

ashkarran@srbiau.ac.ir :

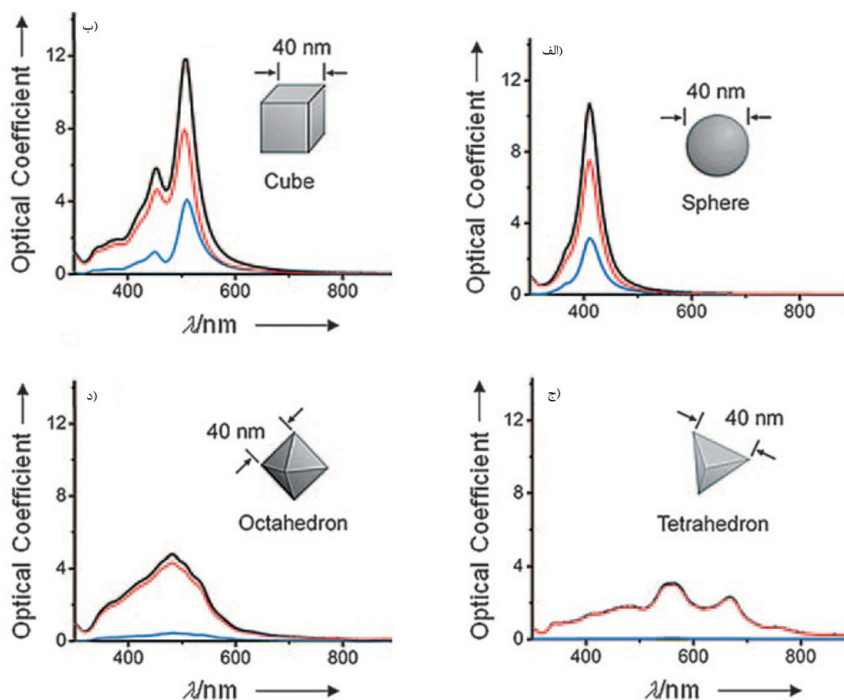
(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۳/۸ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۱/۹/۱۳)

$\pi / sr$

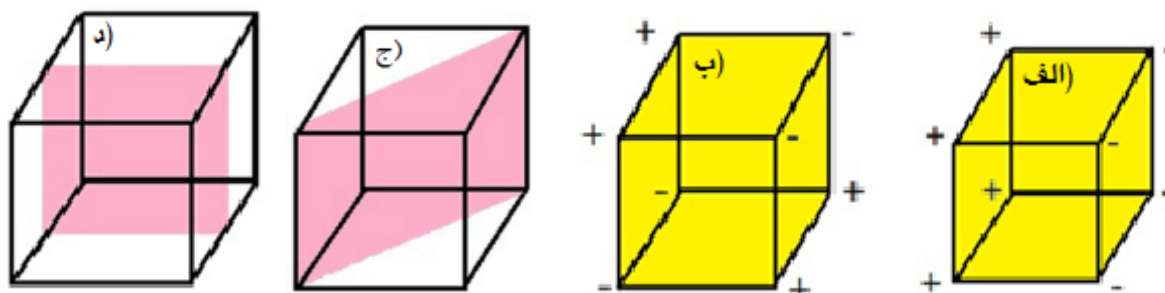
نوسانات تجمعی نیز به ویژگی‌های هندسی و محیط پیرامون نانوساختارها بستگی دارند، که در نتیجه طیف‌سنجی نوری یکی از ساده‌ترین روش‌های سنجش ویژگی‌های هندسی و محیط پیرامون نانوساختارهای فلزی است [۲ و ۳]. مزیت ممتاز این روش، سنجش ویژگی‌های یاد شده در حین تولید نانوساختارها است که امکان تولید کنترل شده را فراهم آورده و بازدهی تولید را افزایش می‌دهد.

تقارن نانوساختارها تعیین‌کننده حالات قطبیده شدن آنها است و تعداد این حالات با تعداد قله‌های پلاسمونی مرتبط است [۴]. برای مثال طیف خاموشی ذرات کوچک کروی که دارای بیشترین تقارن هستند، فقط یک قله دارند چرا که تنها در حالت دوقطبی قطبیده می‌شوند (شکل ۱ الف)). در حالی که

اندازه و شکل دو پارامتر اساسی در تعیین خواص اپتیکی و فیزیکی نانوساختارها است [۱]. این پارامترها معمولاً بعد از تولید نانوساختار با استفاده از میکروسکوپ‌های الکترونی همانند میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) تعیین می‌شوند. اگرچه این روش‌ها در تعیین اندازه و شکل نانوساختارها بسیار دقیق هستند، اما همواره در دسترس نبوده و نیز استفاده از آنها در مقایسه با سایر روش‌های اندازه‌گیری همانند طیف‌سنجی از قیمت بالاتری برخوردار است. خواص اپتیکی نانوساختارهای فلزی با نوسانات تجمعی الکترون‌های رسانش نانوساختارهای فلزی، که کوانتای آنها پلاسمون نامیده می‌شود، مرتبط هستند. این



شکل ۱. طیف مرئی - فرابنفش خاموشی (مشکی)، جذب (قرمز) و پراکندگی (آبی) نانوبلورهای نقره با اشکال مختلف: (الف) کره، (ب) مکعب، (ج) چهاروجهی و (د) هشت وجهی [۴].



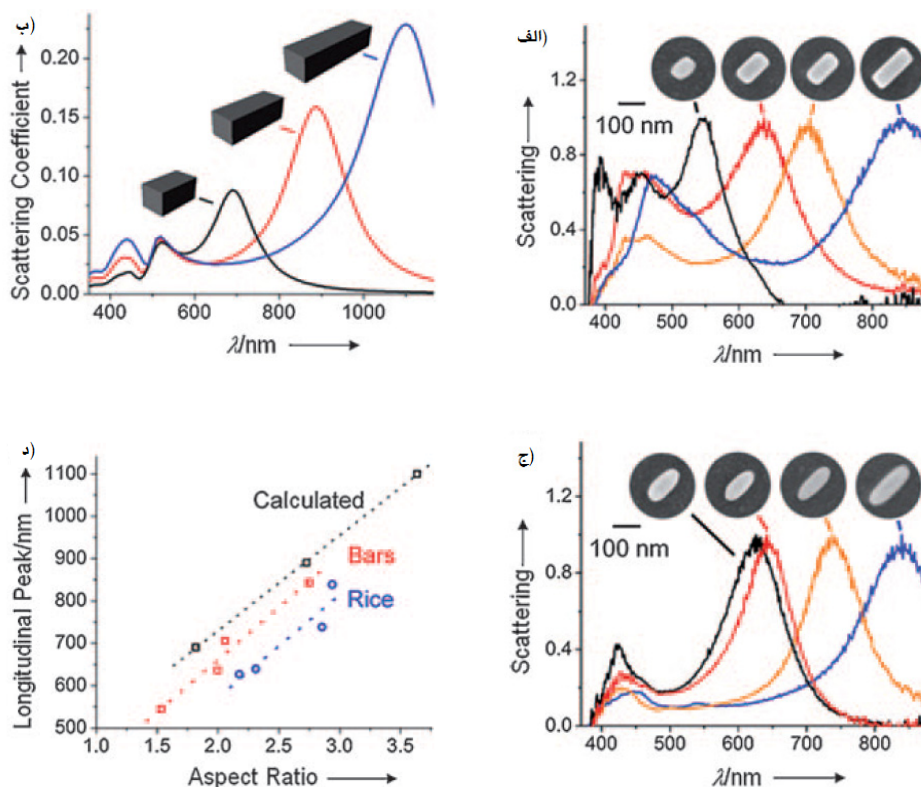
شکل ۲. حالت های قطبش (الف) دوقطبی و (ب) چهارقطبی نانومکعب. (ج و د) صفحات تقارن در حالت قطبش دوقطبی برای نانومکعب [۴ و ۵].

