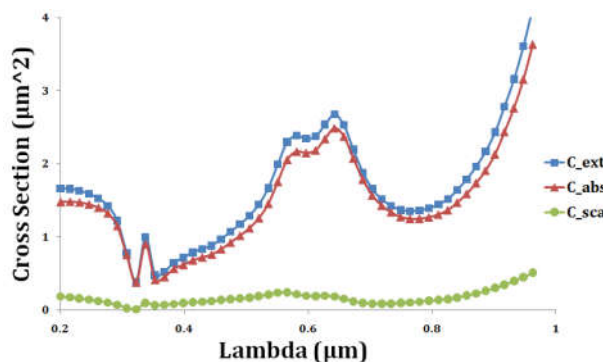
$$C_{sca} = C_{ext} - C_{abs}, \quad (11)$$

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

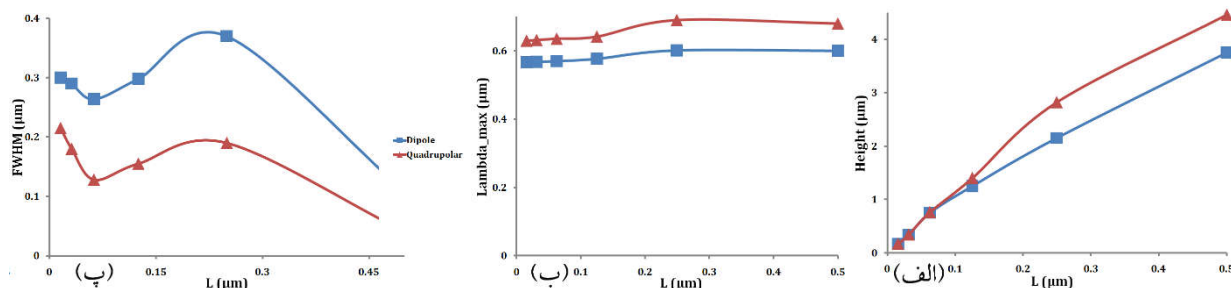
حال به کمک نرم افزار منبع باز DDSCAT که در محیط لینوکس و با فرمول‌های مذکور برنامه نویسی شده است می‌توان نانوذرات دلخواه را مورد بررسی قرارداد.

### ۳. بحث و نتایج

امروزه پذیرفته شده است که جنس نانوساختارها بر ویژگی‌های اپتیکی، مکانیکی، مغناطیسی و ... آنها تأثیر می‌گذارد. از آن جایی که بیش از نصف عناصر طبیعت را فلزات تشکیل می‌دهند، بررسی ویژگی‌های اپتیکی آنها بسیار مورد توجه است. در این میان، نقره از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است، که عمده‌ترین دلیل آن وجود نوار تشدید پلاسمونی در ناحیه مرئی است. در مقاله حاضر به بررسی سطح‌های جذب، پراکندگی و خاموشی نانوساختارهای هرمی نقره به کمک تقریب دوقطبی مجزا و عوامل تأثیر گذار بر روی آنها خواهیم پرداخت. از عوامل تأثیر گذار می‌توان به جنس، شکل و محیط پیرامون اشاره کرد. از آن جایی که شکل هرمی دارای رئوس و لبه‌های



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) سطح مقطع‌های جذب، پراکندگی و خاموشی ذره با طول یال ۱۲۵ نانومتر بر حسب طول موج نور فرودی.



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات الف) ارتفاع قله، ب) طول موج قله و پ) پهنای نواری قله‌های تشدید پلاسمونی مدهای دوقطبی و چهارقطبی در سطح مقطع خاموشی بر حسب طول یال نانوذرات هرمی شکل نقره.

