

بررسی خواص اپتیکی نانو ذرات نوبل فلزات

درس سمینار عمومی - پژوهشگاه دانشهای بنیادی

پژوهشگر: آذین ضیاشهابی
دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز

پاییز ۱۳۹۱

عناوین

❖ قله تشدید پلاسمون سطحی (SPR)

❖ کاربردهای SPR

❖ روش‌های بررسی جذب اپتیکی در فلزات

❖ نانو خوشه‌های نوبل فلزات

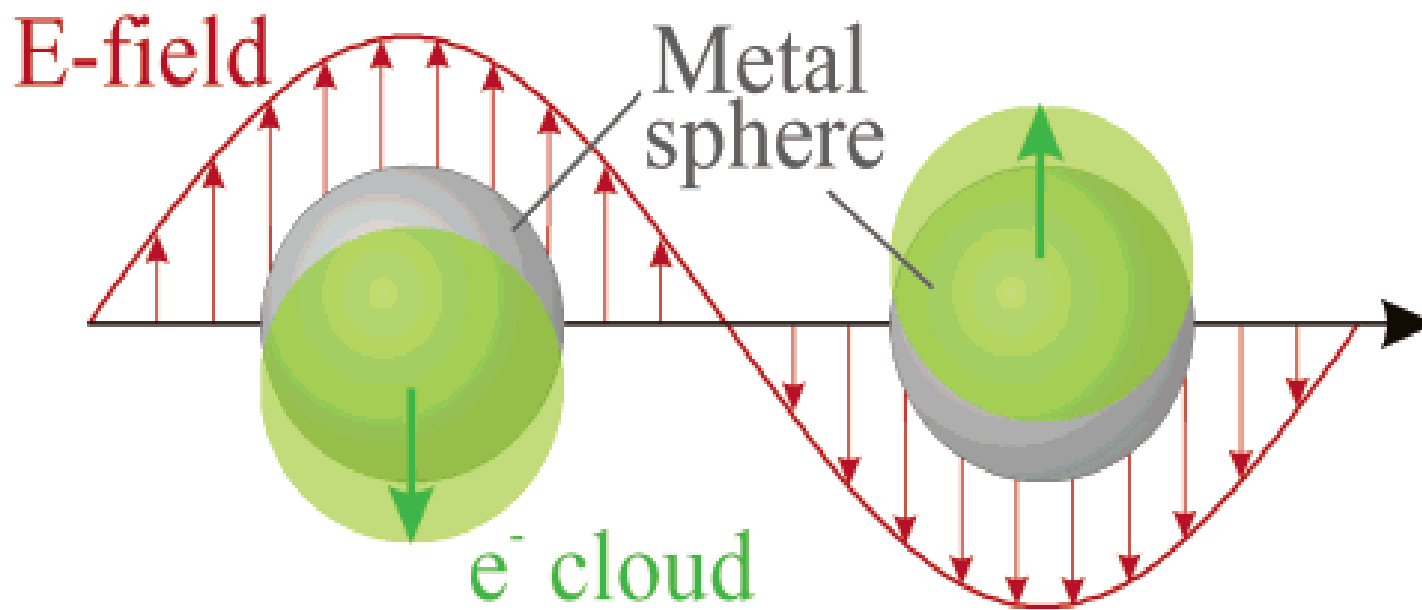
❖ بررسی خواص الکترونی و پایداری ساختاری نانو خوشه‌ها