که تجمع الکترون ها در نقاط تیز بیشتر از سایر نقاط ذرات است و در این حالت از قطبیدگی چهار نقطه محل تجمع الکترون ها وجود دارند (شکل ۲ (د))، بر خلاف دو نقطه در حالت قطبش شکل ۲ (ج). پس شدت طیف خاموشی نیز در شکل ۲ (د) بیشتر از شکل ۲ (ج) است، چرا که تعداد پلاسمون ها بیشتر است [۴].

طول موج تشدید پلاسمونی توسط اندازه ذرات و ضریب شکست محیط پیرامون متأثر می شود. در ذرات بزرگ نسبت به

ذرات مکعبی دو قله تشدید پلاسمونی دارند که مربوط به حالات قطبیدگی دوقطبی (در نزدیکی ۵۳۰nm) و چهارقطبی (در نزدیکی ۴۷۰nm) هستند (شکل ۱ (ب)). این حالات قطبیدگی در شکل ۲ (الف) و (ب) نمایش داده شده اند [۵].

تقارن شکل، شدت طیف خاموشی را نیز تغییر می دهد. اگر بارهای سطحی با تقارن آینه ای قطبیده شوند (بدون صفحه بازتابش که نیمساز رئوس است، همگونه که در شکل ۲ (ج) نشان داده شده است)، گشتاور دوقطبی کل افزایش می یابد چرا



شکل ۳. (الف) تصاویر SEM نانوشمش‌های نقره و طیف تشدید پلاسمونی مربوطه. (ب) طیف پراکندگی محاسبه‌ای با استفاده از DDA برای نانوشمش‌های نقره با عرض و ارتفاع ثابت ۵۵nm و ۵۰nm و طول‌های ۱۰۰nm، ۱۵۰nm و ۲۰۰nm. (ج) تصاویر SEM و طیف بهنجار شده نانوبرنج‌ها و (د) نمودار محل پلاسمون‌های طولی بر حسب کسر نسبت. محل قله‌ها در نانوشمش‌ها نسبت به نانوبرنج‌ها به طور متوسط ۸۰nm انتقال قرمز دارد [۴].

نانوساختار، پلاسمون‌های بیشتری نیز تحریک شده و در نتیجه شدت قله پلاسمونی طولی افزایش می‌یابد. این پدیده به طور تجربی و محاسبه‌ای در مورد نانوشمش‌های نقره در شکل ۳ (الف) و (ب) نشان داده شده است.

همان طور که قبلاً اشاره کردیم وجود نقاط تیز در نانوساختار باعث تجمع الکترون‌ها شده و فاصله آنها را تا یون‌های مثبت افزایش می‌دهد و در نتیجه منجر به انتقال قرمز در طیف پلاسمونی می‌گردد. در نانوساختارهای بسیار کوچک سطح مقطع جذب نقش اصلی را در تعیین مقدار سطح مقطع خاموشی دارد برخلاف نانوساختارهای بزرگ که سطح مقطع پراکندگی تعیین کننده است؛ این مطلب با محاسبه سطوح مقطع جذب و پراکندگی با استفاده از نظریه مای<sup>۲</sup> اثبات می‌شود [۱۱].

ذرات کوچکتر، سطوح از هم فاصله بیشتری دارند و الکترون‌ها با انرژی کمتری از وضعیت تعادل خود خارج می‌شوند، چرا که به آنها به دلیل دورتر بودن، نیروی بازگرداننده کمتری از یون‌ها اعمال می‌گردد. برای نمونه به تفاوت طیف‌های نانومکعب‌ها و نانوساختارهای یک بعدی اشاره می‌کنیم. طیف نانوساختارهای یک بعدی برخلاف نانومکعب‌ها، دارای دو قله پلاسمونی دوقطبی هستند که یکی مربوط به نوسانات الکترونی در امتداد محور طولی (محور بزرگتر) و دیگری مربوط به نوسان الکترون‌ها در امتداد محور عرضی (محور کوچکتر) می‌شود [۴]. افزایش نسبت محورها نه تنها باعث انتقال قرمز<sup>۱</sup> در محل قله پلاسمونی طولی می‌شود بلکه با افزایش سطح مقطع برخورد فوتون‌ها و

جدول ۱. روش‌های مختلف تعیین  $\overline{d_{ev}}$  برای نانوساختارهای فلزی.

مرجع	روش	محدوده $e$	محدوده $\sigma$	محدوده $\overline{d_{ev}}$ (nm)	جنس نانوساختار	شکل نانوساختار
[۲۳-۲۰, ۱۶]	شبیه سازی T-Matrix	بدون محدودیت	بدون محدودیت	هر اندازه	هر جنس	هر شکل
[۱۶]	نظریه مای	$e \approx 0$	$\sigma \approx 0$	هر اندازه	هر جنس	کروی
[۱۶]	با استفاده از گراف خطی $\frac{A_{max}}{A_{min}} V.S. \ln(\overline{d_{ev}})$	$1 \leq e \leq \frac{1}{2}$	تعیین نشده	$1 \leq \overline{d_{ev}} \leq 10$	هر جنس	کروی و شبه کروی
[۱۶]	با استفاده از گراف خطی $A_{45} V.S. \ln(\overline{d_{ev}})$	$\frac{1}{2} \leq e \leq \frac{1}{4}$	تعیین نشده	$3 \leq \overline{d_{ev}} \leq 70$	هر جنس	شبه کروی
[۱۴]	$FWHM V.S. \frac{1}{\overline{d}}$	تعیین نشده	تعیین نشده	کمتر از ۲۰	نقره	کروی
[۱۶]	معادله (۱)	انحراف کمی از شکل کروی	تعیین نشده	$5 \leq \overline{d_{ev}} \leq 100$	طلا	کروی
[۱۴]	معادله (۵)	تعیین نشده	$\sigma < 0.0001$	$5 \leq \overline{d_{ev}} \leq 118$	نقره	کروی
[۱۳, ۱۲]	معادله (۴)	تعیین نشده	تعیین نشده	تعیین نشده	هر جنس	کروی

جدول ۲. روش‌های تعیین کمیت‌های مختلف هندسی نانوساختارها.

مرجع	روش	محدوده $e$	محدوده $\sigma$	اندازه نانوساختار	جنس نانوساختار	شکل نانوساختار	پارامتر مجهول
[۱۵]	معادله (۶)	تعیین نشده	تعیین نشده	تعیین نشده	هر جنس	کره وار و میله	(کسر نسبت) $e$
[۱۰]	معادله (۸)	تعیین نشده	تعیین نشده	تقریب شبه ایستا $h_{max} \approx d_{ev}$	هر جنس	کروی	(ضخامت پوسته) $h$
[۱۵]	معادله (۷)	تعیین نشده	تعیین نشده	تعیین نشده	هر جنس	تعیین نشده	$\Delta n_m$

بوده‌اند با استفاده از معادله کرونداد<sup>۱</sup> و شواتز<sup>۲</sup> به ساختارهای با سایر اشکال تعمیم داده‌ایم [۱۰-۱۲-۱۷].

در این بخش معادلاتی تجربی را جهت تعیین ویژگی‌های هندسی نانوساختارهای فلزی دارای الکترون آزاد ارائه می‌دهیم. این روابط در جداول ۱ و ۲ گردآوری شده‌اند.

