

انتقال انرژی بین جفت مولکول (دهنده- پذیرنده) در مجاورت نانوذره پوشیده با گرافن

میلا د جلیلیان، طیه ناصری و نادر دانشفر

گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه رازی، کرمانشاه

پست الکترونیکی: tnaseri@razi.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۰۱/۲۵؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۸/۰۲/۳۰)

چکیده

در این مقاله به بررسی و محاسبه انرژی مبادله شده بین جفت مولکول پذیرنده- دهنده در مجاورت نانوذره کربنای فلزی پوشیده با گرافن با استفاده از حل معادله لاپلاس در تقریب شبه استاتی پرداخته شده است. بعد از انجام محاسبات تئوری و شبیه سازی کامپیوتری، تاثیر پارامترهایی مانند تابع دی الکتریک محیط اطراف و سهم مربوط به چند قطبی ها در مدهای مختلف بر روی انرژی مبادله شده بین جفت مولکول و نانوذره بررسی و تحلیل می شود. نتایج محاسبات نشان می دهد که پوشش گرافن باعث تقویت جفت شدگی پلاسمون- پلاسمون در نانوذره شده و در نتیجه سبب بیشتر شدن انتقال انرژی بین جفت مولکول و نانوذره می شود. در نتیجه این ساختار می تواند به عنوان نسل جدیدی از نانو زیست حسگرها مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: انرژی مبادله شده، مولکول (دهنده- پذیرنده)، نانوذره کروی، گرافن

۱. مقدمه

هنگامی که مولکول های دهنده و پذیرنده در کنار هم قرار دارند با هم تبادل انرژی دارند. وقتی که نانوپوسته کروی در مجاورت این مولکول ها قرار گیرد، سیستم مجموع، با توجه به ساختار اکسایتون تشکیل می دهد که این امر باعث افزایش انرژی مبادله شده بین مولکول ها می شود [۱]. به طور کلی انتقال انرژی بین مولکول ها به سه صورت انجام می پذیرد: ۱- انتقال تابشی ۲- انتقال دکستر ۳- انتقال فورستر. در انتقال تابشی، انرژی با تابش نور منتقل می شود، میزان انتقال انرژی در این روش به اندازه و شکل سیستم وابسته است. در انتقال انرژی دکستر، انتقال

تحریک دکستر، از مکانیسم تبادل الکترون با شرط حفظ قانون بقای اسپین نتیجه می شود. برای انجام این نوع انتقال لازم است که توابع موج سطوح انرژی دهنده و گیرنده همپوشانی داشته باشند. محدوده انجام انتقال دکستر از ۶/۰ تا ۲ آنگسترم تغییر می کند بنابراین به انتقال دکستر انتقال کوتاه برد می گویند. در انتقال انرژی فورستر فاصله مولکول های دو قطبی دهنده- پذیرنده کمتر از نانومتر است و همچنین طیف تابش مولکول های دهنده و پذیرنده همپوشانی دارند. این انتقال سریع و از مرتبه نانو ثانیه انجام می گیرد و محدوده انجام این نوع انتقال، از ۱ تا ۱۰ نانومتر است. به انتقال فورستر بلند برد می گویند و برای بررسی

A_{lm} و B_{lm} ضرایبی هستند که با استفاده از شرایط مرزی به دست می‌آیند، $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ هارمونیک‌های کروی‌اند، ϕ_d پتانسیل مولکول دهنده و ϕ_a پتانسیل مولکول پذیرنده است [۶-۹].

با توجه به این که گرافن را بدون ضخامت و به صورت بار سطحی در نظر گرفته‌ایم، می‌توان رابطه را به صورت زیر نوشت:

$$\nabla \cdot J = i\omega\rho, \quad \rho = -\frac{i\sigma}{\omega} \nabla \cdot E, \quad (3)$$