❖ خلاصه و جمع بندی

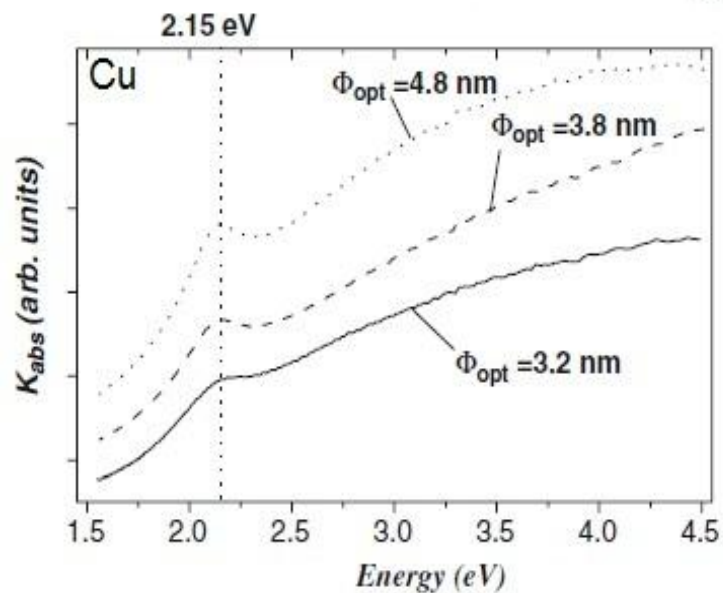
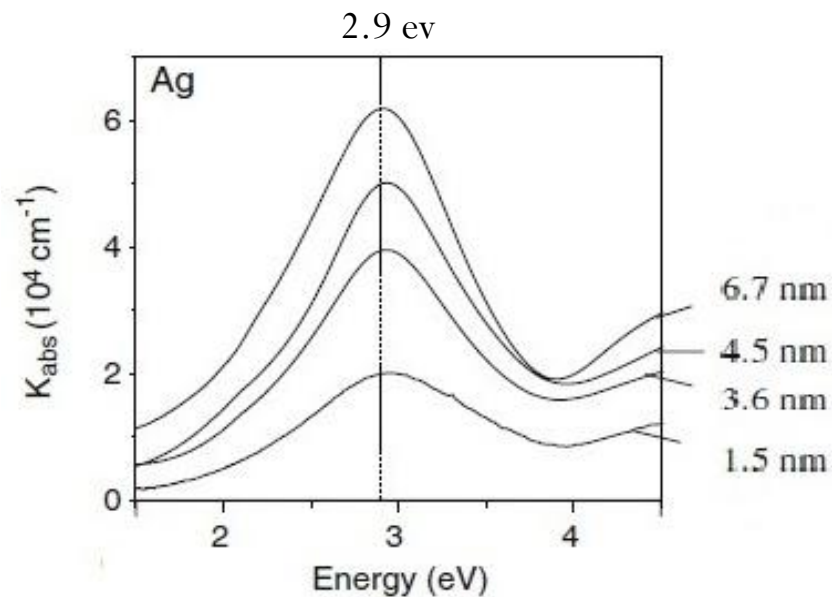
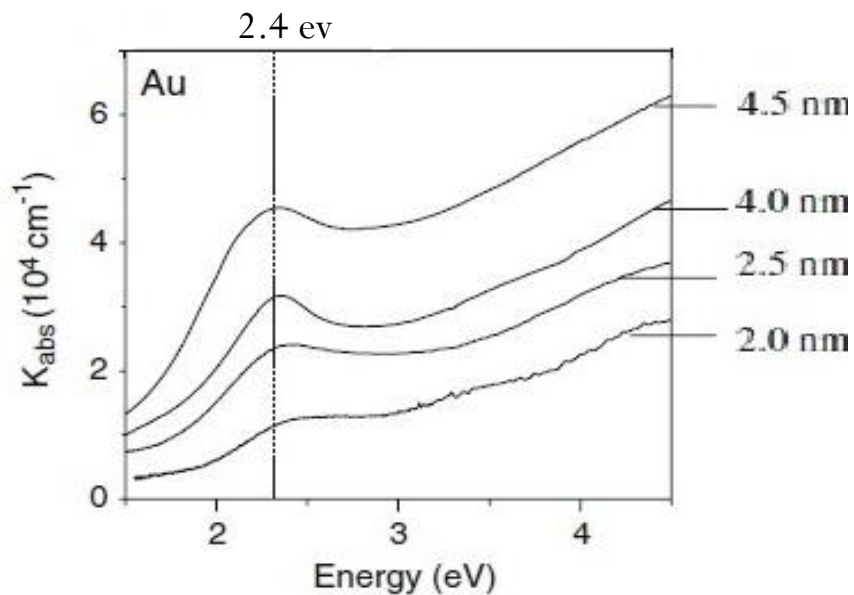
قله تشدید پلاسمون سطحی (SPR)

تعریف تشدید پلاسمون سطحی

نوسانات هم‌دوس الکترون‌های رسانش نسبت به هسته‌ها:



چند نمونه طیف جذبی نانو فلزات نوبل :



