

شبیه‌سازی خواص حسگری نانوذرات نقره برای شناسایی ساختارهای مولکولی با استفاده از روش اصلاح شده دو قطبی‌های منفصل

آراز سیابی گرجان

دانشکده فناوری‌های نوین دانشگاه محقق اردبیلی، نمین

پست الکترونیکی: a_siabi@uma.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۲/۰۲/۲۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۰۳/۰۴)

چکیده:

با انجام اصلاحیه در روش معمول دوقطبی‌های منفصل اثر مولکول‌های مختلف بر خواص پلاسمونی نانوذره نقره مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات متعددی برای مولکول‌ها با ساختار، اندازه و تراکم‌های مختلف انجام شد. با توجه به این که روش به کار برده شده به جزئیات هندسی و نوع اتم‌های تشکیل دهنده مولکول‌های میهمان بسیار حساس است، نتایج به دست آمده بیانگر این بود که کوچک‌ترین تغییر در ابعاد و همچنین نوع اتم‌های مولکول میهمان، منجر به تغییر در طول موج قلّه طیف جذبی نانو ذره نقره می‌شود. این تغییرات با دقت خوبی برای مولکول‌های مختلف منحصر به فرد است.

واژه‌های کلیدی: تقریب دوقطبی‌های منفصل، قطبش پذیری مولکولی، خواص حسگری نانوذرات نقره

۱. مقدمه

ساختارها مورد استفاده بوده‌است و یکی از قدرتمندترین این روش‌ها تقریب دوقطبی‌های منفصل [۱۳-۱۵] بوده‌است. این روش، نانو ذره مورد بحث را به صورت مجموعه‌ای از دوقطبی‌های مجزا در نظر گرفته و تحت تابش موج فرودی سطح مقطع پراکندگی جذبی را محاسبه می‌کند. اما در روش معمول دوقطبی‌های منفصل از قطبش پذیری مدل کپه‌ای و اعمال ابعاد دوقطبی استفاده می‌شود و اگر در اطراف نانو ذره مولکول‌های منزوی وجود داشته باشند، قطبش‌پذیری کپه‌ای برای آنها کاربرد ندارد و باید از مدل قطبش‌پذیری مولکولی [۱۶ و ۱۷] استفاده شود.

در این مقاله ابتدا با انجام اصلاحاتی در روش معمول تقریب دو قطبی‌های منفصل و اعمال قطبش‌پذیری مولکولی و کپه‌ای توأم با هم، بررسی حضور مولکول‌های منفرد در اطراف نانوذره

استفاده از خواص پلاسمونی نانوذرات جهت حسگری بسیار مورد توجه پژوهشگران بوده‌است [۱-۵]. نانو ذرات فلزات نجیب قابلیت جذب و پراکنده‌سازی نور و به طور کلی امواج الکترومغناطیسی را دارند و در حالتی که قلّه نوسانات پلاسمونی نامیده می‌شود، جذب حداکثری دارند. طول موج جذبی نانوذرات به شدت به جنس و هندسه نانو ذرات بستگی دارد [۶-۱۲]. بنابراین با کوچک‌ترین تغییرات در پیرامون نانو ذرات، طول موج نوسانات پلاسمونی دستخوش تغییر می‌شود. مطالعه این تغییرات می‌تواند به عنوان عامل شناسایی استفاده شود.

به دلیل تنوع بسیار زیاد ساختارهای پلاسمونی، شبیه‌سازی این ساختارها همواره به عنوان ابزاری قدرتمند در مهندسی این

خواهد شد اما در عوض محاسبات کامپیوتری سنگین تری پیش رو خواهیم داشت. بنابراین یک حد اعتبار به صورت $1 \ll mkd$ برای محاسبات معرفی می‌شود که در آن m اندازه ضریب شکست مختلط ماده مربوط به طول موج مورد نظر است. فرض می‌شود که نانو ذره مورد نظر در خلأ قرار دارد و مقدار m اندازه ضریب شکست مختلط ماده نسبت به خلأ است (ضریب شکست مطلق).