مقایسه ضرایب پراکندگی در نانوشمش‌ها و نانوبرنج‌های به اندازه کافی بزرگ، نشان می‌دهد که نقاط تیز نانوساختارها منجر به انتقال قرمز در طیف خاموشی می‌گردد (شکل ۳ (ب) و (ج)). رابطه خطی بین نسبت محورهای نانوساختارهای یک بعدی و قله پلاسمونی دوقطبی طولی نیز به صورت محاسبه‌ای و تجربی در شکل ۳ (د) نشان داده شده است.

ما در این تحقیق نه تنها روابط بسیار مفیدی را جهت تعیین ویژگی‌های هندسی نانوساختارها با شکل‌های مختلف در حین تولید ارائه کرده‌ایم، بلکه برخی را که مربوط به شکل‌های کروی

۱. Coronado

۲. Schatz

نانوکره‌ها را به محل قله پلاسمونی آنها به ترتیب برای تمامی ذرات کرووی و ذرات نقره مرتبط می‌کنند:

$$R = \frac{V_F \lambda_{SPR}^2}{\pi c \Delta \lambda} \beta \quad (4)$$

$$\lambda_{SPR} = 382.6 + 1.18 d_{av} \quad (5)$$

که  $\Delta \lambda$  همان FWHM طیف خاموشی،  $R$  شعاع ذره،  $c$  سرعت نور در خلاء،  $\beta$  ثابت تناسب،  $V_F$  سرعت فرمی<sup>۷</sup> گاز الکترونی در ذرات (برای ذرات طلا و نقره برابر است با  $1.4 \times 10^6$  m/s) و  $d_{av}$  در معادله (۵) قطر میانگین ذرات بر حسب نانومتر، هستند [۱۸].

باید اشاره کنیم که می‌توان از نظریه مای جهت شبیه سازی طیف خاموشی ذرات فلزی و غیرفلزی کرووی هم‌اندازه استفاده کرد و در مورد ذرات غیرکرووی تنها پاسخ دقیق با استفاده از شبیه سازی T-Matrix (تبدیل خطی بین ضرایب میدان‌های امواج پراکنده شده و فرودی [۱۹]) به دست می‌آید [۱۶-۲۰-۲۳].

نه تنها اندازه ذرات، بلکه سایر ویژگی‌های آنها نیز می‌توانند با استفاده از تشدید پلاسمونی سطحی در حین فرآیند تولید، تعیین شوند. در تقریب شبه‌ایستا، که ابعاد ذرات بسیار کوچکتر از طول موج اعمالی هستند، میدان‌های الکترومغناطیسی در ذره تنها به زمان وابسته بوده و در نتیجه امواج ایستاده شکل می‌گیرند. در چنین حالتی بستگی طول موج تشدید طولی ( $\lambda_n$ ) به مرتبه تشدید ( $n$ ) و کسر نسبت ( $e$ ) توسط معادله زیر بیان می‌شود [۱۵]:

$$\lambda_n \approx A_0 + \frac{A}{n} \quad (6)$$

که  $n=1, 2, 3, \dots$  به ترتیب به تشدیدهای پلاسمونی دوقطبی، چهارقطبی، هشت قطبی و ... متعلق هستند. همچنین  $A_0$  و  $A$  ضرایبی ثابت و مستقل از  $n$  بوده که به اندازه و ریخت‌شناسی<sup>۸</sup> نانو ساختار وابسته هستند. تشدیدهای پلاسمونی نسبت به تغییرات ضریب شکست محیط پیرامون تا ضخامتی از مرتبه ابعاد خود بسیار حساس هستند [۶-۹]، در نتیجه گزینه بسیار خوبی به عنوان حسگر در مقیاس نانو به شمار می‌روند. بستگی تشدید پلاسمونی طولی دوقطبی و چندقطبی نانو ساختارهای به تغییرات ضریب شکست محیط پیرامون ( $\Delta n_m$ ) بدین صورت است [۱۵]:

خلبتسو<sup>۱</sup> با استفاده از چندین سری داده‌های تجربی معادله‌ای را به دست آورد که شعاع معادل میانگین ( $\overline{d_{ev}}$ ) انوکره‌های طلا را که شکل آنها انحراف کمی از شکل کرووی دارد، به صورت زیر به طول موج تشدید پلاسمون سطحی دوقطبی آنها ( $\lambda_{SPR}$ ) مرتبط می‌کند [۱۶]:

$$d_{ev} = \begin{cases} 3 + 7.5 \times 10^{-5} X^4, & X < 23 \\ \frac{(\sqrt{X-17}-1)}{0.06}, & X \geq 23 \end{cases}, \quad X = \lambda_{SPR} - 500 \quad (1)$$

او همچنین از خطی بودن منحنی‌های  $\frac{A_{max}}{A_{min}}$  بر حسب  $\ln(\overline{d_{ev}})$  و  $A_{450}$  بر حسب  $\ln(\overline{d_{ev}})$  جهت تعیین  $\overline{d_{ev}}$  در نانو ساختارهای با سایر ویژگی‌ها استفاده کرد (جدول (۱)). همچنین هوناکر<sup>۲</sup> و همکارش متوجه شدند که پهنای نیمه بیشینه<sup>۳</sup> طیف خاموشی نانوکره‌های تقریباً کوچکتر از ۲۰nm بر حسب قطر ذرات، خطی است [۱۴].

$e$  و  $\sigma$  در جدول (۱) کسر نسبت<sup>۴</sup> کره‌وارها و استوانه‌های با سرهای نیمه کرووی<sup>۵</sup> و ضریب توزیع بهنجار استاندارد (بیانگر میزان پراکندگی اندازه نانو ذرات) هستند.  $\overline{d_{ev}}$  را در یک کره‌وار و یا استوانه‌های با سرهای نیمه کرووی می‌توان به صورت زیر محاسبه کرد:

$$\overline{d_{ev}} = 2b \left[ 1 + \frac{3(e_{av}-1)}{2} \right]^{1/3} \quad (2)$$

که در آن

$$e_{av} = \frac{a_{av}}{b_{av}} \quad (3)$$

همچنین  $A_{min}$  و  $A_{max}$  در جدول (۱) به ترتیب بیشینه و کمینه ضریب خاموشی در طیف هستند.

منیکاندن<sup>۶</sup> و همکارانش [۱۲ و ۱۳] و نیز هوناکر و همکارش [۱۴] معادلات مفیدی را به دست آوردند که قطر

۱. Khlebtsov

۲. Hoonacker

۳. Full Widths at Half Maximum (FWHM)

۴. Aspect ratio

۵. S-Cylinder

۶. Manikandan

۷. Fermi velocity

۸. Morphology

در خوشه‌ها و نانوساختارهای فلزی به خاطر پراکندگی از سطح خوشه و یا نانوساختار، کاهش می‌یابد [۱۱]. کرونادو و شواتز با استفاده از روشی صرفاً هندسی معادله مفیدی را جهت محاسبه مسیر آزاد میانگین در نانوساختارها با حجم  $V$  و سطح  $S$  به دست آوردند [۱۷]:

$$L_{eff} = \frac{4V}{S} \quad (12)$$

ما از این معادله استفاده کرده و معادلات (۱)، (۴) و (۵) را به نانوساختارهایی با اشکال غیر کروی تعمیم داده‌ایم و امکان استفاده از معادلات تعمیم یافته را در مورد آن نانوساختارها بررسی کرده‌ایم:

$$L_{ev} = \begin{cases} 2 + 5 \times 10^{-5} X^4, & X < 23 \\ \frac{(\sqrt{X} - 17 - 1)}{0.09}, & X \geq 23 \end{cases}, \quad X = \lambda_{SPR} - 500 \quad (13)$$

$$L_{ev} = \frac{2 V_F \lambda_{SPR}^2}{3 \pi c \Delta \lambda} \beta \quad (14)$$

$$\lambda_{SPR} = 382.6 + 1.77 L_{eff} \quad (15)$$

اگرچه معادلات (۱)، (۴) و (۵) نقاط قوت فراوانی دارند اما دارای نقاط ضعفی نیز هستند که به آنها در بخش بعد اشاره خواهد شد. انتظار داریم که برخی از نتایج دقیق نباشند چرا که آثار توزیع اندازه و شکل ذرات و نیز محیط پیرامون بر طیف خاموشی، در این معادلات لحاظ نشده است و یا حدودی از آنها که این معادلات در آن حدود صادق هستند، بیان نشده‌اند.

