

بررسی و شبیه‌سازی خواص پلاسمونیک نانوکره‌های فلزی نقره و هسته - پوسته طلا - نقره

سارا محمدی بیلانکوهی*

کارشناسی ارشد، فیزیک، مری، دانشگاه پیام نور

تاریخ پذیرش: 1395/06/08

تاریخ دریافت: 1395/02/26

Study and Investigation of Plasmonic Properties of Silver and Gold-Silver Core-Shell Metallic Nanospheres

S. Mohammadi Bilankohi*

1. MSc, Physics, Lecturer, Payame Noor University

Received: 2016/05/15

Accepted: 2016/08/29

Abstract

Plasmonic properties of metallic nanoparticles depends on how accurate the initial plasmon modes in interaction of the nanoparticle surfaces. Changes in the optical properties of spherical nanoparticles that are associated with symmetry, alters the interaction is plasmonic modes, which in turn leads to the creation of plasmons with new features. We used the Lorentz-Mie-based theory to simulate the optical properties of silver nanoparticles and gold-silver core-shell nanospheres. The results showed that by increasing the shell thickness of silver, plasmon resonance peaks are shifted to shorter wavelengths, while the peak is get higher. Also, increasing the radius of silver nanoparticles for individual waves that plasmonic resonances occurred in them, are moving toward longer wavelengths.

Keywords

Core/Shell Nanoparticles, Mie Theory, Plasmonic.

چکیده

خواص پلاسمونیک نانو ذرات فلزی، وابستگی دقیقی به نحوه برهمکنش بین حالت‌های پلاسمون اولیه مربوط به سطوح نانو ذرات دارد. تغییرات در خواص اپتیکی نانو ذرات کروی شکل که با تقارن همراه است، باعث تغییر در برهمکنش‌های حالت‌های پلاسمونی می‌گردد که این امر به نوبه خود منجر به وجود آمدن پلاسمون‌هایی با ویژگی‌های جدید می‌شود. در این پژوهش، با استفاده از شبیه‌سازی مبتنی بر نظریه لونتز - مای، خواص اپتیکی نانو کره‌های نقره و هسته - پوسته طلا و نقره را مورد مطالعه قرار دادیم. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش ضخامت پوسته نقره، قله‌های تشدید پلاسمونی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جابه‌جا می‌شوند، ضمن آنکه بر ارتفاع قله‌ها نیز افزوده می‌گردد. همچنین با افزایش شعاع نانو ذرات نقره به صورت منفرد، موج‌هایی که در آن‌ها تشدیدهای پلاسمونی رخ می‌دهد، به سمت طول موج‌های بلندتر جابه‌جا می‌شوند.

واژگان کلیدی

نانو ذرات هسته/پوسته، تئوری مای، پلاسمونیک.

* نویسنده مسئول: سارا محمدی بیلانکوهی

*Corresponding Author: sara.mohammadibilankohi@gmail.com

ایمیل نویسنده مسئول:

مقدمه

در سال‌های اخیر، نانو ساختارها به دلیل ویژگی‌های اپتیکی، الکترونی و مغناطیسی منحصر به فرد در زمینه‌های متفاوت علوم، همانند علوم پزشکی، زیست‌شناسی، الکترونیک، فوتونیک، شیمی و دیگر علوم مورد توجه قرار گرفته‌اند. مطالعات اخیر دربارهٔ سرطان با تمرکز در داروسازی و پرتودرمانی بر اساس درمان مشتمل بر فناوری نانو توسعه یافته است [1 و 2]. اندازه‌گیری طیفی با افزایش میدان اعمالی را می‌توان با استفاده از شبیه‌سازی محاسبه کرد، در حالی که قبلاً بدون امکانات تخصصی لیزر امکان‌پذیر نبود [3 و 4]. ذکر این نکته نیز ضروری است که می‌توان با استفاده از نانو ذرات مبادرت به ساخت فراماده¹ نوری ارزان قیمت کرد [5]. هنگامی که نور خارجی به یک سطح فلزی تابانده می‌شود، به‌گونه‌ای که رزونانس اتفاق بیفتد، نوسان الکترون‌های آزاد در سطح فلز در یک فرکانس خاص به عنوان پلاسمون شناخته می‌شود [6-9]. البته تاکنون پژوهش‌های بسیاری روی خواص پلاسمونیک نانو ذرات صورت گرفته است که می‌توان به شبیه‌سازی خواص پلاسمونیک نانو ذرات هسته / پوسته، Ni/TiO_2 ، Pt/SiO_2 ، Ag/SiO_2 اشاره کرد [10-12]. در نانو ذرات، اندازه ذرات، نسبت به محدوده طول موج نور بسیار کوچک است، به همین علت مطالعه میدان الکتریکی، طول موج و فرکانس مناسب می‌تواند در درک مکانیسم‌های پلاسمون‌های سطحی مفید باشد.