کلیه موارد فوق که در روش معمول تقریب دوقطبی‌های منفصل لحاظ می‌شوند تا زمانی درست است که امکان تعریف α برای نانو ذره به روش فوق میسر باشد. اما زمانی که مولکول‌های منزوی در مجاورت نانو ذرات حضور داشته باشند امکان تعریف α به شکل فوق وجود ندارد. بنابراین در روندی که در این مقاله استفاده شده قطبش‌پذیری مولکولی با استفاده از روش ارائه شده در مراجع [۱۶ و ۱۷] محاسبه و وارد محاسبات روش قدیم دوقطبی‌های منفصل شده است. در روش استفاده شده برای قطبش‌پذیری مولکولی، ساختار هندسی مولکول و نوع اتم‌های تشکیل دهنده آن به عنوان ورودی مسئله تعریف می‌شوند. طرحواره‌ای از روش ارائه شده در شکل ۱ نمایش داده شده است. رابطه قطبش دوقطبی‌ها با هم به شکل زیر است:

$$P_j = \alpha_j \left(E_{inc,j} - \sum_{k \neq j} A_{jk} P_k \right), \quad (2)$$

که در آن $E_{inc,j}$ میدان خارجی نور فرودی در محل دوقطبی شماره j است. جملات اندرکنشی ماتریس ضرایب نمایش داده شده در شکل ۱ برای قطر اصلی برابر α_j^{-1} و برای عناصر غیر قطری از رابطه

$$A_{jk} = \frac{\exp(ikr_{jk})}{r_{jk}} \times \left[k^2 \left(\hat{r}_{jk} \hat{r}_{jk} - 1_r \right) + \frac{ikr_{jk}^{-1}}{r_{jk}^2} \left(3 \hat{r}_{jk} \hat{r}_{jk} - 1_r \right) \right], \quad (3)$$

محاسبه می‌شوند که در آن r_{jk} اندازه بردار واصل بین دوقطبی‌های شماره j و شماره k است و \hat{r}_{jk} بردار یکه متناظر آن است. در واقع عناصر قطر اصلی بیانگر اندرکنش هر دوقطبی

امکان‌پذیر شد. سپس روش اصلاح شده برای انواع مولکول‌ها با تراکم‌های مختلف در اطراف نانو ذرات نقره به قطر ۸ نانومتر مورد بررسی قرار گرفت. در تمامی محاسبات سعی بر بررسی تأثیر هر دو عامل اندازه و جنس مولکول‌ها بر خواص پلاسمونی نانو ذره شد و حساسیت نانو ذره نقره نسبت به هر دو عامل مورد بررسی قرار گرفت.