در این بخش صحت معادلات (۱)، (۴)، (۵) و (۱۳-۱۵) را در مورد نانوذرات نقره و طلا با اشکال مختلف بررسی می‌کنیم. در ابتدا صحت معادلات (۱)، (۴) و (۵) را در مورد ذرات کروی آزموده و امکان تعمیم آنها به ذرات با اشکال غیر کروی را مورد ارزیابی قرار می‌دهیم. تصاویر الکترون میکروسکوپی و طیف سنجی ذرات کروی طلای تولیدی توسط آشکاران و همکارانش با استفاده از روش تخلیه الکتریکی [۲۴ و ۲۵] و سو<sup>۳</sup>

$$\frac{\Delta \lambda_{SPR}}{\lambda_{SPR}} \approx B \frac{\Delta n_m}{n_m} \quad (7)$$

که  $n_m$  ضریب شکست اولیه محیط است و  $B$  تابعی ضعیف از شکل ذره و مرتبه تشدید می‌باشد که با افزایش آن کاهش می‌یابد.

ماسکنز<sup>۱</sup> و همکارانش [۱۰] رابطه ساده‌ای را جهت اندازه‌گیری ضخامت لایه دی‌الکتریک به دور هسته‌ای فلزی، که بخش موهمی تابع دی‌الکتریک آن به میزان ضعیف پراکنده باشد، برای سیستم‌های هسته-پوسته داخل محیط دی‌الکتریک در محدوده شبه‌ایستا، به دست آوردند که در مورد دی‌الکتریک‌های معمولی همانند آب و یا شیشه به صورت زیر بیان می‌گردد:

$$1 - a \approx \frac{\Delta \lambda_{SPR}(h)}{\Delta \lambda_{SPR}^{max}} \quad (8)$$

که  $a$  کسر حجمی پوسته است:

$$a = \frac{D^3}{(D+h)^3} \quad (9)$$

و

$$\Delta \lambda_{SPR}(h) = \lambda_{SPR}(h) - \lambda_{SPR}(h=0) \quad (10)$$

$$\Delta \lambda_{SPR}^{max} = \lambda_{SPR}(h=0) - \lambda_{SPR}(h \rightarrow \infty) \quad (11)$$

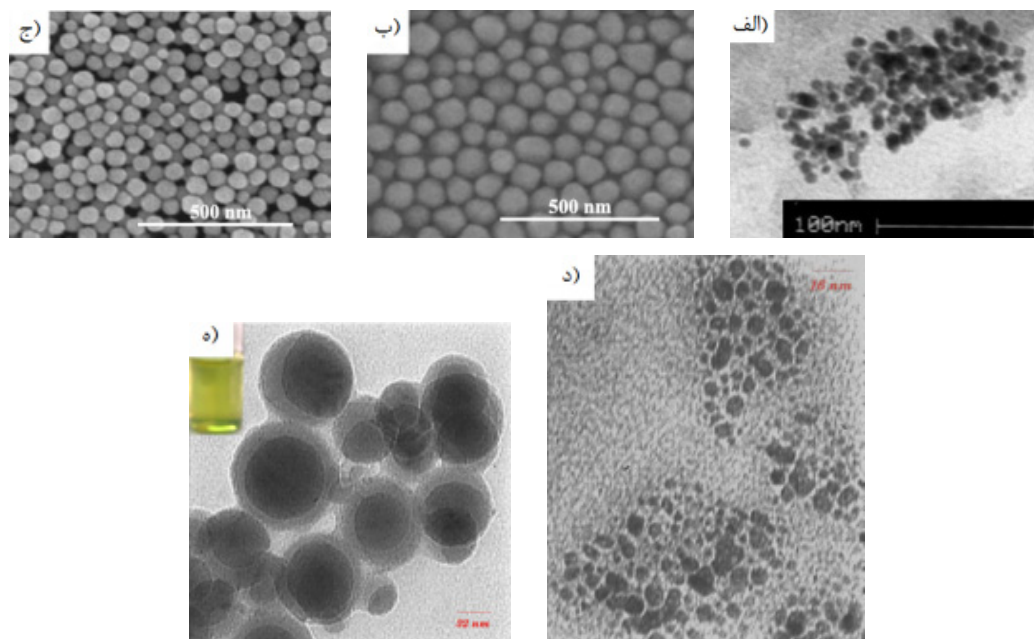
$\lambda_{SPR}(h=0)$  و  $\lambda_{SPR}(h \rightarrow \infty)$  طول موج تشدید پلاسما هسته هستند در زمان‌هایی که به ترتیب هیچ پوششی به دور هسته وجود ندارد ( $h=0$ ) و پوشش به قدری ضخیم است ( $h \rightarrow \infty$ ) که هسته، محیط پیرامون (محیط دربرگیرنده نانوساختار پوسته-هسته) را حس نمی‌کند.

کمیت‌هایی که توسط معادلات (۶-۱۱) معرفی شدند و محدوده‌های استفاده از آنها در جدول ۲ گردآوری شده‌اند. جداول ۱ و ۲ برای استفاده محققان جهت تولید کنترل شده نانوساختارهای فلزی دارای الکترون آزاد بسیار مفید هستند.

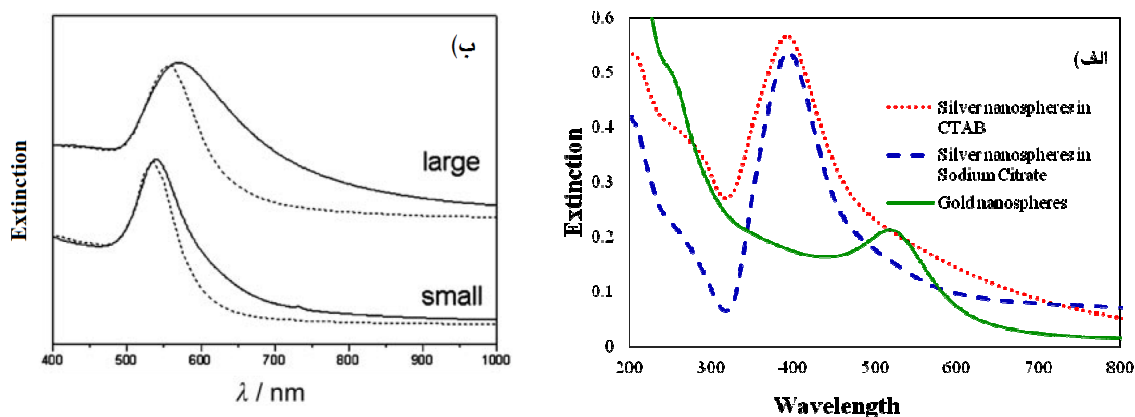
از نقطه نظر مکانیک کلاسیک مسیر آزاد میانگین<sup>۲</sup> الکترون‌ها

۱. Muskens

۲. Mean Free Path (MFP)



شکل ۴. (الف) تصویر TEM نانوذرات کروی طلا با قطر میانگین  $8 \pm 8$  nm [۲۴ و ۲۵]، (ب) و (ج) تصاویر SEM دانه‌های کروی طلا با اقطار میانگین به ترتیب  $49 \pm 5$  nm و  $81 \pm 8$  nm [۲۶]، (د و ه) تصاویر TEM نانوذرات کروی نقره در محیط‌های CTAB و سدیم سیترات با اقطار میانگین به ترتیب  $30$  nm و  $14$  nm (تصویر ضمیمه مربوط به نانوذرات نقره در حضور سدیم سیترات می‌باشد) [۲۵ و ۲۷].