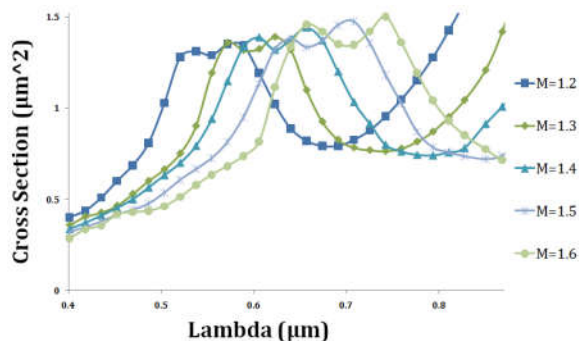
تشدید پلاسمونی برای هر دو مد با افزایش اندازه نانوذرات هرمی شکل نقره تغییرات شدیدی را نشان نمی‌دهد و در حوالی ۶۰۰ نانومتر ثابت می‌ماند (مکان قله‌های مدهای دوقطبی و چهارقطبی نسبت به تغییرات طول یال تقریباً ثابت است). در نمودار ۳. پ مقدار پهنای نواری برای اندازه یال‌های کوچک‌تر از ۶۲ نانومتر با افزایش اندازه یال‌ها کاهش می‌یابد و پس از آن رفتار صعودی می‌یابد تا در ۲۳۰ نانومتر به مقدار بیشینه خود می‌رسد (۳۸۰ نانومتر برای مد دوقطبی و ۲۰۰ نانومتر برای مد چهارقطبی). همچنین به دلیل تأثیر مدهای بالاتر از چهارقطبی، مقدار پهنای نواری مد دوقطبی بیش از مد چهارقطبی می‌باشد. با افزایش اندازه ذرات از مقدار پهنای در نصف بیشینه کاسته می‌شود. لازم به ذکر است که در تمامی حالات شکل ۳، محیط در برگیرنده نانوذرات آب است ( $\epsilon_{med} = 1,33$ ).

همان‌طور که قبلاً اشاره شد با افزایش و یا کاهش ثابت دی الکتریک محیط (تغییر جنس محیط در برگیرنده نانوذرات)، ارتفاع و مکان قله‌ها تغییر می‌کند. به عنوان مثال در صورتی که

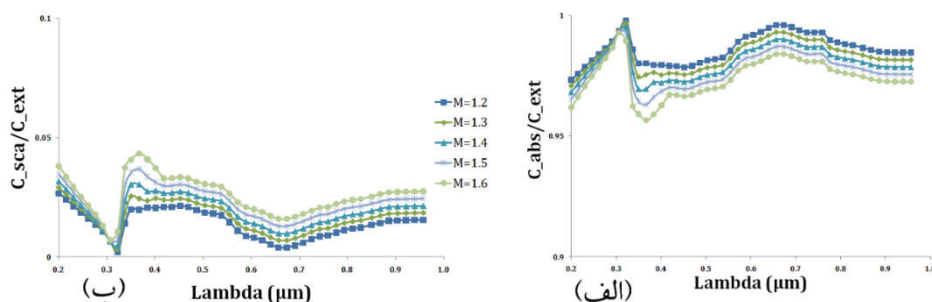
نواری و طول موج مربوط به هر مد پلاسمونی را به دست آورد. با محاسبه مقادیر فوق برای اندازه یال‌های متفاوت می‌توان به بررسی تغییرات آنها پرداخت، که نتایج به دست آمده در شکل ۳ نشان داده شده اند.

لازم به ذکر است که قله اول در طول موج ۳۵۰ نانومتری مربوط به جنس نانوذره می‌باشد که در تمام محاسبات مشاهده می‌شود.

در شکل ۳ به ترتیب نمودارهای ارتفاع قله در نمودار الف)، تغییرات طول موج قله در نمودار ب) و تغییرات پهنای در نصف بیشینه در نمودار پ)، برای سطح مقطع خاموشی بر حسب اندازه یال نانوذرات هرمی شکل برای تشدیدهای دوقطبی و چهارقطبی آورده شده است. همان‌طور که از نمودار ۳ الف مشخص است، با افزایش اندازه نانوذرات، ارتفاع قله تشدید پلاسمونی مدهای دوقطبی و چهارقطبی تقریباً به صورت خطی افزایش می‌یابد، اگر چه انحرافات از حالت خطی نیز مشاهده می‌شود. در نمودار ۳ ب، طول موج قله‌های



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) سطح مقطع خاموشی بر حسب طول موج نور فرودی برای محیط های مختلف با طول یال ۶۲ نانومتر.