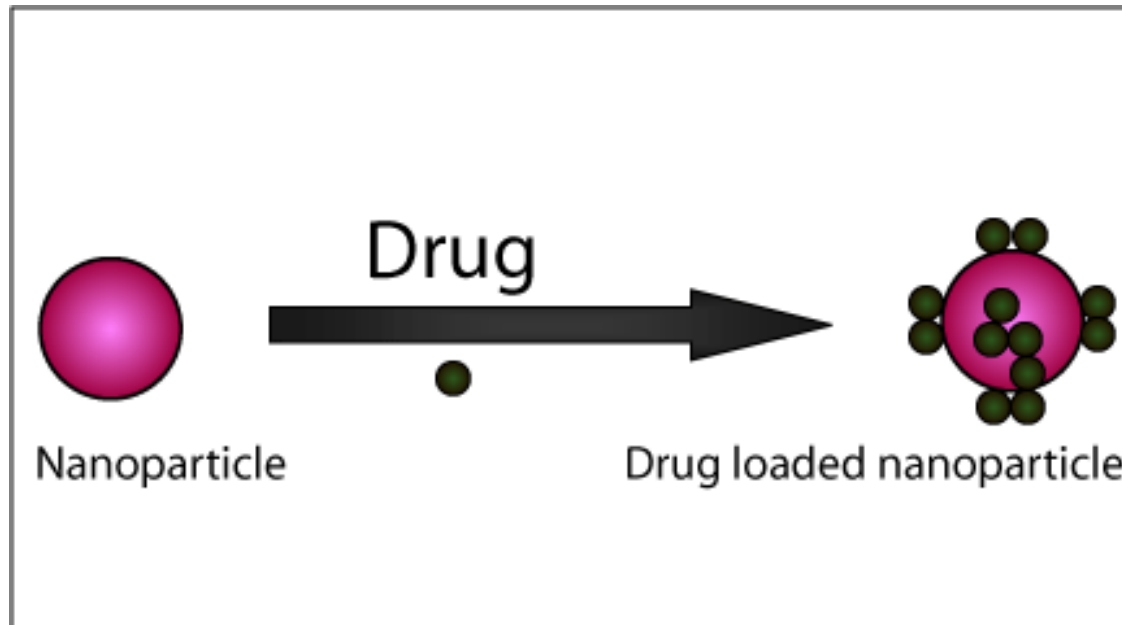
کاربردهای SPR

- حسگرهای زیستی (bio-sensors)
- تصویر برداری سه بعدی (SPR-imaging)

حسگرهای زیستی

حسگرهای زیستی هم در تشخیص و هم در درمان بیماری ها نقش مهمی دارند

انتقال دارو بوسیله نانو ذره طلا:

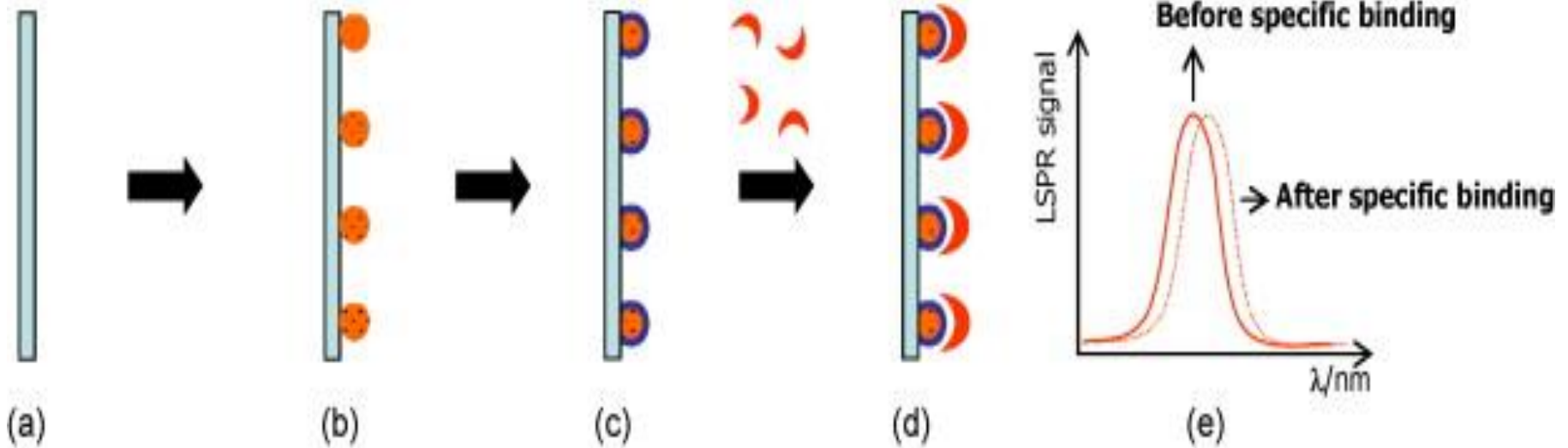


دلایل استفاده از نوبل فلزات در حسگرهای زیستی

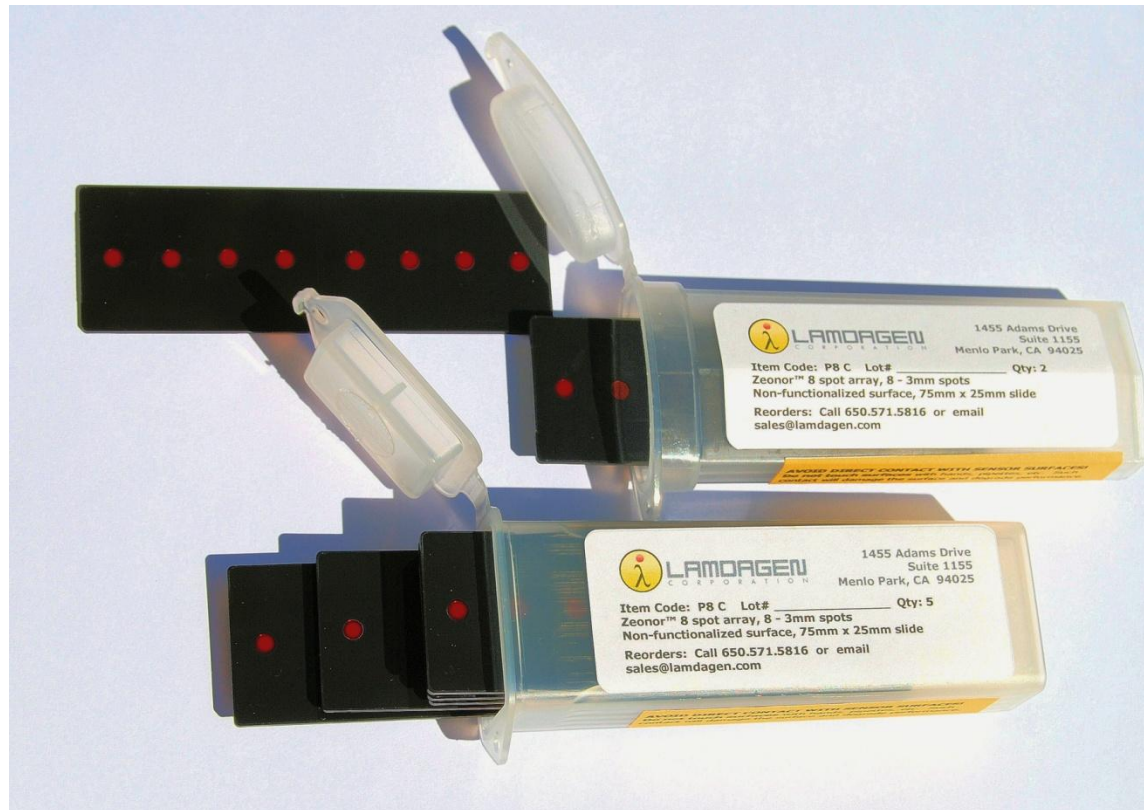
- از تشدید پلاسمون سطحی آنها در این حسگرها استفاده می شود
- ساخت ساده در اندازه وسیعی از اندازه‌ها و شکل‌ها
- پایداری شیمیایی زیاد (مخصوصاً طلا)

یک حسگر زیستی از چه چیزهایی تشکیل شده است؟

- یک فیلم فلزی
- مبدل
- شناساگر



نمونه ای از حسگرهای زیستی که بر اساس SPR کار می کند:



تصویر برداری سه بعدی (SPRI)

- اولین بار ساتوشی کاواتا و همکارانش از موسسه تحقیقاتی RIKEN در ژاپن از این تکنیک تصویر برداری استفاده کردند.
- در این تکنیک تصویر برداری از حساسیت زیاد SPR نسبت به محیط اطراف استفاده می‌کنند.
- از SPRI برای شناسایی یک مولکول خاص در یک ماده ترکیبی استفاده می‌کنند.

روش‌های بررسی جذب اپتیکی در فلزات

- روش کلاسیک (Mie Theory)

- روش‌های کوانتومی (DFT-TDDFT)

Mie Theory

سطح مقطع جذب که از حل معادلات ماکسول برای محیط همسانگرد بدست می‌آید :

$$R/\lambda \ll 1 \quad \longrightarrow \quad \sigma(\omega) = 9\epsilon_m^{3/2} V_o \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2^2(\omega)}$$

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad \text{مدل الکترون آزاد درود :}$$

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}$$

$$\gamma(R) = \gamma_0 + \frac{Av_F}{R}$$

(۱) تصحیح پراکندگی سطحی

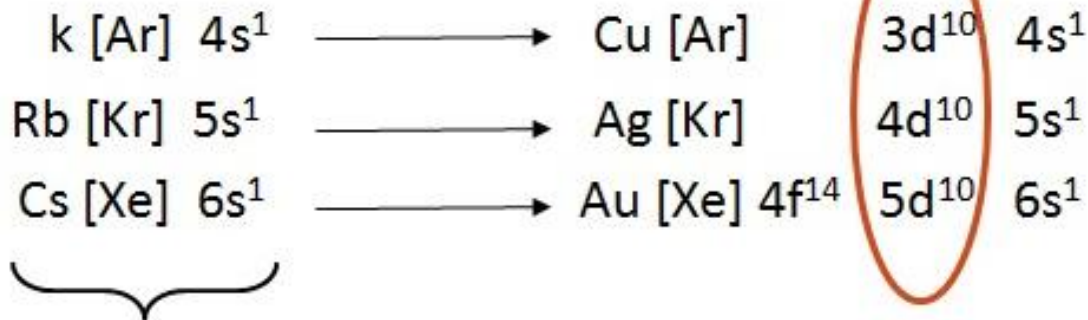
$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{ne^2/\epsilon_0 m_{\text{eff}}}{\omega^2 + i\gamma\omega} + \chi^{\text{inter}}$$