شکل ۵. طیف خاموشی (الف) نانوکره‌های طلا و نقره تولید شده توسط آشکاران و همکارانش [۲۴، ۲۵ و ۲۷] و (ب) نانوکره‌های طلای تولید شده توسط سو و همکارانش (خطوط ممتد و نقطه‌چین به ترتیب نشان دهنده طیف‌های تجربی و محاسباتی به دست آمده از روش DDA می‌باشند) [۲۶].

محاسبه FWHM به طور دقیق امکان پذیر نبود، مقدار نیمه آن را دو برابر می‌کردیم.

انتظار داریم که قله پلاسمونی نانوذرات نقره در محلول سدیم سیترات نسبت به ذرات داخل محلول CTAB<sup>۱</sup> انتقال

همکارانش با استفاده از روش شیمیایی [۲۶] به ترتیب در اشکال ۴ و ۵ نشان داده شده‌اند. به علاوه، تصاویر TEM ذرات کروی نقره تولیدی توسط آشکاران و همکارانش با استفاده از روش تخلیه الکتریکی در شکل ۴ نشان داده شده است [۲۵] و [۲۷]. داده‌های این تصاویر و مقادیر محاسبه شده  $d_{\text{ex}}$  و  $\beta$  در جدول ۳ گردآوری شده‌اند. توجه شود که هر زمانی که

۱. Cetyltrimethylammonium Bromide

جدول ۳. داده‌های به دست آمده از اشکال (۴ و ۵) و مقادیر محاسبه شده  $\overline{d_{ev}}$  و  $\beta$  برای نانوکره‌ها.

جنس ماده	$\lambda_{SPR}$ (nm)	FWHM (nm)	$\overline{d_{ev}}$ (nm)	مقدار محاسبه‌ای $\overline{d_{ev}}$ (nm)	$\beta$	مرجع
نقره در CTAB	۳۹۳	۱۴۲	۱۴	۸,۸۱	۸,۶۶	[۲۷, ۲۵]
نقره در سدیم سیترات	۳۹۴	۱۰۱	۳۰	۹,۶۶	۱۳,۱۴	[۲۷, ۲۵]
طلا	۵۱۹	۱۱۸	۸	۱۲,۷۷	۲,۳۶	[۲۵, ۲۴]
طلا	۵۴۲,۱	۱۲۶,۳	۴۹±۵	۶۶,۸۳	۱۴,۱۷	[۲۶]
طلا (محاسبه شده توسط DDA)	۵۳۵	۸۰,۷	۴۹	۵۴,۰۴	۹,۳۰	[۲۶]
طلا	۵۷۳,۷	غیرقابل محاسبه	۸۱±۸	۱۰۸,۸۳	غیرقابل محاسبه	[۲۶]
طلا (محاسبه شده توسط DDA)	۵۵۹,۶	غیرقابل محاسبه	۸۱	۹۲,۱۱	غیرقابل محاسبه	[۲۶]

جدول ۴. مقادیر محاسبه شده  $\overline{d_{ev}}$ ,  $L_{eff}$  و  $\beta$  برای نانوذرات طلای بیست وجهی و بیست وجهی بدون رئوس تیز.

شکل	اندازه میانگین (nm)	$\lambda_{SPR}$ (nm)	FWHM (nm)	اندازه محاسبه شده (nm)	$\beta$	مرجع
بیست وجهی با گوشه‌های زده شده	۲۲۲,۴۸	۵۷۴,۷	۱۲۰,۳	۱۰۹,۹۳	۵۴,۵۵	[۳۰]
بیست وجهی	۲۵۳,۴۵	۵۸۳	۱۳۵	۱۱۸,۷۳	۶۷,۷۷	[۳۰]
بیست وجهی (تجربی)	۹۴±۱۰	۵۶۱,۹۶	۱۰۱,۹۶	۹۵,۰۸	۲۰,۴۳	[۳۱]
بیست وجهی (نظری)	۹۴	۵۶۰	۱۰۵,۸۸	۹۲,۶۲	۲۱,۳۶	[۳۱]

معادله (۱) که توسط خلبتسو به دست آمده است به ضریب شکست محیط پیرامون، شکل و توزیع اندازه نانوساختارها بستگی ندارد. بنابراین جهت به دست آوردن نتایج دقیق، این معادله باید به تابعی از کمیت‌های عنوان شده تعمیم یابد. در نظر گرفتن این نکته می‌تواند به افزایش دقت معادلات (۴) و (۵) منجر شده و عمومیت آنها را افزایش دهد. توجه شود که ذرات هم‌شکل دارای مقادیر تقریباً یکسانی از  $\beta$  هستند.

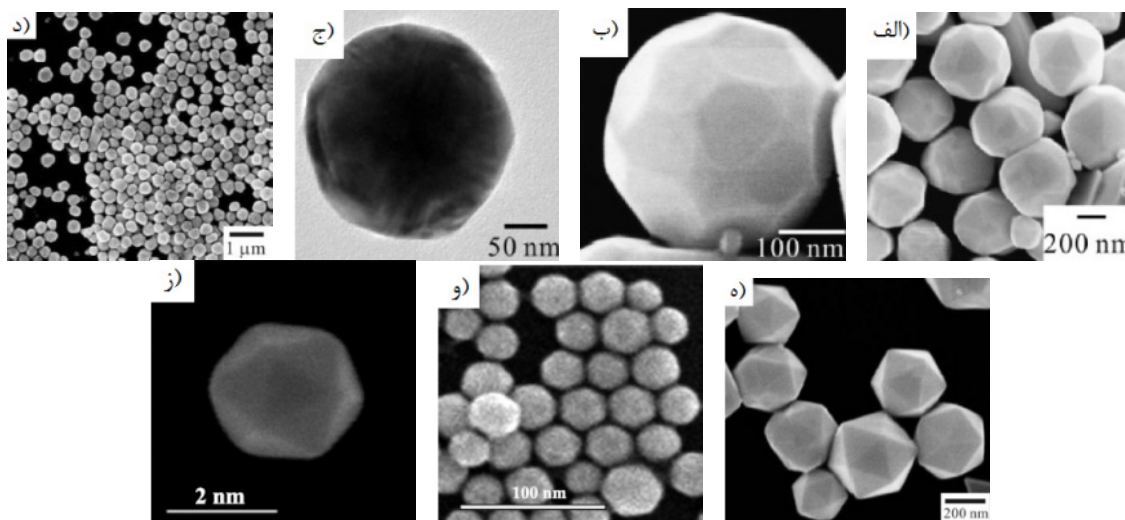
اکنون صحت معادلات (۱) و (۴) را در مورد نانوذرات طلای بیست‌وجهی<sup>۱</sup> [۳۰] و بیست‌وجهی بدون رئوس تیز<sup>۲</sup> [۳۰] بررسی می‌کنیم. تصاویر الکترون میکروسکوپی و طیف‌های خاموشی این ذرات در اشکال ۶ و ۷ نشان داده شده‌اند. همچنین مقادیر تجربی و محاسبه‌ای  $\overline{d}$  و  $\beta$  در جدول ۴ ارائه شده‌اند. در مورد نمونه‌های مراجع [۲۰ و ۲۱]، اندازه میانگین ذرات را به