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات نسبت سطح مقطع های پراکندگی و جذب به سطح مقطع خاموشی بر حسب طول موج نور فرودی وقتی ثابت دی الکتریک محیط متغییر و طول یال نانوذره نقره ثابت (۶۲ نانومتر) باشد.

صورت دلخواه بررسی بر روی نانوذرات هرمی با طول یال ۶۲ نانومتر انجام شده است). با توجه به شکل، در تمامی حالات دو قله در ناحیه مورد (مدهای دوقطبی و چهارقطبی) بررسی قرار دارد که با افزایش ثابت دی الکتریک محیط، موقعیت قله های پلاسمونی به سمت طول موج های بزرگ تر (جا به جایی قرمز) حرکت می کند [۱۴، ۱۵].

در ادامه به بررسی تأثیرات ثابت دی الکتریک محیط بر روی فاکتورهای نسبت سطح مقطع جذب و پراکندگی به خاموشی، ارتفاع، طول موج و پهنای نواری قله های تشدی پلاسمونی خواهیم پرداخت.

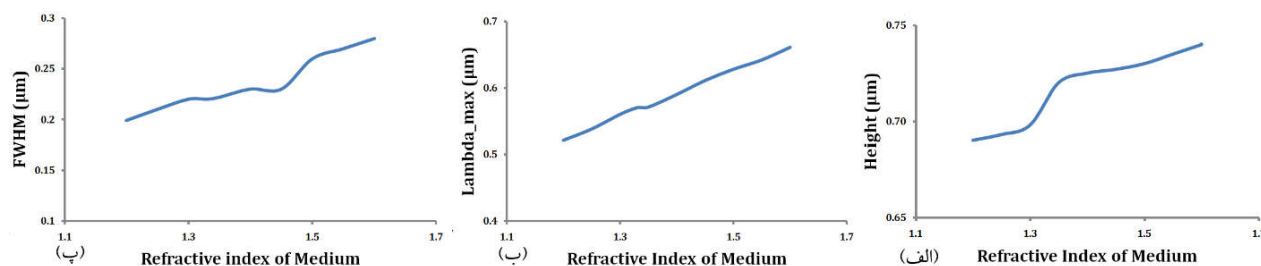
در شکل ۵ نسبت سطح مقطع جذب و پراکندگی به سطح مقطع خاموشی برای نانوذرات هرمی شکل نقره با طول یال دلخواه ۶۲ نانومتر وقتی ثابت دی الکتریک محیط تغییر می کند، نشان داده شده است. با توجه به شکل، تغییرات ثابت دی الکتریک محیط بر فرایند حاکم تأثیر می گذارد؛ یعنی اگر چه در محدوده مورد بررسی در این تحقیق همچنان برای نانوذرات

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، ۱۶]:

$$\varepsilon'_{par} = -2\varepsilon_{med} \quad (12)$$

که در اینجا  $\varepsilon_{med}$  ثابت دی الکتریک محیط و  $\varepsilon_{par}$  قسمت حقیقی تابع دی الکتریک نانوذره می باشد. بنابراین با افزایش ثابت دی الکتریک محیط، تشدید باید برای مقادیر بزرگ تر قسمت حقیقی تابع دی الکتریک نانوذره رخ دهد. از آنجا که در اکثر فلزات و از جمله نقره، قسمت حقیقی تابع دی الکتریک با افزایش طول موج مقادیر منفی بزرگی می گیرد، لذا باید انتظار داشت که در تقریب ریلی، طول موج قله تشدید پلاسمونی با افزایش ثابت دی الکتریک محیط به سمت طول موج های بزرگ تر جا به جا شود [۱۴].

شکل ۴ چگونگی تغییرات سطح مقطع خاموشی بر اثر تغییر ضریب شکست محیط بر حسب طول موج نور فرودی برای نانوذرات هرمی شکل نقره را نشان می دهد (که در اینجا به



شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تأثیر ضریب شکست محیط بر روی الف) ارتفاع، ب) طول موج و پ) پهنای نواری در سطح مقطع خاموشی با طول یال ۶۲ نانومتر.