(۲) اثر گذار بین نواری

گذارهای بین‌نواری

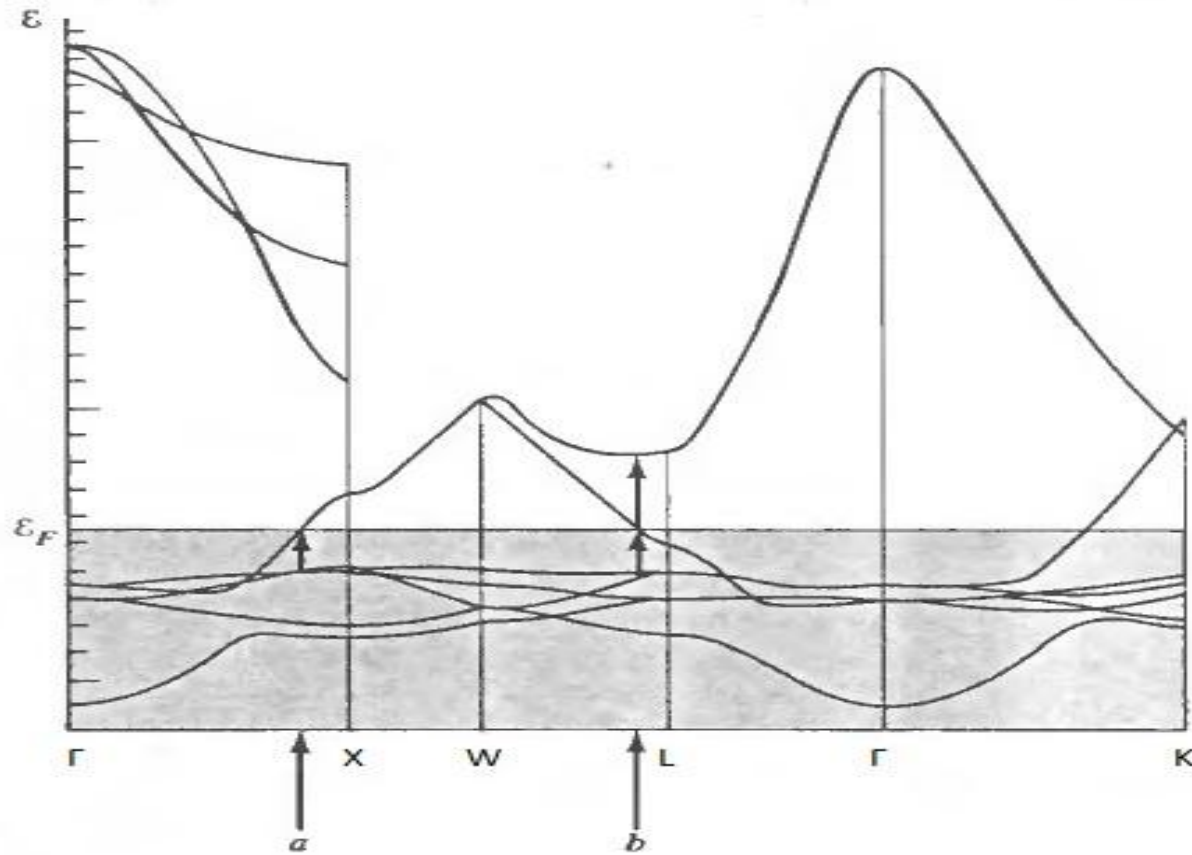
در نوبل فلزات وجود اربیتال‌های d و گذارهای بین‌نواری خواص اپتیکی منحصر به فردی را به وجود می‌آورد

گذارهای بین‌نواری



مدل الکترون آزاد درود

ساختار نواری مس:



گذار
بین‌نواری

اثر پراکندگی
سطحی

هنوز هم Mie Theory نسخه خوبی برای بررسی جذب اپتیکی است

روش‌های کوانتومی

یکی از روش‌های کوانتومی بررسی جذب اپتیکی در فلزات استفاده از نظریه تابعی چگالی (DFT) است.