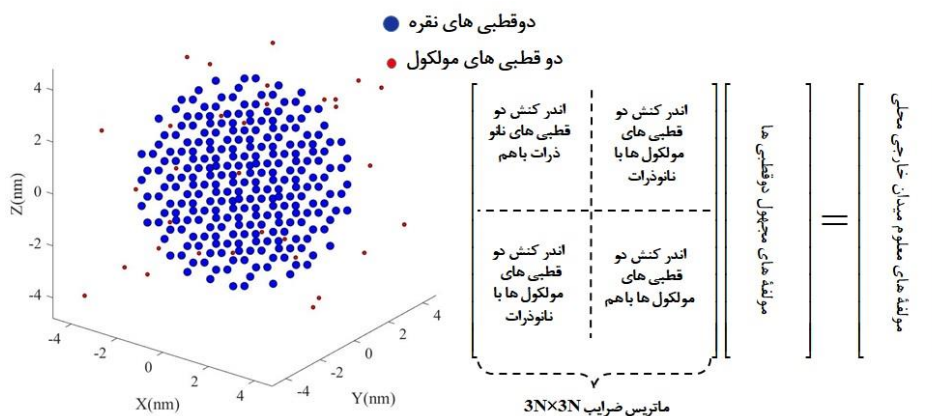
۲. تئوری و روش ارائه شده

در روش تقریب دو قطبی‌های منفصل [۱۳-۱۵]، نانو ذره مفروض به صورت مجموعه‌ای از دوقطبی‌های کروی کوچک که قطر هر کره کوچک d است، در نظر گرفته می‌شود. بنابراین شبکه‌ای از کره‌های کوچک خواهیم داشت که به فاصله متوسط d از یکدیگر قرار دارند. این کره‌های کوچک تحت تابش میدان الکترومغناطیسی موج فرودی (با طول موج و قطبش معلوم) قطبیده می‌شوند. در قطبیده شدن این دو قطبی‌ها علاوه بر موج فرودی، اندرکنش با دیگر دوقطبی‌ها نیز موثر است. بنابراین بردار قطبش مختلط هر یک از دوقطبی‌ها مجهول خواهد بود. جملات اندرکنشی بین دوقطبی‌ها و اندرکنش با میدان خارجی به فواصل مستقیم دوقطبی‌ها و همچنین قطبش‌پذیری حاصل از رابطه کلاسیوس موساتی^۱ بستگی خواهد داشت [۱۳-۱۵]. در نتیجه مسئله به دست آوردن بردار قطبش مجهول دوقطبی‌ها برای نانو ذره‌ای متشکل از N دوقطبی تبدیل به حل یک دستگاه $3N$ معادله با $3N$ مجهول می‌شود. پس از حل چنین دستگاهی با استفاده از قضیه معروف اپتیکی، سطح مقطع پراکندگی جذبی محاسبه می‌شود:

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

که در آن k عدد موج نور فرودی، P_j بردار قطبش دو قطبی شماره j ، α_j^{-1} معکوس قطبش‌پذیری دو قطبی شماره j و E_0 دامنه میدان الکتریکی نور فرودی است. معمولاً هنگام رسم طیف‌های سطح مقطع پراکندگی این کمیت به d^3 تقسیم شده و بدون بعد می‌شود. کاملاً واضح است که هرچه تعداد دوقطبی‌ها بیشتر انتخاب شود مقدار d کوچک‌تر و نتایج دقیق‌تر

¹ Clausius-Mossotti relation



شکل ۱. طرحواره‌ای از روش اصلاح شده دو قطبی‌های منفصل جهت استفاده برای حالتی که مولکول‌های منفرد در مجاورت نانوذرات باشند.

شد و از آن برای اصلاح α برای مولکول‌های اطراف نانو ذره استفاده شد، با استفاده مختصات اتم‌های تشکیل دهنده مولکول میهمان و به کارگیری روابطی که در مراجع [۱۶ و ۱۷] آمده است اقدام به محاسبه قطبش پذیری مولکول می‌شود که در روش اصلاح شده فعلی این قطبش‌پذیری جایگزین رابطه کلاسیوس موساتی شده است. البته برای خود نانوذره همچنان از رابطه کلاسیوس موساتی استفاده شده است. بنابراین در روش فعلی مختصات دقیق اتم‌ها در مولکول میهمان دقیقاً وارد می‌شود و باید طول و زوایای پیوندی را دقیق بدانیم. برای طول پیوند و زوایای پیوندهای شیمیایی مولکول‌های مورد بحث از مراجع [۱۹ و ۲۰] استفاده شده است.

۳. نتایج محاسبات انجام شده

ابتدا طیف سطح مقطع پراکندگی جذبی نانو ذره نقره به قطر ۸ نانومتر جهت مقایسه در محاسبات بعدی با روش دو قطبی‌های منفصل اصلاح شده به دست آمد که نتایج این محاسبات در شکل ۲ نمایش داده شده است. گام طول موجی محاسبات شکل ۲ یک نانومتر است و نشان می‌دهد چنین نانو ذره‌ای قله‌ای جذبی در طول موج ۳۵۸ نانومتر دارد.

در مرحله بعد تأثیر چند مولکول از مولکول‌های آلکان‌ها شامل مولکول‌های متان، اتان، پروپان و بوتان در تراکم‌های مختلف بر تغییرات قله جذبی نقره مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در مرحله بعد تأثیر چند مولکول از مولکول‌های آلکان‌ها شامل