برای بررسی خواص اپتیکی مثل پراکندگی و جذب امواج الکترومغناطیسی به وسیله نانو ساختارها، نظریه‌های مختلفی همانند نظریه ریلی، ریلی- گانس و لورنتز- مای ارائه شده است، که نظریه لورنتز - مای برای مطالعه برهمکنش امواج الکترومغناطیسی با نانو ساختارهای کروی است که بر مبنای روش حل روابط ماکسول است. با استفاده از این نظریه می‌توان سطح مقطع‌های پراکندگی، جذب و خاموشی نانو ساختارهای کروی به شکل هسته - پوسته را در اندازه‌های مختلف به دست آورد. در این مقاله با استفاده از روابط به دست آمده از این نظریه به مطالعه خواص

اپتیکی نانو ذرات کروی نقره و همچنین هسته - پوسته طلا - نقره در ضخامت‌های مختلف می‌پردازیم.

روش شبیه‌سازی

در نظریه پراکندگی مای، سطح مقطع جذب، خاموشی و پراکندگی هر ذره بر مبنای شعاع ذره، ضریب شکست و طول موج نور فرودی محاسبه می‌شود. با اعمال شرایط مرزی مناسب می‌توان معادلات ماکسول را با ویژگی‌های یک ذره کروی حل کرد و کمیت‌های مختلفی به نام ضرایب کلاسیک پراکندگی مای به صورت زیر به دست آورد [4]:

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

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

در معادلات (1) و (2)، M نسبت ضریب شکست ذره به ضریب شکست محیط اطراف است. البته در روابط مذکور، ضریب شکست ذره، به دلیل ساختار فلزی این ذرات، مختلط و ضریب شکست محیط اطراف، حقیقی فرض شده‌اند. با استفاده از ضرایب مختلط پراکندگی مای، می‌توان سطح مقطع‌های پراکندگی، جذب و خاموشی را به صورت زیر به دست آورد:

$$C_{\text{sca}} = \frac{2p}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (3)$$

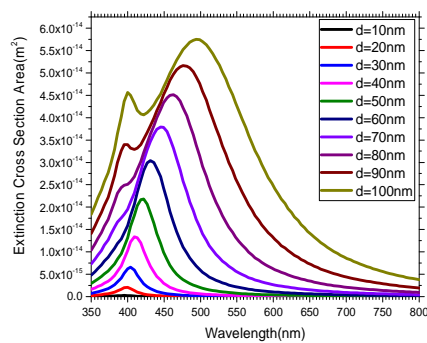
$$C_{\text{ext}} = \frac{2p}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (4)$$

$$C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{sca}} \quad (5)$$

که k بیانگر بردار موج است. روابط فوق به ترتیب بیانگر سطح مقطع‌های پراکندگی، خاموشی و جذب در نانو ذرات کروی هستند که در محیط نرم‌افزاری متلب برای شبیه‌سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

نتایج

همان‌طور که در شکل (1) نشان داده شده است، با افزایش قطر نانو ذرات نقره، از طول موج 400 تا 530 نانومتر، قله طیف خاموشی افزایش قابل توجهی می‌یابد که می‌تواند گزینه خوبی برای کاربردهای پلاسمونیک و ادوات اپتیکی باشد. در جدول (1) برخی ویژگی‌های خاص نقره برحسب طول موج نشان داده شده است.