با قرار دادن رابطه بالا در در شرایط مرزی و استفاده از پتانسیل درون و بیرون نانوذره در نتیجه، می‌توان به رابطه پتانسیل القایی در مکان مولکول پذیرنده رسید

$$\phi_{ind}(r=r_a) = \frac{\epsilon_d \mu_d}{\epsilon_m} \sum_{l,m} \frac{R^{l+1}}{(r_a)^{l+1} (r_d)^{l+2}} \left(\frac{l+1}{2l+1} - \frac{\epsilon_m l}{\epsilon_d (l+1)} - \left(\frac{i\sigma(l+1)}{\epsilon_d \omega R} \right) \right) Y_{lm}(\theta_a, \varphi_a) Y_{lm}^*(\theta_d, \varphi_d), \quad (4)$$

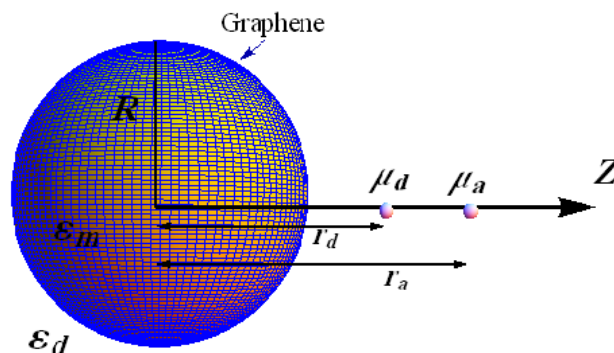
ϵ_d تابع دی‌الکتریک محیط اطراف و ϵ_m تابع دی‌الکتریک نانوکره و σ رسانندگی گرافن که رابطه آن به صورت زیر است:

$$\sigma = \sigma_{inter}(\omega) + \sigma_{intra}(\omega), \quad \sigma_{inter}(\omega) = \frac{ie^2}{\pi\hbar} \text{Log} \left[\frac{\sqrt{E_f - \left(\omega + \frac{i}{\tau}\right)\hbar}}{\sqrt{E_f + \left(\omega + \frac{i}{\tau}\right)\hbar}} \right], \quad \sigma_{intra}(\omega) = \frac{ie^2 k_B T}{\pi\hbar \left(\omega + \frac{i}{\tau}\right)} \left(\frac{E_f}{k_B T} + \text{Log} \left[\text{Exp} \left[\frac{-E_f}{k_B T} \right] + 1 \right] \right), \quad (5)$$

k_B ثابت بولتزمن، E_f انرژی فرمی، T دما بر حسب کلوین، $\hbar$ ثابت پلانک، τ زمان واهلش و e بار الکترون است [۶]. با مشتق‌گیری از پتانسیل، میدان الکتریکی در مکان مولکول پذیرنده به دست می‌آید. با توجه به روابط زیر:

$$J_{ind}(\omega) = -\mu_a \cdot E_{ind}, \quad (6)$$

$$J_{da}(\omega) = \frac{-\epsilon_d \mu_d}{\epsilon_d |r_a - r_d|^3}, \quad (7)$$



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نانوکره دارای لایه گرافن با شعاع R و تابع دی‌الکتریک ϵ_m در مجاورت مولکول‌های دهنده و پذیرنده در راستای محور Z نشان داده شده‌اند.

آن از محاسبات الکتروستاتیک استفاده می‌شود [۲ و ۳]. حضور نانوذره پلاسمونیک با پوشش گرافن می‌تواند باعث تقویت انتقال انرژی بین جفت مولکول (دهنده-پذیرنده) شود. گرافن دارای ساختار دوبعدی است که پلاسمون‌های سطحی آن مشابه پلاسمون‌های سطحی فصل مشترک فلز-دی‌الکتریک است. البته پلاسمون‌های دوبعدی در گرافن رفتار پاشندگی متفاوتی در مقایسه با پلاسمون‌ها در سه بعد از خود نشان می‌دهند. گرافن یک سری ویژگی‌های پلاسمونی ذاتی دارد که این به طرز عجیبی متفاوت از پلاسمون فلزات است و این باعث می‌شود که جفت شدگی با نانوذرات فلزی سبب تنظیم بسامد از طیف تراهرتز تا طیف مرئی شود و به عنوان یک ماده پلاسمونیک مناسب در نظر گرفته شود [۴ و ۵].