قرمز بیشتری داشته باشند چرا که قطر میانگین آنها بزرگتر است، اما این انتظار برآورده نشد. ضریب شکست CTAB (۱,۴) [۲۸] از ضریب شکست سدیم سیترات (۱,۳) [۲۹] بزرگتر است، که در نتیجه انتقال قرمز قابل توجهی در طول موج تشدید مشاهده نمی‌شود. این یکی از نقاط ضعف معادله (۵) است که علی‌رغم حساسیت بالای ذرات نقره نسبت به تغییرات ضریب شکست محیط پیرامون، این معادله به این کمیت مهم وابستگی ندارد. به نظر می‌رسد که عامل اصلی اختلاف مقادیر محاسبه شده و واقعی  $\overline{d_{ev}}$  برای ذرات داخل CTAB همین نقطه ضعف باشد. نقطه ضعف دیگر این رابطه عدم اشاره هوناگر و همکارش به حدود مورد قبول  $\sigma$  ذرات در این معادله می‌باشد. معادله (۴) نیز به طور مشابه، به ضریب شکست محیط دربرگیرنده ذرات و نیز میزان توزیع اندازه ذرات بستگی ندارد. همچنین انتظار داشتیم که مقادیر  $\beta$  برای دو نمونه مختلف نانوذرات نقره، یکسان باشد اما به دلیل اختلاف کمیت‌های ذکر شده، این انتظار نیز برآورده نشد.

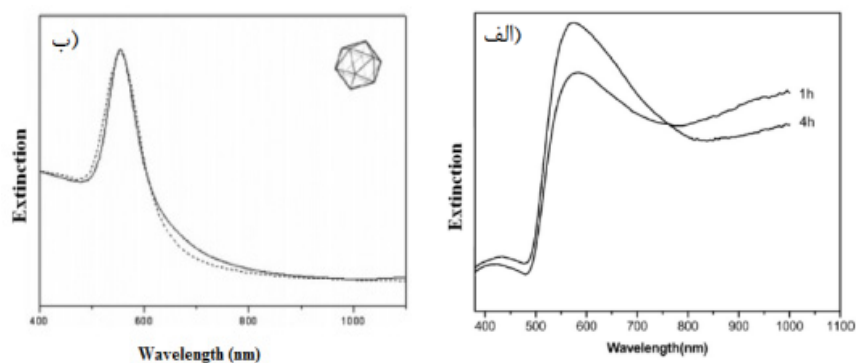
۱. Icosahedrons

۲. Truncated icosahedrons





شکل ۶. (الف) تصویر FESEM (Field-Emission Scanning Electron Microscopy) ذرات طلا بیست وجهی بدون رئوس تیز، (ب) و (ج) تصاویر TEM و FESEM بزرگ شده نانوذره طلا بیست وجهی بدون رئوس تیز، (د) و (ه) تصویر FESEM نانوذرات طلا بیست وجهی بدون رئوس تیز و تصویر بزرگ شده آنها [۳۰]، (و) تصویر SEM ذرات بیست وجهی طلا و (ز) تصویر SEM تک نانوذره بیست وجهی طلا [۳۱].



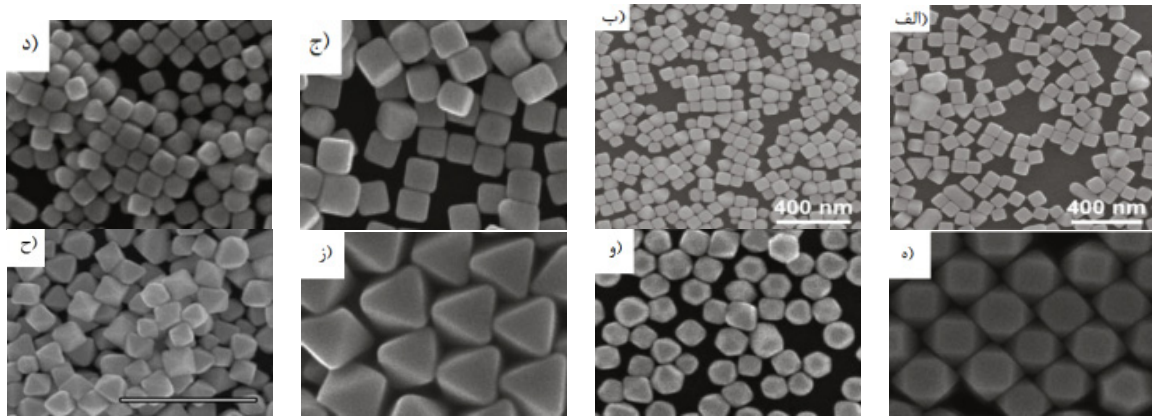
شکل ۷. طیف خاموشی (الف) نانوذرات طلا بیست وجهی و بیست وجهی بدون رئوس تیز [۳۰] و (ب) طیف‌های تجربی و محاسباتی ذرات بیست وجهی طلا [۳۱].

عنوان شعاع معادل آنها در نظر گرفته‌ایم.

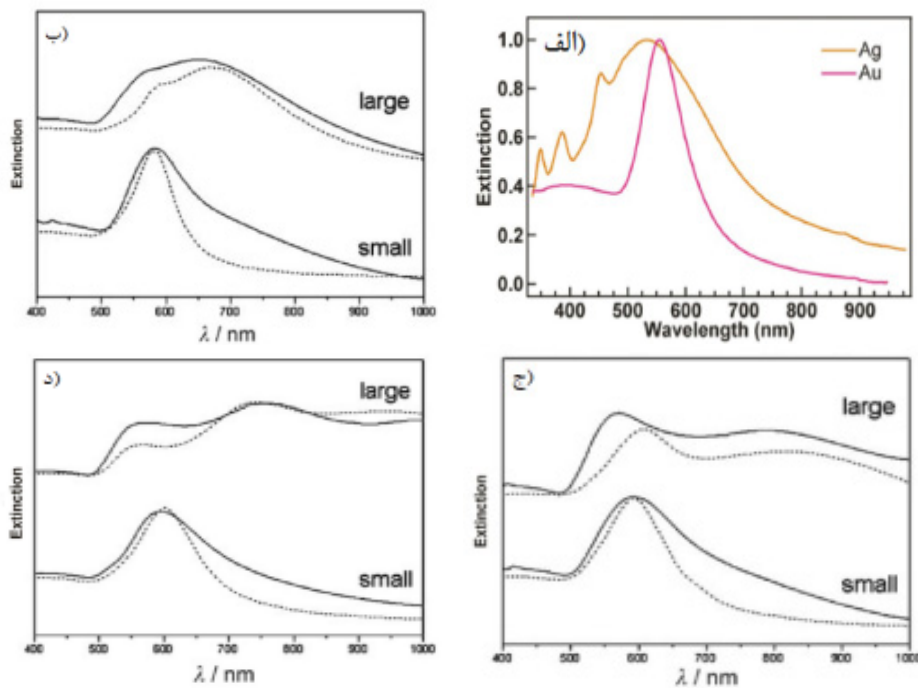
شکست بر این معادله است، چرا که  $\lambda_{SPR}$  نسبت به تغییرات آن بسیار حساس است. مهم است توجه شود که محیط پیرامون نانوساختارهای مرجع [۳۰] یکسان بوده و اختلاف زیاد مشاهده شده بین مقادیر  $\beta$  به دست آمده احتمالاً ناشی از آثار شکل نانوساختارها بر طیف خاموشی آنها می‌باشد. بنابراین جهت تعمیم معادله (۴) باید آثار توزیع اندازه و شکل و نیز محیط پیرامون بر طیف خاموشی نانوساختارها لحاظ گردند.