شکل 1. نمودار تغییرات سطح مقطع خاموشی نسبت به طول موج. قطر نانو ذرات نقره از 10 تا 100 نانومتر در نظر گرفته شده است.

در شکل 2 طیف جذبی نانو ذرات هسته (طلا) و پوسته (نقره) در ضخامت‌های مختلف نشان داده شده است. قله‌های مشاهده شده 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 هسته-پوسته بسیار کوچک‌تر از طول موج فرودی (تقریب ریلی) به وجود می‌آیند. همچنین نفوذ کامل میدان الکتریکی اعمالی در نانو ذرات فلزی و هسته-پوسته 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 نانو ذرات هسته-پوسته طلا-نقره گردیده است.

عامل اصلی پدید آمدن قله‌های پلاسمونی در سطح مقطع‌های بیان شده، تشدید پلاسمون‌های ذره‌ای است؛ این تشدیدها به سبب جفت شدن میدان‌های الکتریکی اعمالی با پلاسمون‌های ذره‌ای در طول موج‌هایی ویژه است. در ناحیه مرئی و در نانو ذرات هسته-پوسته طلا-نقره در مقایسه با طول موج فرودی، سطح مقطع‌های مذکور اغلب دارای تک

جدول 1. برخی خواص اپتیکی نانو ذرات نقره در قطرهای مختلف

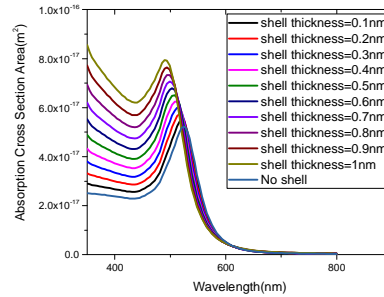
قطر نانو ذره نقره (nm)	قله سطح مقطع پراکندگی (nm ²)	طول موج قله سطح مقطع پراکندگی (nm)	قله سطح مقطع جذب (nm ²)	طول موج قله سطح مقطع جذب (nm)	مولاریته اتمی (mmol/L)	غلظت ذرات (particle/ml)
10	0/158×10 ¹	400	2/6×10 ²	395	0/464	9/103×10 ¹²
20	1/04×10 ²	400	1/99×10 ³	400	0/464	1/138×10 ¹²
30	9/9×10 ²	404	5/58×10 ³	404	0/464	3/372×10 ¹¹
40	3/96×10 ³	409	9/43×10 ³	409	0/464	1/249×10 ¹⁰
50	1/02×10 ⁴	422	1/18×10 ⁴	418	0/464	1/249×10 ¹⁰
60	1/84×10 ⁴	431	1/19×10 ⁴	427	0/464	4/214×10 ¹⁰
70	2/71×10 ⁴	449	1/10×10 ⁴	440	0/464	2/65×10 ¹⁰
80	3/62×10 ⁴	463	1/11×10 ⁴	454	0/464	1/778×10 ¹⁰
90	4/42×10 ⁴	481	1/47×10 ⁴	395	0/464	1/249×10 ¹⁰
100	5/11×10 ⁴	499	1/85×10 ⁴	400	0/464	9/103×10 ⁹

متفاوتی غیر از تشدید پلاسمون‌های ذره‌ای رخ می‌دهد که به تشدیدهای الکترونی موسوم‌اند. این تشدیدها در نانو ساختارهایی از جنس نیمه‌رسانا، نیمه فلز و فلز به علت گذارهای بین نواری، پدید می‌آیند.

نتیجه‌گیری

همچنین با مطالعه نمودار طیف جذبی ارائه شده در شکل 2 مشاهده می‌شود که با افزایش ضخامت پوسته نقره، قله‌های تشدید پلاسمونی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جابه‌جا می‌شوند (جابه‌جایی آبی)، ضمن آنکه بر ارتفاع قله‌ها نیز افزوده می‌گردد. همچنین با افزایش شعاع نانوذرات نقره، موج‌هایی که در آن‌ها تشدیدهای پلاسمونی رخ می‌دهد، به سمت طول موج‌های بلندتر (جابه‌جایی قرمز) جابه‌جا می‌شوند. همچنین در مقایسه با سایر کارهای پژوهشی انجام یافته، می‌توان نتیجه گرفت که ترکیب نانو ذرات طلا و نقره دارای قله‌های جذب بالاتری در محدوده طول موج‌های 400 تا 600 نانومتر است.