با میدان خارجی حاصل از نور فرودی و عناصر غیر قطری مربوط به اندرکنش دو قطبی‌ها با یکدیگر هستند. بنابراین همانطور که گفته شد برای اعمال قطبش‌پذیری مولکولی در ماتریس مورد بحث در قسمت اندرکنش دو قطبی‌های نانوذرات از رابطه کلاسیوس موساتی و در قسمت اندرکنش دو قطبی‌های مولکول‌ها از روش ارائه شده در مراجع [۱۶ و ۱۷] استفاده خواهد شد. در کلیه محاسبات این مقاله، نانوذرات نقره کروی با قطر ۸ نانومتر در نظر گرفته شدند و فاصله دو قطبی‌های نانوذره نقره (d) برابر یک نانومتر در نظر گرفته شد و به این ترتیب ثابت اعتبار معرفی شده در بالا برای محاسبات در محدوده $0.037 \leq mkd \leq 0.16$ بود که تقریب بسیار خوبی محسوب می‌شود. لازم به توضیح است که با توجه به این که

ارتباط عدد موج با طول موج از رابطه $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ (در داخل

ماده به ضریب شکست m طول موج $\frac{\lambda}{m}$ خواهد بود) تبعیت

می‌کند، حد اعتبار $mkd \ll 1$ در واقع مقایسه بین اندازه

دو قطبی‌های کوچک و طول موج نور فرودی در داخل ماده

است و در صورتی که دو قطبی‌ها در مقایسه با طول موج

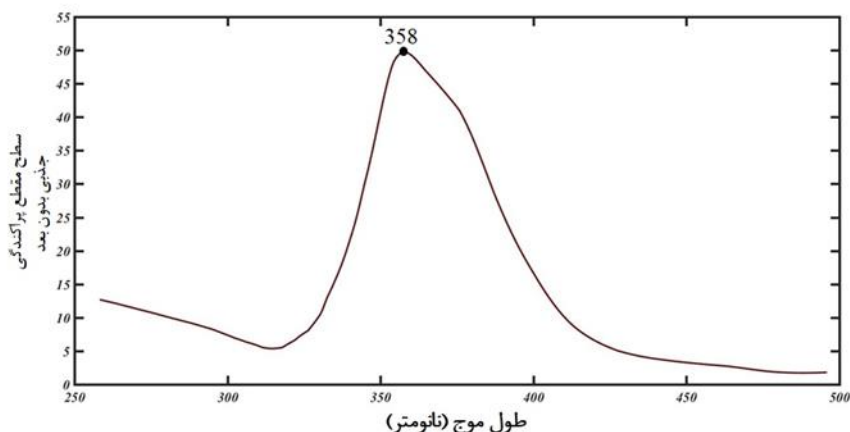
کوچک باشند محاسبه معتبر خواهد بود [۱۳-۱۵]. در ادامه

خواهیم دید که کمترین طول موج به کار رفته در محاسبات

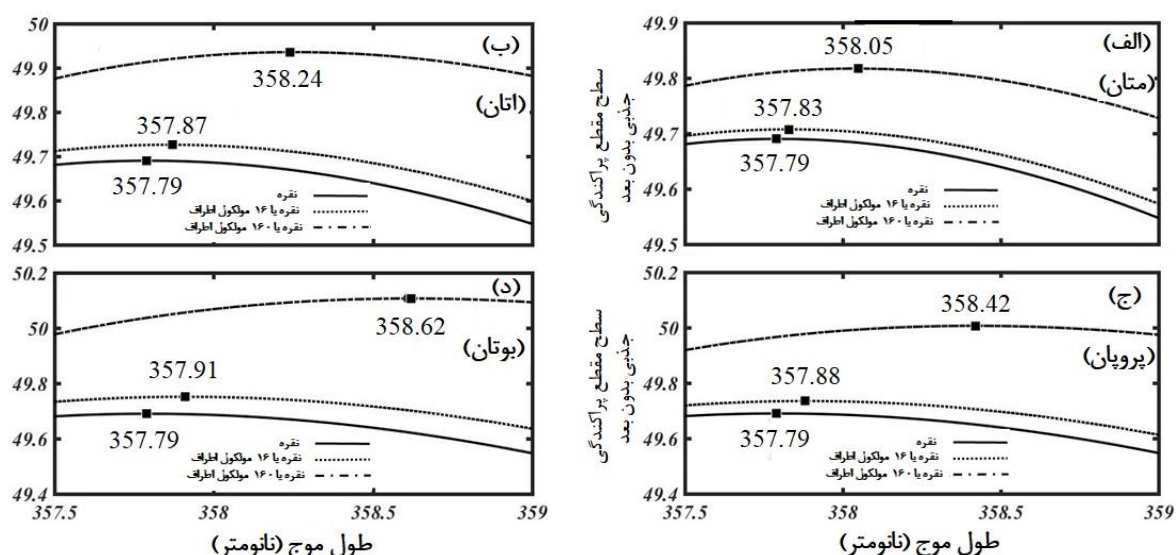
۲۵۰ نانومتر است که در مقایسه با اندازه دو قطبی‌ها (۱ نانومتر)