پلاسمونی ذره‌ای می‌باشد. 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 نانو ساختارها در مقایسه با طول موج فرودی تنها مدهای پلاسمونی مرتبه پایین (مدهای دو قطبی و چهار قطبی) ظاهر می‌شوند که ناشی از توزیع چند قطبی الکترون‌های رسانش بر روی سطح نانوذرات هستند که با نتایج به دست آمده از نظریه مای مطابقت دارد.

بررسی نسبت سطح مقطع‌ها نشان می‌دهد که برای نانوذرات بسیار کوچک، فرایند حاکم پدیده جذب است و سهم پراکندگی تقریباً صفر است، اگر چه با افزایش اندازه ذرات، به تدریج از سهم پدیده جذب کاسته شده و فرایند پراکندگی حاکم می‌شود. به علاوه با افزایش اندازه نانوذرات، ارتفاع قله تشدید پلاسمونی مدهای دو قطبی و چهار قطبی تقریباً به صورت خطی افزایش می‌یابد. با افزایش ضریب شکست محیط، بر ارتفاع، طول موج و پهنای نواری این قله‌ها افزوده می‌شود.

شکل کروی نانوذرات حالت خاصی از نانوذرات می‌باشد که با میل کردن ابعاد نانوذرات به سمت ابعاد کوچک‌تر می‌توان خواص آنها را تا حدودی شبیه نانوذرات کروی در نظر گرفت.

هرمی شکل کوچک نقره فرایند حاکم فرایند جذب است، ولی با افزایش ثابت دی الکتریک محیط به تدریج اندازه سطح مقطع جذب کوچک‌تر و اندازه سطح مقطع پراکندگی افزایش می‌یابد. توجه به این نکته ضروری است که طول موج‌های متفاوت نور فرودی تغییری در این رفتار ایجاد نمی‌کنند.

شکل ۶ به ترتیب تأثیر ضریب شکست محیط بر الف) ارتفاع قله، ب) تغییرات طول موج قله و پ) پهنای در نصف بیشینه سطح مقطع خاموشی تشدید دو قطبی را وقتی طول یال ۶۲ نانومتر می‌باشد نشان می‌دهد.

با افزایش ضریب شکست محیط، بر ارتفاع قله تشدید پلاسمونی مد دو قطبی و طول موج و پهنای نواری این قله افزوده می‌شود. 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، ۱۸].

#### ۴. نتیجه گیری

در این مقاله، سطح مقطع‌های جذب، پراکندگی و خاموشی برای نانو ساختارهای هرمی نقره با استفاده از تقریب دو قطبی مجزا بررسی شد.

عامل پدید آمدن قله‌ها در سطح مقطع‌های مذکور، تشدید

#### مراجع

1. O V Salata, *J. Nanobiotechnology* 2 1 (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 (2010) 1405.
4. J Conde, J Rosa, J C Lima, and P V Baptista, *Int. J. Photoenergy* 2012 (2011) 619530.

- Spectrosc. Radiat. Transf.* **103** (2007) 83.
13. A L González and C Noguez, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **4** (2007) 231.
  14. C F Bohren and D R Huffman, *Absorpt. Scatt. Light Small Part.* (1983) 82.
  15. M Wahbeh, "Discrete-Dipole-Approximation (DDA) study of the plasmon resonance in single and coupled spherical silver nanoparticles in various configurations" (2011).
  16. M Quinten, "Optical properties of nanoparticle systems: Mie and beyond" (2010) John Wiley & Sons.
  17. A Moroz, *Josa B* **26** (2009) 517.
  18. A Wokaun, J P Gordon, and P F Liao, *Phys. Rev. Lett.* **48** (1982) 957.
  5. M C Daniel and D Astruc, *Chem. Rev.* **104** (2004) 293.
  6. M A Yurkin and A G Hoekstra, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **106** (2007) 558.
  7. M A Yurkin and A G Hoekstra, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **112** (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** (2011) 1711.
  11. R Schmehl, B M Nebeker, and E D Hirleman, *Josa* **14** (1997) 3026.
  12. I Ayrancı, R Vaillon, and N Selcuk, *J. Quant.*