۲. مدل تئوری

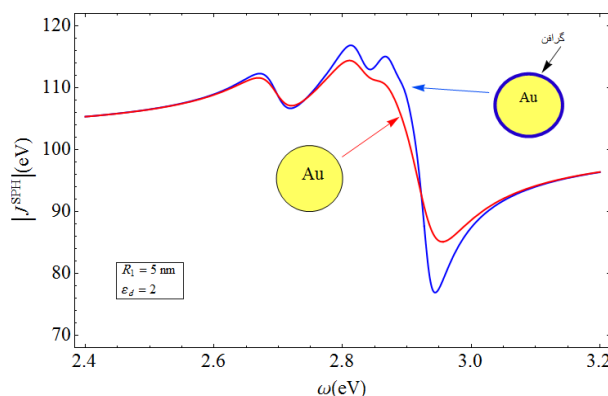
در این ساختار یک نانو کره فلزی به شعاع R مطابق شکل ۱ و مولکول‌ها به صورت دو قطبی با گشتاور μ_d و μ_a در نظر گرفته می‌شوند. مولکول پذیرنده در مکان r_a و مولکول دهنده در مکان r_d قرار گرفته است و سطح نانوکره پوشش لایه گرافن دارد. پتانسیل درون و بیرون نانوکره به صورت زیر است:

$$\phi_{in}(r) = \sum_{l,m} A_{lm} r^l Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad r \leq R, \quad (1)$$

$$\phi_{out}(r) = \sum_{l,m} B_{lm} \frac{Y_{lm}(\theta, \varphi)}{r^{l+1}} + \phi_d + \phi_a \quad r \geq R, \quad (2)$$

جدول ۱. خصوصیات اپتیکی نانوذرات طلا و نقره [۱۰].

نانوکره	ϵ_∞	γ (eV)	ω_p (eV)
نقره (Ag)	۳/۵۷	۰/۰۵۲	۹/۱
طلا (Au)	۶/۹	۰/۰۷۲	۸/۹



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) مقایسه نانوذره طلا دارای پوشش گرافن و بدون پوشش گرافن برای نانوکره طلا $r_d = 11 \text{ nm}$ ، $r_a = 12 \text{ nm}$ ، $\epsilon_d = 2$ ، $\mu_a = 10$ و $\mu_d = 10$.

شکل ۲ انتقال انرژی بین یک نانوذره طلا به شعاع $R = 5 \text{ nm}$ و جفت مولکول (دهنده-پذیرنده) را نشان می‌دهد. همان طور که از شکل پیداست، نانوذره دارای پوشش گرافن اثر قوی‌تری در انتقال انرژی نسبت به حالت نانوذره بدون پوشش گرافن را دارد و همچنین قله نوسانی مربوط به سهم چند قطبی‌های مرتبه بالاتر در انتقال انرژی مربوط به نانوذره طلا با پوشش گرافن افزایش یافته است؛ که می‌توان این پدیده را به جفت شدگی قوی پلاسمون-پلاسمون بین گرافن و طلا نسبت داد.

شکل ۳ نانوکره نقره با پوشش گرافن با مشخصات شعاع $R = 10 \text{ nm}$ است. در این شکل مجموع سهم دو قطبی، چهار قطبی، هشت قطبی و ۱۶ قطبی در نظر گرفته شده است. قله‌های نوسانی بیانگر این سهم‌ها هستند. با افزایش l (سهم مربوط به چند قطبی‌ها) مشاهده می‌شود که انرژی نیز افزایش می‌یابد؛ یعنی هر چه مد بالاتر باشد تحریکات پلاسمونی بیشتر می‌شود در نتیجه انرژی منتقل شده نیز تقویت می‌شود.