بسیار بزرگ است. تمامی ضریب شکست‌ها برگرفته از مرجع

[۱۸] هستند. در روش قطبش‌پذیری مولکولی که پیشتر عنوان



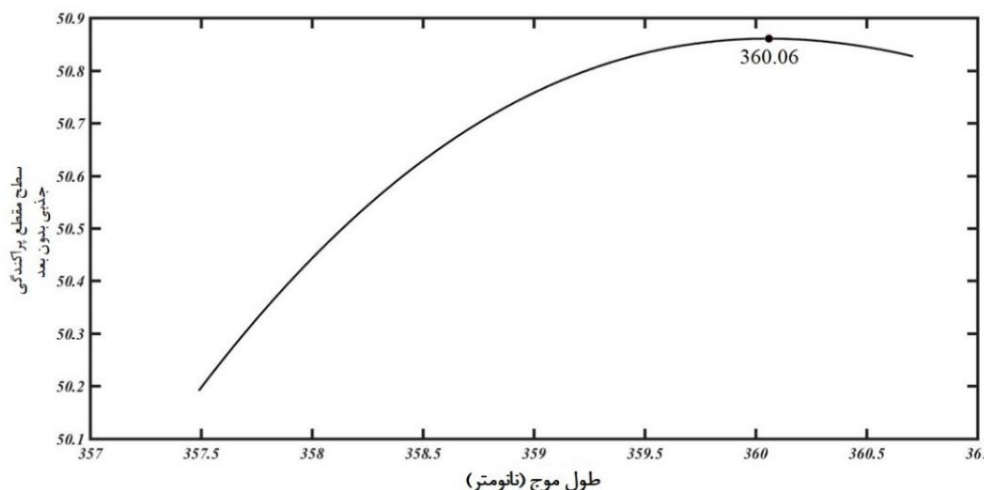
شکل ۲. نتایج محاسبات مربوط به نانو ذره نقره به قطر ۸ نانومتر.



شکل ۳. نتایج محاسبات مربوط به مولکول‌های آلکان‌ها در مجاورت نانو ذره نقره به قطر ۸ نانومتر و مقایسه با نتایج نقره تنها، (الف) مولکول‌های متان در حالت‌های ۱۶ و ۱۶۰ مولکول، (ب) مولکول‌های اتان در حالت‌های ۱۶ و ۱۶۰ مولکول، (ج) مولکول‌های پروپان در حالت‌های ۱۶ و ۱۶۰ مولکول و (د) مولکول‌های بوتان در حالت‌های ۱۶ و ۱۶۰ مولکول.

که مکان مولکول‌ها در درون نانو ذره نقره نباشند و در اطراف آن باشند. با توجه به این که اثر اندرکنشی با فاصله دوقطبی‌ها به شدت کاهش پیدا می‌کند [۶-۱۵]، مولکول‌های منزوی همگی در داخل سلول مکعبی به ضلع ۸ نانومتر (مطابق شکل ۱) در نظر گرفته شدند. با در نظر گرفتن تقریب گاز آرمانی در شرایط متعارفی، ۱۶ و ۱۶۰ مولکول در مکعب به ضلع ۸ نانومتر به طور تقریبی معادل فشارهای به ترتیب ۱ اتمسفر و ۱۰ اتمسفر در آزمایشگاه هستند. حصول چنین فشارهایی در آزمایشگاه به راحتی امکان‌پذیر است و کپسول‌های معمولی در آزمایشگاه فشاری در حدود ۲۵۰ اتمسفر دارند. نتایج شکل ۳