اکنون صحت معادلات (۱)، (۴)، (۵) و (۱۳-۱۵) را در مورد نانو ذرات طلا و نقره با اشکال مکعب هشت وجهی، هشت وجهی و مکعب با استفاده از داده‌های مراجع [۲۶ و ۳۲]

معادله (۱) در مورد داده‌های نظری و تجربی مرجع [۳۱] به نتایج دقیقی انجامید. بنابراین می‌توان انتظار صدق این معادله را در مورد تشدید دوقطبی نانوذرات با اشکال چند وجهی منتظم داشت. توجه کنید که نتایج نانوکوره‌های طلا که در جدول ۳ ارائه شدند احتمالاً به دلیل عدم در نظر گرفته شدن اثر ضریب شکست محیط در معادله (۱) است. مقادیر مختلف  $\beta$  به دست آمده برای داده‌های مرجع [۳۱] نشان دهنده اثر توزیع اندازه ذرات در صحت معادله [۴] است. همچنین مقادیر متفاوت  $\beta$  برای داده‌های مراجع [۳۰ و ۳۱] احتمالاً ناشی از اثر ضریب



شکل ۸. تصاویر SEM نانوذرات مکعبی (الف) نقره و (ب) طلا با طول میانگین یال  $77 \pm 6 \text{ nm}$  و  $84 \pm 6 \text{ nm}$  [۳۲]، (ج) و (د) نانوذرات مکعبی با طول میانگین یال به ترتیب  $67 \pm 6 \text{ nm}$  و  $116 \pm 11 \text{ nm}$ ، (ه) و (و) مکعب هشت وجهی با اندازه‌های میانگین به ترتیب  $54 \pm 8 \text{ nm}$  و  $122 \pm 13 \text{ nm}$  و (ز) و (ح) هشت وجهی با اندازه‌های میانگین به ترتیب  $88 \pm 10 \text{ nm}$  و  $236 \pm 19 \text{ nm}$ . خط شاخص مربوط به اشکال (ج تا ح)  $500 \text{ nm}$  می‌باشد [۲۶].



شکل ۹. (الف) طیف خاموشی نانوذرات مکعبی نقره و طلا [۳۲]، طیف خاموشی تجربی (خط ممتد) و محاسبه‌ای توسط DDA (نقطه‌چین) (ب) نانوذرات مکعبی بزرگ (طول یال  $116 \text{ nm}$ ) و کوچک (طول یال  $67 \text{ nm}$ )، (ج) مکعب هشت وجهی بزرگ (طول لبه  $122 \text{ nm}$ ) و کوچک (طول لبه  $54 \text{ nm}$ ) و (د) هشت وجهی بزرگ (طول لبه  $236 \text{ nm}$ ) و کوچک (طول لبه  $88 \text{ nm}$ ) [۲۶].

و  $\beta$  با استفاده از  $\overline{d_{ev}}$  و  $L_{eff}$  در جدول ۵ گردآوری شده‌اند. تفاوت بین مقادیر تجربی و نظری  $\beta$  برای مکعب هشت وجهی، هشت وجهی و بیست وجهی می‌تواند ناشی از توزیع اندازه نانوساختارها باشد که در نتیجه این کمیت باید در معادلات (۴) و (۱۴) لحاظ گردد. همچنین گرچه ضریب

بررسی می‌کنیم. تصاویر SEM و طیف‌های خاموشی در اشکال ۸ و ۹ ارائه شده‌اند (طیف نظری با استفاده از تقریب دوقطبی گسسته<sup>۱</sup> به دست آمده است) و مقادیر محاسبه شده  $\overline{d_{ev}}$ ،  $L_{eff}$

۱. Discrete Dipole Approximation (DDA)

جدول ۵. مقادیر محاسبه شده طول یال،  $\overline{d_{ev}}$ ،  $L_{eff}$  و  $\beta$  برای نانوذرات طلا با اشکال مختلف.

مرجع	$\beta$ با استفاده از $L_{eff}$	$\beta$ با استفاده از $\overline{d_{ev}}$	$L_{eff}$ محاسبه شده (nm)	$\overline{d_{ev}}$ محاسبه شده (nm)	یال محاسبه شده (nm)	FWHM (nm)	$\lambda_{SPR}$ (nm)	نوع منحنی	$L_{eff}$ (nm)	$\overline{d_{ev}}$ (nm)	طول یال (nm)	شکل	جنس ماده
[۲۶]	۲۲٫۸۹	۲۵٫۲۹	۸۴٫۵۹	۱۲۶٫۸۹	۷۶٫۸۴	۱۴۷٫۳	۵۹۱٫۲	نظری	۵۳٫۷۹	۸۹٫۱۶	۵۴	هشت وجهی مکعبی	طلا
[۲۶]	۳۸٫۱۶	۴۲٫۱۷	۸۴٫۵۹	۱۲۶٫۸۹	۷۶٫۸۴	۲۴۵٫۶	۵۹۱٫۲	تجربی	۵۳٫۷۹	۸۹٫۱۶	۵۴±۸	هشت وجهی مکعبی	طلا
[۲۶]	غیر قابل محاسبه	غیر قابل محاسبه	۱۸۲٫۶۱	۲۷۳٫۹۲	۱۶۵٫۸۹	غیر قابل محاسبه	۸۲۱٫۰	نظری	۱۲۱٫۵۳	۲۰۱٫۴۴	۱۲۲	هشت وجهی مکعبی	طلا
[۲۶]	غیر قابل محاسبه	غیر قابل محاسبه	۱۷۲٫۸۷	۲۵۹٫۳۱	۱۵۷٫۰۴	غیر قابل محاسبه	۷۹۱٫۲	تجربی	۱۲۱٫۵۳	۲۰۱٫۴۴	۱۲۲±۱۳	هشت وجهی مکعبی	طلا
[۳۲]	۱۷٫۲۶	۲۱٫۴۲	۶۴٫۲۴	۹۶٫۳۷	۷۷٫۶۷	۱۰۵٫۶	۵۶۳	تجربی	۵۱٫۳۳	۹۵٫۵۳	۷۷±۶	مکعب	طلا
[۳۲]	۶۰٫۲۸	۷۴٫۷۹	۸۵٫۵۳	۱۲۸٫۳۰	۱۰۳٫۴۱	۳۰۴	۵۳۴	تجربی	۵۶	۱۰۴٫۲۱	۸۴±۶	مکعب	نقره
[۲۶]	۱۴٫۳۱	۱۷٫۷۵	۷۷٫۵۶	۱۱۶٫۳۵	۹۳٫۷۷	۱۰۷	۵۸۰٫۷	نظری	۴۴٫۶۶	۸۳٫۱۲۶	۶۷	مکعب	طلا
[۲۶]	۲۶٫۳۵	۳۲٫۶۹	۷۸٫۷۴	۱۱۸٫۱۱	۹۵٫۱۹	۱۹۸٫۲	۵۸۲٫۴	تجربی	۴۴٫۶۶	۸۳٫۱۲۶	۶۷±۶	مکعب	طلا
[۲۶]	غیر قابل محاسبه	غیر قابل محاسبه	۱۲۹٫۵۲	۱۹۴٫۲۸	۱۵۶٫۵۸	غیر قابل محاسبه	۶۷۷٫۲	نظری	۷۷٫۳۳	۱۴۳٫۹۲	۱۱۶	مکعب	طلا
[۲۶]	غیر قابل محاسبه	غیر قابل محاسبه	۱۱۸٫۲۷	۱۷۷٫۴۱	۱۴۲٫۹۹	غیر قابل محاسبه	۶۵۲٫۶	تجربی	۷۷٫۳۳	۱۴۳٫۹۲	۱۱۶±۱۱	مکعب	طلا
[۲۶]	۲۰٫۲۶	۲۳٫۹۶	۹۰٫۱۱	۱۳۵٫۱۷	۱۳۹٫۹۸	۱۵۰٫۸	۶۰۰	نظری	۴۷٫۹۰	۸۴٫۹۷	۸۸	هشت وجهی	طلا
[۲۶]	۳۲٫۷۷	۳۸٫۷۵	۸۴٫۵۹	۱۲۶٫۸۹	۱۳۱٫۴۱	۲۳۶٫۸	۵۹۱٫۲	تجربی	۴۷٫۹۰	۸۴٫۹۷	۸۸±۱۰	هشت وجهی	طلا
[۲۶]	غیر قابل محاسبه	غیر قابل محاسبه	۲۱۸٫۹۱	۳۲۸٫۳۷	۳۴۰٫۰۶	غیر قابل محاسبه	۹۴۵٫۶	نظری	۱۲۸٫۴۶	۲۲۷٫۸۸	۲۳۶	هشت وجهی	طلا
[۲۶]	غیر قابل محاسبه	غیر قابل محاسبه	۲۳۳٫۰۸	۳۴۹٫۶۲	۳۶۲٫۰۷	غیر قابل محاسبه	۱۰۰۰	تجربی	۱۲۸٫۴۶	۲۲۷٫۸۸	۲۳۶±۱۹	هشت وجهی	طلا