قله‌اند که به معنای وجود پلاسمون‌های ذره‌ای دو قطبی است. تک به عبارتی، جابه‌جایی همگن ابر الکترونی نسبت به زمینه با بار مثبت است.



شکل 2. طیف جذبی نانو کره‌های هسته (طلا) و پوسته (نقره) در ضخامت‌های مختلف پوسته. قطر نانوذره طلا برابر 10 نانومتر است

بحث

با افزایش شعاع نانوذرات کروی مورد نظر، به تعداد قله‌ها افزوده می‌شود که افزایش تعداد قله‌ها، نشان‌دهنده وجود پلاسمون‌های ذره‌ای چند قطبی است. در طول موج‌های بسیار کوچک (در نواحی فرابنفش نزدیک) تشدیدهای

منابع

- [1] H. Ghaforyan; M. Ebrahimzadeh; T. Ghafary; H. Rezazadeh and Z. Sokout Jahromi; Microwave Absorbing Properties of Ni Nanowires Grown in Nanoporous Anodic Alumina Templates, Chinese Journal of Physics. 52(1) (2014): 233-238.
- [2] NA. Shipway, K. Eugeni, W. Itamar. Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications, Chem-PhysChem. 1(1) (2000):18-52.
- [3] K. Saha, SA. Sarit, K. Chaekyu, L. Xiaoning, MR. Vincent. Gold nanoparticles in chemical and biological sensing, Chemical Reviews. 112 (5) (2012): 2739-2779.
- [4] S. Shingubara, O. Okino, H. Sakaue and T. Takahagi. Ordered two - dimensional nanowire array formation using self - organized nanoholes of anodically oxidized aluminum. Jpn. J. Appl. Phys. 36, (1997). 7791.
- [5] S. Soni, H. Tyagi, RA. Taylor, A. Kumar. Investigation on nanoparticle distribution for thermal ablation of a tumour subjected to nanoparticle assisted thermal therapy. Journal of Thermal Biology. 43 (1) (2014): 70-80.
- [6] LAH. Fleming, G. Tang, SA. Zolotovskaya, A. Abdolvand. Controlled modification of optical and structural properties of glass with embedded aluminum nanoparticles by nanosecond pulsed laser irradiation. Optical Materials Express. 4(5) (2014):969-975.
- [7] PJ. Rivero, J. Goicoechea, A. Urrutia, IR. Matias, FJ. Arregui. Multicolor Layer-by-Layer films using weak polyelectrolyte assisted synthesis of aluminum nanoparticles. Nanoscale research letters. 8(1) (2013): 1-10.
- [8] H. Yan, L. He, W. Zhao, J. Li, Y. Xiao, R. Yang, W. Tan. Poly β -Cyclodextrin/TPdye Nanomicelle-based Two-Photon Nanoprobe for Caspase-3 Activation Imaging in Live

- Cells and Tissues, Analytical chemistry. 86(22) (2014): 11440-11450.
- [9] G. Mie, Contributions to the optics of turbid media, especially colloidal metal solutions. *Annalen der Physik* (Weinheim, Germany). (1908); 25: 377-445.
- [10] H. Ghaforyan, M. Ebrahimzadeh, and S.M. Bilankohi. Simulation of Optical Characteristics of Nickel and Nickel /Titanium Dioxide Core/Shell Nanoparticles *World Applied Programming*. 5(7) (2015): 109-112.
- [11] SM. Bilankohi, The Simulation of the Optical Characteristics of Platinum and Platinum/Silica Nanoparticles. *Oriental Journal of Chemistry*. 31(1) (2015): 293-297.
- [12] SM. Bilankohi. Optical Scattering and Absorption Characteristics of Silver and Silica/Silver Core/shell Nanoparticles. *Oriental Journal of Chemistry*, 31(4) (2015): 2259-2263.