مولکول‌های متان، اتان، پروپان و بوتان در تراکم‌های مختلف بر تغییرات قله جذبی نقره مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در شکل ۳ نمایش داده شده است. در این محاسبات گام طول موجی یک صدم (۰/۰۱) نانومتر در نظر گرفته شد و با توجه به جابه‌جایی‌های کم طول موج قله‌ها طول بازه طول موجی حدود یک و نیم نانومتر حوالی قله نقره تنها در نظر گرفته شد. در محاسبات مربوط به شکل ۳، نانو ذره نقره در حالت‌هایی با ۱۶ و ۱۶۰ مولکول در اطراف نانو ذره در نظر گرفته شد. مولکول‌های اطراف به صورت منظم چیده شدند و دقت شد



شکل ۴. نتیجه محاسبات برای حالتی که 480° مولکول بوتان در اطراف نانوذره نقره وجود دارند.

در مورد دی اکسید نیتروژن و دی اکسید کربن که در حالت 160° مولکول تفاوت مشاهده نمی‌شود، در حالت 480° مولکول تفاوت ایجاد شده و قابل تشخیص می‌شود و مسلماً با افزایش تراکم مولکول‌ها این اختلاف ملموس‌تر خواهد شد.

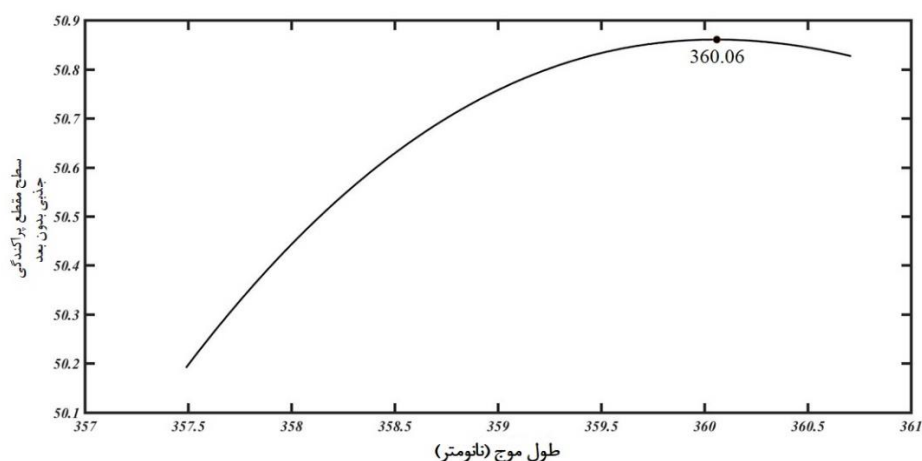
با توجه به این که طول موج‌ها تا دقت صدم نانومتر بیان شده‌اند مطالعه‌ی مراجعی که روش‌هایی برای اندازه‌گیری طول موج با دقت‌های بالا را معرفی می‌کنند می‌تواند مفید باشد. در مرجع [۲۱] با استفاده از توری براگ موفق به اندازه‌گیری طول موج تا دقت پیکومتر شده‌اند. البته باید خاطر نشان کرد که هدف پژوهش فعلی صرفاً بررسی حساسیت نانو ذره نقره و دقت روش شبیه‌سازی ارائه شده بوده‌است. یقیناً انجام کار در آزمایشگاه چالش‌های خاص خود را خواهد داشت.

در پایان جهت بررسی چگونگی نوسانات پلاسمونی از پربندهای توزیع میدان الکتریکی [۶-۱۲] استفاده شد. نتایج محاسبات لگاریتم شدت میدان بهنجار شده در نقاط مختلف سطح مقطع اطراف نانوذره برای تراکم‌های مختلف مولکول‌های بوتان در اطراف نانوذره نقره در شکل ۵ نمایش داده شده‌است. نتیجه حاصل با نتایج پژوهش‌های پیشین به خوبی تطبیق دارد [۶-۱۲]. هرچه مولکول‌های اطراف نانو ذره بیشتر می‌شود تغییرات میدان در فضا ملایم‌تر می‌شود و این نکته باعث می‌شود که نوسانات الکترون‌های سطحی نانو ذره با دامنه بلندتری انجام شود و در نتیجه طول موج نوسانات افزایش یابد.