شکل ۴ نانوکره طلا با پوشش گرافن با مشخصات شعاع $R = 10 \text{ nm}$ را نشان می‌دهد. قله تشدید پلاسمونی چهار قطبی

J_{ind} انرژی القایی و J_{da} انرژی دوقطبی است. در نتیجه رابطه کلی انرژی مبادله شده بین جفت مولکول (دهنده-پذیرنده) در مجاورت نانوکره به صورت زیر است:

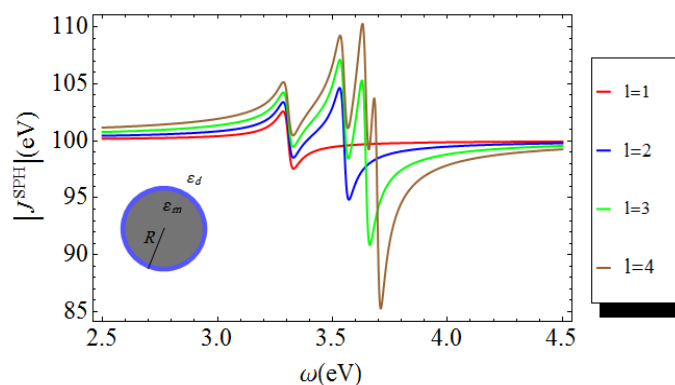
$$J(\omega) = J_{\text{ind}}(\omega) + J_{\text{da}}(\omega), \quad (8)$$

$$J(\omega) = -\frac{\mu_a \mu_d}{\epsilon_d |r_a - r_d|^3} - \frac{\mu_a \mu_d}{\epsilon_d} \sum_{l,m} \left(\frac{(l+1)^2 R^{2l+1}}{(r_a)^{l+2} (r_d)^{l+2}} \left(\frac{\epsilon_m - \epsilon_d - \left(\frac{i\sigma(l+1)}{\omega R} \right)}{\epsilon_m + \frac{\epsilon_d(l+1)}{l} - \left(\frac{i\sigma(l+1)}{\omega R} \right)} \right) \right), \quad (9)$$

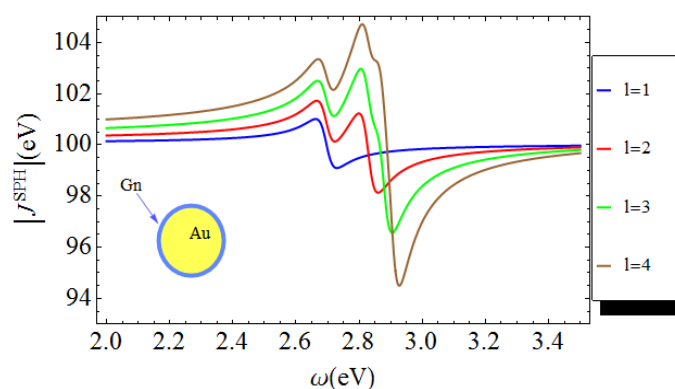
در حالت کلی نانوکره از جنس فلز طلا یا نقره که با لایه‌ای از گرافن پوشیده شده در مجاورت جفت مولکول (دهنده-پذیرنده) در محیطی با تابع دی‌الکتریک ϵ_d در نظر گرفته شده است. تابع پذیرفتاری الکتریکی فلز از مدل درود پیروی می‌کند و به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\epsilon_m(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (10)$$

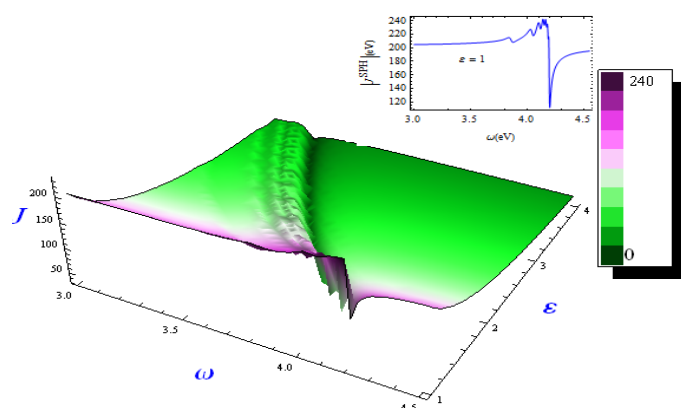
ϵ_∞ ثابت دی‌الکتریک در بسامد بالا، ω_p بسامد پلاسمای فلز، ω بسامد تحریک فلز و γ ثابت میرایی ناشی پراکندگی الکترون‌های فلز است.