شکل، توزیع اندازه و محیط پیرامون در معادلات (۱) و (۱۳) لحاظ شوند، این معادلات برای ذرات غیرکروی نیز صادق می‌شوند [۳۲]. همچنین نتایج به دست آمده برای نانو ساختارهای نقره این مطلب را تأیید کرده و نشان می‌دهند که  $\beta$  به جنس ذرات نیز بستگی دارد. به نظر می‌رسد که این معادلات در مورد ذرات دارای رئوس تیز همانند هشت وجهی‌ها، صادق نیستند چرا که نقاط تیز طیف خاموشی را

شکست محیط پیرامون ذرات مکعب هشت وجهی نتیجه نهایی را متأثر می‌سازد اما معادلات (۱) و (۱۳) برای ذرات بزرگتر صادق نیستند چرا که قطر معادل آنها بزرگتر از مقداری است که توسط خلبتسو تعیین شده است.

مقدار دقیق محاسبه شده اندازه یال ذرات مکعبی طلای تولیدی توسط لی<sup>۱</sup> و همکارانش نشان می‌دهد که اگر آثار

ضریب شکست محیط پیرامون نانوذرات بستگی داشته باشند تا عمومیت و دقت بیشتری یابند. همچنین متوجه شدیم که معادلات اصلاح شده در مورد ذراتی که دارای رئوسی با زاویه فضایی کمتر از  $\pi/4$  هستند، همانند ذرات هشت وجهی، صادق نیستند چرا که این رئوس تیز موجب انتقال قرمزی اضافی در طیف خاموشی شده که در معادلات اصلاح شده در نظر گرفته نشده است.

این تحقیق با حمایت مرکز تحقیقات فیزیک پلاسما وابسته به دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات - تهران انجام شد. همچنین مؤلفین نهایت تشکر خود را از سرکار خانم عفت زندوکیلی به خاطر بحث‌های سازندشان ابراز می‌نمایند.

تحت تأثیر قرار داده و موجب انتقال قرمز شدیدی در طیف خاموشی شده که اصلاح معادلات (۱) و (۴) نیز به نتایج دقیقی منجر نخواهند شد. بنابراین معادلات (۱۳-۱۵) در مورد ذرات غیرکروی دقیق‌تر هستند زیرا آنها مستقیماً با MFP الکترونها مرتبط هستند که تعیین کننده ویژگی‌های الکتریکی و اپتیکی نانو ساختارها، مستقل از شکل آنها می‌باشند.

ما صحت معادلات تعیین کننده اندازه نانو ساختارهای کروی و غیرکروی طلا و نقره را بر مبنای طیف خاموشی ذرات، بررسی کردیم. متوجه شدیم که اشکال اصلاح شده معادلات می‌توانند به نتایج دقیقتری منجر شوند و البته هم معادلات اصلاح شده و هم معادلات ابتدایی باید به شکل، توزیع اندازه و

17. E A Coronado and G C Schatz, *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 3926.
18. J M Ziman, "Principles of the Theory of Solids", Cambridge University Press, Cambridge (1979).
19. C F Bohren and D R Huffman, "Absorption and Scattering of Light by Small Particles", John Wiley & Sons (1983).
20. N G Khlebtsov and L A Dykman, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **111** (2010) 1.
21. P Debye, *Ann. Phys.* **335** (1909) 57.
22. L B Scaffardi et al., *Nanotechnology* **16** (2005) 158.
23. A V Alekseeva et al., *Appl. Opt.* **44** (2005) 6285.
24. A A Ashkarran et al., *Appl. Phys. A* **96** (2009) 423.
25. A A Ashkarran, *J. Cluster Sci.* **22** (2011) 233.
26. D Seo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** (2008) 763.
27. A A Ashkarran et al., *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **48** (2009) 10601.
28. C Yu et al., *Langmuir* **23** (2007) 9114.
29. A Salabat et al., *J. Mol. Liq.* **118** (2005) 67.
30. J Xu et al., *Adv. Funct. Matter.* **18** (2008) 277.
31. D Seo et al., *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 2469.
32. Y H Lee et al., *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 7997.

1. B Wiley et al., *Chem. Eur. J.* **11** (2005) 454.
2. C Kittel, "Introduction to Solid State Physics", Wiley Eastern Limited (1983).
3. M Rycenga et al., *Chem. Rev.* **111** (2011) 3669.
4. Y Xia et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 1.
5. S Zhang et al., *Nano Lett.* **11** (2011) 1657.
6. K A Willets and R P Van Duyne, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** (2007) 267.
7. A V Alekseeva et al., *Colloid J.* **68** (2006) 661.
8. N G Khlebtsov et al., *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **5475** (2004) 1.
9. N G Khlebtsov et al., *Opt. Spectrosc.* **98** (2005) 77.
10. O L Muskens et al., *Phys. Rev. B* **78** (2008) 205410.
11. U Kreibig and M Vollmer, "Optical Properties of Metal Clusters", Springer-Verlag, Berlin (1995).
12. A Picciotto et al., *Radiat. Eff. Defects Solids* **165** (2010) 706.
13. D Manikandan et al., *Physica B* **325** (2003) 86.
14. A V Hoonacker and P Englebienne, *Curr. Nanosci.* **2** (2006) 359.
15. B N Khlebtsov and N G Khlebtsov, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 11516.
16. N G Khlebtsov, *Anal. Chem.* **80** (2008) 6620.