نشان می‌دهد که در حضور 16° مولکول متان قله جذب نانوذره تا حدود 4° صدم نانومتر جابه‌جا می‌شود. مقدار جابه‌جایی طول موج برای 160° مولکول متان به 26° صدم نانومتر می‌رسد. با بزرگ‌تر شدن مولکول‌ها برای اتان جابه‌جایی‌های فوق به ترتیب 8° صدم و 45° صدم نانومتر، برای پروپان به ترتیب 9° صدم و 63° صدم نانومتر و برای بوتان به ترتیب 12° صدم و 83° صدم نانومتر به دست آمده‌اند. اعداد به دست آمده نشان دهنده حساسیت نانوذره نقره به بزرگی مولکول‌های اطراف است که می‌تواند به عنوان معیار تشخیص نوع مولکول به کار رود.

در شکل ۴ نتایج محاسباتی با 480° مولکول بوتان در اطراف نانوذره نقره نمایش داده شده است و جابه‌جایی طول موجی به اندازه $2/27^\circ$ نانومتر مشاهده شده است. هدف از انجام این محاسبه نشان دادن این موضوع بود که با افزایش نسبت تعداد مولکول‌ها، رشد جابه‌جایی دچار افت نشده و تقریباً با همان نسبت ادامه می‌یابد.

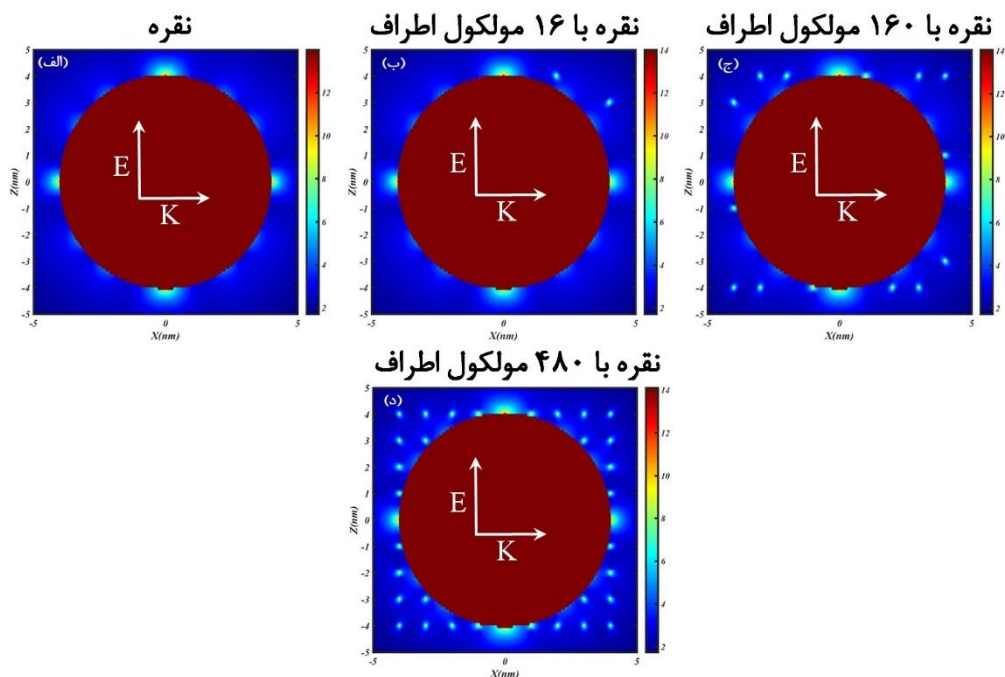
تاکنون مشاهده شد که نانوذرات نقره به شدت به اندازه مولکول‌های اطراف خود حساس هستند. بنابراین در این قسمت محاسباتی برای مولکول‌های 3° یا 4° اتمی که تقریباً از نظر اندازه یکسان هستند انجام شد که نتایج قله‌های جذب این محاسبات در جدول ۱ نشان داده شده‌است. نتایج به خوبی نشان دهنده حساسیت نقره به نوع مولکول است. حتی



شکل ۴. نتیجه محاسبات برای حالتی که ۴۸۰ مولکول بوتان در اطراف نانوذره نقره وجود دارند.