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات انرژی بر حسب بسامد در مدهای متفاوت برای نانوکره طلا $r_d = 11 \text{ nm}$ ، $r_a = 12 \text{ nm}$ ، $\mu_d = 10$ و $\mu_a = 10$ ، $\epsilon_d = 2$.



شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تغییرات انرژی بر حسب بسامد در مدهای متفاوت برای نانوکره طلا $r_d = 11 \text{ nm}$ ، $r_a = 12 \text{ nm}$ ، $\mu_d = 10$ و $\mu_a = 10$ ، $\epsilon_d = 2$.



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) بررسی تغییرات تابع دی الکتریک محیط اطراف $r_d = 11 \text{ nm}$ و $r_a = 12 \text{ nm}$.

انرژی قوی تر اتفاق می افتد. در نتیجه می توان گفت جفت شدگی پلاسمون- پلاسمون بین نقره و گرافن قوی تر از طلا و گرافن است. در شکل ۵ انتقال انرژی بر حسب بسامد با تغییر

تشکیل شده با در نظر گرفتن سهم مربوط به ۱۶ قطبی بیشترین اثر در تقویت انتقال انرژی را دارد. با مقایسه شکل ۴ و ۵ می توان گفت که در نانوذره نقره نسبت به طلا، سهم چند قطبی های مرتبه بالاتر بیشتری ظاهر می شود و همچنین تقویت

دی الکتریک محیط اطراف بررسی شده است، همان طور که مشاهده می شود با افزایش ثابت دی الکتریک محیط اطراف سیستم، انرژی روند رو به کاهش دارد و جابه جایی بسامدی به سمت بسامدهای کمتر یعنی انتقال قرمز در طیف انرژی اتفاق می افتد. همچنین این شکل نشان دهنده حساسیت بالای سیستم به محیط اطراف است.

۳. نتیجه گیری

در این تحقیق، با مطالعه و محاسبه انرژی مبادله شده بین جفت مولکول پذیرنده- دهنده در مجاورت نانو ذره کروی فلزی پوشیده با گرافن می توان نشان داد که با افزایش سهم مربوط به

چند قطبی ها (دو قطبی، چهار قطبی، هشت قطبی و) میدان الکتریکی تقویت می شود و بسامد تشدید پلاسمونی به سمت بسامدهای بیشتر یعنی انتقال آبی جابه جا می شود. از طرفی افزایش تابع دی الکتریک محیط اطراف، اثر قوی بر کاهش انرژی انتقالی دارد و باعث جابه جایی بسامدی به سمت بسامدهای کمتر یعنی انتقال قرمز می شود. به طور کلی ماهیت تنظیم پذیری طبیعی پلاسمون های گرافن و افت پایینی که در گرافن وجود دارد در تقویت انتقال انرژی تشدید نقش بسزایی دارد و همچنین استفاده از پوشش گرافن در نانو ساختارها سبب بهبود در عملکرد نانو حسگرهای زیستی می شود؛ که بر اساس انتقال انرژی بین مولکول ها عمل می کنند.

مراجع

1. H Y Xie, H Y Chung, P T Leun and D P Tsai, *Phys. Rev. B* **80** (2015) 155448.
2. A Pietraszewska-Bogiel and T W J Gadella, *J. Microscopy* **241** (2011) 111.
3. X M Hua, J I Gersten, and A Nitzan, *J. Chem. Phys.* **83** (1985) 3650.
4. T Christensen, A P Jauho, M Wubs, and N Mortensen, *Phys. Rev. B* **91** (2015) 125414.
5. T Bian, R Chang, and P T Leung, *Plasmonics* **11** (2016) 1239.
6. Y Huang, A E Miroshnichenko, and L Gao, *Sci. Rep.* **6** (2016) 23354.
7. M S Shishodia, B D Fainberg, and A Nitzan, *Proc. SPIE* (2011).
8. N Danshfar and A Yavari, *Phys. Plasmas* **23** (2016) 053303.
9. N Danshfar and A Yavari, *Phys. Plasmas* **25** (2018) 013301.
10. N Daneshfar, *Molecules physics of plasmas*, **22** (2015).