جدول ۱. نتایج محاسبات برای چند مولکول ۳ یا ۴ اتمی در دو حالت ۱۶۰ و ۴۸۰ مولکول در اطراف نانوذره نقره.

فرمول شیمیایی	طول موج جذبی در حالت نقره با ۱۶۰ مولکول در اطراف	طول موج جذبی در حالت نقره با ۴۸۰ مولکول در اطراف
NH ₃	۳۵۷/۹۹	۳۵۸/۳۳
CO ₂	۳۵۸/۰۴	۳۵۸/۴۴
H ₂ O	۳۵۷/۹۴	۳۵۸/۲۰
NO ₂	۳۵۸/۰۴	۳۵۸/۴۳
SO ₂	۳۵۸/۱۸	۳۵۸/۸۸



شکل ۵. نتایج محاسبات مربوط به توزیع میدان الکتریکی در فضای اطراف نانوذره برای تراکم‌های مختلف گاز بوتان.

۴.

نتیجه‌گیری

مشاهده شد که نانوذرات نقره نسبت به هر دو عامل اندازه و نوع اتم‌های تشکیل دهنده حساسیت نشان می‌دهند و به خوبی می‌توانند به عنوان حسگر مولکول‌های منزوی عمل کنند. روش پیشنهادی می‌تواند برای تمامی مولکول‌های منزوی از جمله ساختارهای بیولوژیکی در مجاورت ساختارهای پلاسمونی اعمال شود

با استفاده از روش دوقطبی‌های منفصل و انجام اصلاحاتی در آن طیف جذبی مولکول‌های مختلف با ساختار متفاوت در مجاورت نانوذره نقره مورد بررسی قرار گرفت. به خوبی

مراجع

1. J Zeng, Y Zhang, T Zeng, R Aleisa, Z Qiu, Y Chen, J Huang, D Wang, Z Yan, and Y Yin, *Nano Today* **32** (2020) 100855.
2. J Min, T Hoon, S Hwan, T Kim, and H W Jang, *Materials Advances* **2** (2021) 827.
3. J Hu, X Liu, J Zhang, X Gu, and Y Zhang, *Sensors and Actuators B Chemical* **382** (2023) 133505.
4. J Choi, J H Kim, J W Oh, and J M Nam, *Nanoscale* **43** (2019) 20379.
5. M Kouhi, S A Abdulqadir Shateri, and A Vahedi, *Iranian Journal of Physics Research* **22** (2022) 403. (Persian)
6. A Siabi-Garjan, J Farazin, G Pirgholi-Givi, and Y Azizian-Kalandaragh, *Optik* **242** (2021) 166958.
7. A Siabi-Garjan, and H Savaloni, *Eur Phys J B* **86** (2013) 257.
8. A Siabi-Garjan, Sh Fakhri-Mirzanagh, and Y Azizian-Kalandaragh, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **222** (2019) 26.
9. ZY Zhang and YP Zhao, *J Appl Phys Lett* **104** (2008) 013517.
10. ZY Zhang and YP Zhao, *J Phys Condensed Matter* **20** (2008) 345223.
11. ZY Zhang and YP Zhao, *Appl Phys Lett* **90** (2007) 221501.
12. H Savaloni, M Fakharpour, A Siabi-Garjan, F Placido, and F Babaei, *Appl Surf Sci* **393** (2017) 234.
13. E M Purcell and C R Pennypacker. *Astrophys J* **186** (1973) 705.
14. BT Draine, *Astrophys J* **333** (1988) 848.
15. BT Draine and PJ Flatau. *J Opt Soc Amer A* **11** (1994) 1491.
16. L S Booth, E V Browne, N P Mauranyapin, L S Madsen, S Barfoot, A Mark, and W P Bowen, *Sci. rep.* **12** (2022) 1.
17. B T Thole, *Chem. Phys.* **59** (1981) 341.
18. ED Palik, "Handbook of optical constants of solids". New York, Academic (1985).
19. M D Harmony, *The Journal of chemical physics* **93** (1990) 7522.
20. D L Nelson and M M Cox, "Lehninger principles of biochemistry", N Y, seventh edition, WHFreeman, (2017).
21. C Wang and J Yao, *Journal of Lightwave Technology* **29** (2011) 2927.