$$E_0(\mathbf{R}) = \min_{\psi(\mathbf{r},\mathbf{m})} \frac{\langle \psi(\mathbf{r},\mathbf{m}) | H(\mathbf{r}, \mathbf{R}) | \psi(\mathbf{r},\mathbf{m}) \rangle}{\underbrace{\langle \psi(\mathbf{r},\mathbf{m}) | \psi(\mathbf{r},\mathbf{m}) \rangle}}$$

تابع موج حالت پایه سیستم بس - ذره‌ای

$$E[n_0(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r})n_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[n_0(\mathbf{r})]$$

انرژی حالت پایه شامل تمام برهم کنش‌های الکترونی است :

$$E_{el}[n] = T[n] + V_{e-e}[n] + V_{e-n}[n]$$

تمام برهم کنش‌های غیر کلاسیکی الکترون‌ها را جدا می‌کنیم :

$$E_{el}[n] = T_s[n] + V_{e-e}^{class}[n] + E_{xc}[n] + V_V[n]$$

انرژی جنبشی سیستم
بدون برهم کنش

انرژی تبادلی-هم بستگی

$$T_s[n] = \sum_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \phi_i \right\rangle$$

تقریب‌هایی که برای محاسبه انرژی تبادلی-همبستگی به کار می‌رود:

• تقریب چگالی موضعی (LDA)

سیستم به صورت گاز الکترونی همگن با چگالی $n(r)$ در نظر گرفته می‌شود:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \underbrace{\varepsilon_{xc}(n)}_{\text{چگالی انرژی تبادلی-همبستگی}} dr$$

چگالی انرژی تبادلی-همبستگی

• Gradient Approximation (GA)

$$E_{xc}^{GA}[n] = E_{xc}^{LDA} + \delta E_{xc}[n(r), |\nabla_r n(r)|]$$

← **Meta-GGA** • لاپلاسیان چگالی نیز در نظر گرفته می‌شود

• استفاده از تابعی های هیبرید

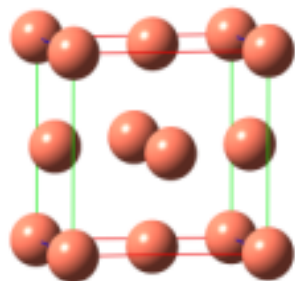
در تابعی های هیبرید ترکیب خطی تابعی هایی که قبلاً معرفی شد در نظر گرفته می شود:

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LDA} + a_0(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA})$$

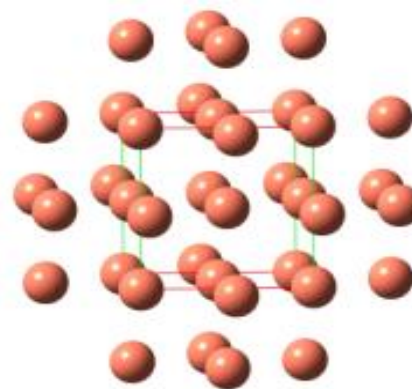
ضرایب وزنی

به احتمال زیاد تابعی B3LYP بهترین تخمین از انرژی تبادل-همبستگی است و با نتایج تجربی هم توافق خوبی داشته است

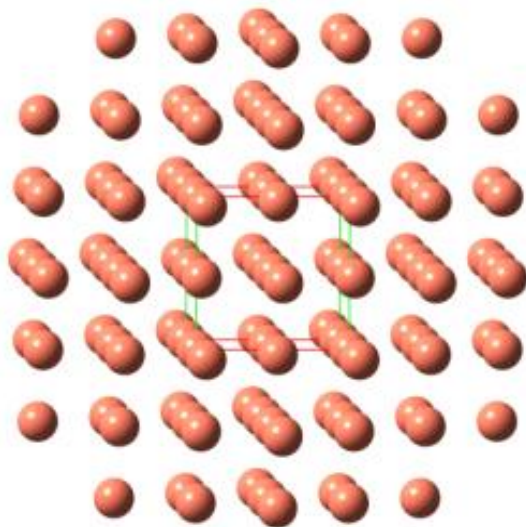
نانو خوشه‌های نوبل فلزات



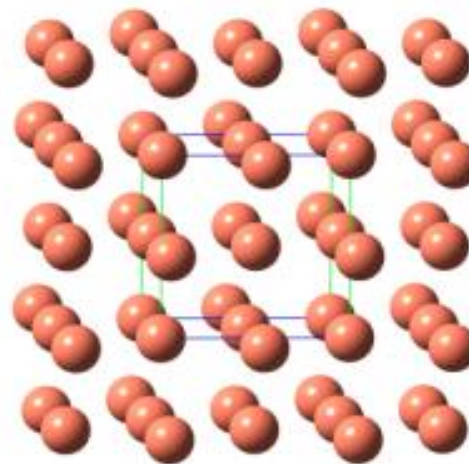
$\text{Cu}_{14} = 0.6 \text{ nm}$



$\text{Cu}_{38} = 0.8 \text{ nm}$



$\text{Cu}_{116} = 1.3 \text{ nm}$



$\text{Cu}_{62} = 1.1 \text{ nm}$

اهمیت بررسی خواص الکترونی با استفاده از روش **ab-initio DFT**:

- خواص اپتیکی نانو ذرات نوبل فلزات تحت تأثیر ساختار الکترونی آنهاست
- با کوچک شدن اندازه ذرات، بستگی خواص اپتیکی به اندازه پیچیده تر می شود
- استفاده از این روش برای اندازه‌های کمتر از ۱۰ nm بهتر است

محدودیت‌های استفاده از روش‌های کوانتومی:

- محدودیت های رایانه‌ای
- معمولاً این روش‌ها برای خوشه‌های کوچک (چند ده اتمی) به کار می رود

بررسی خواص الکترونی و پایداری ساختاری نانو خوشه‌ها

- انرژی تشکیل خوشه‌ها

- گاف انرژی

- گذار بین‌نواری

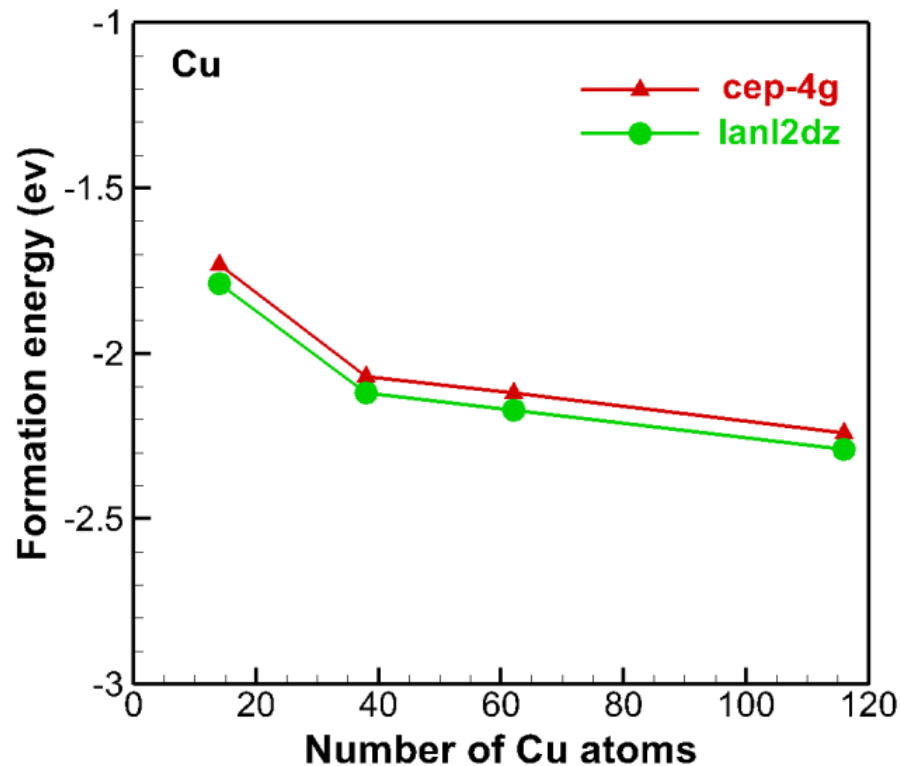
- چگالی بار سطحی

محاسبه انرژی تشکیل و مقایسه پایداری خوشه‌ها

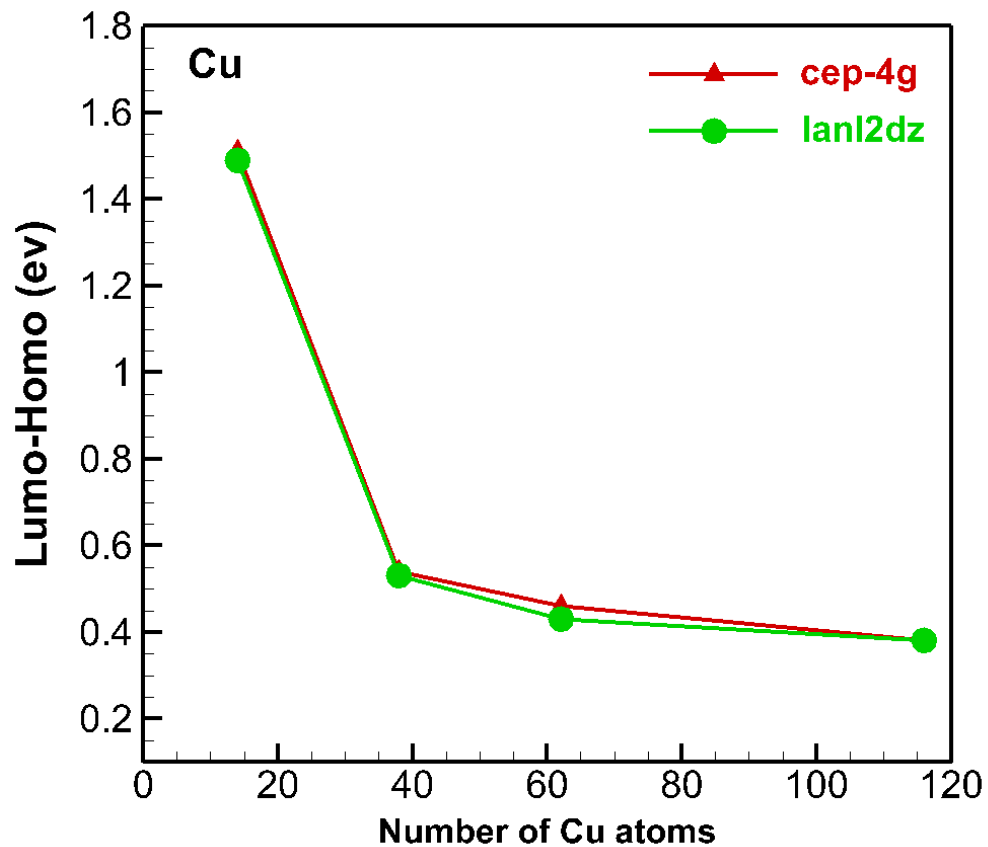
انرژی تشکیل به ازای واحد اتم برای یک خوشه‌ی فلزی:

$$E_f(\text{Cu}_N) = \frac{E_{\text{tot}}(\text{Cu}_N) - NE_{\text{tot}}(\text{Cu})}{N}$$

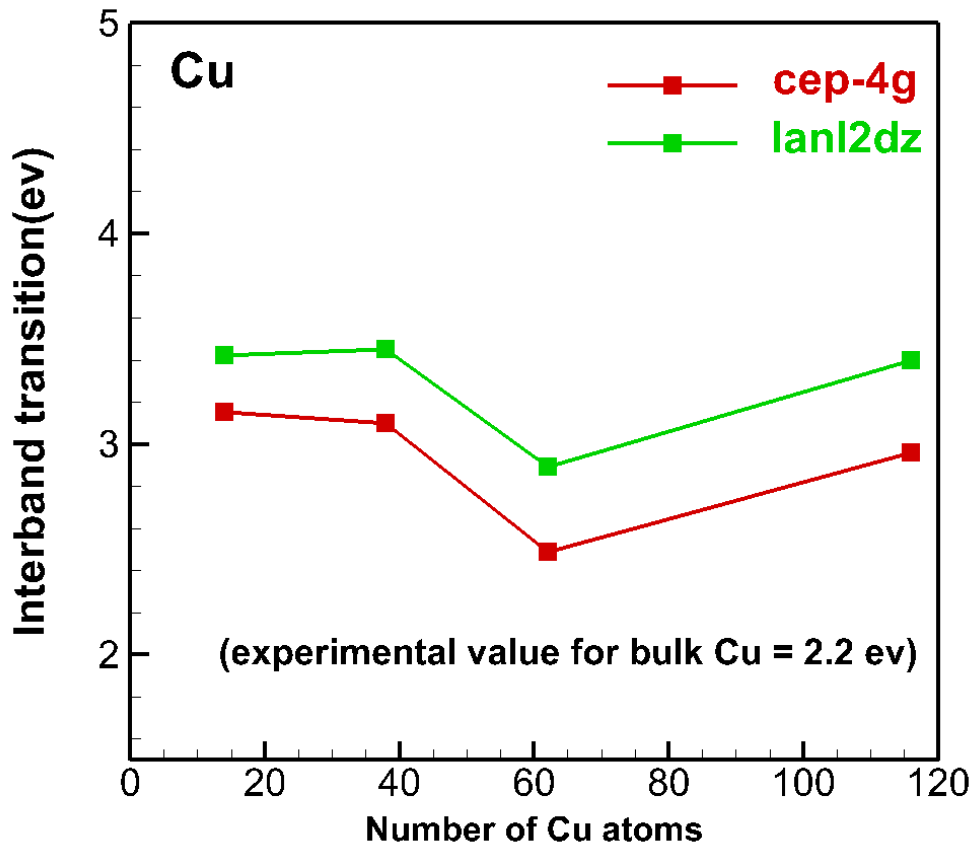
تغییرات انرژی تشکیل بر حسب اندازه خوشه‌ها:



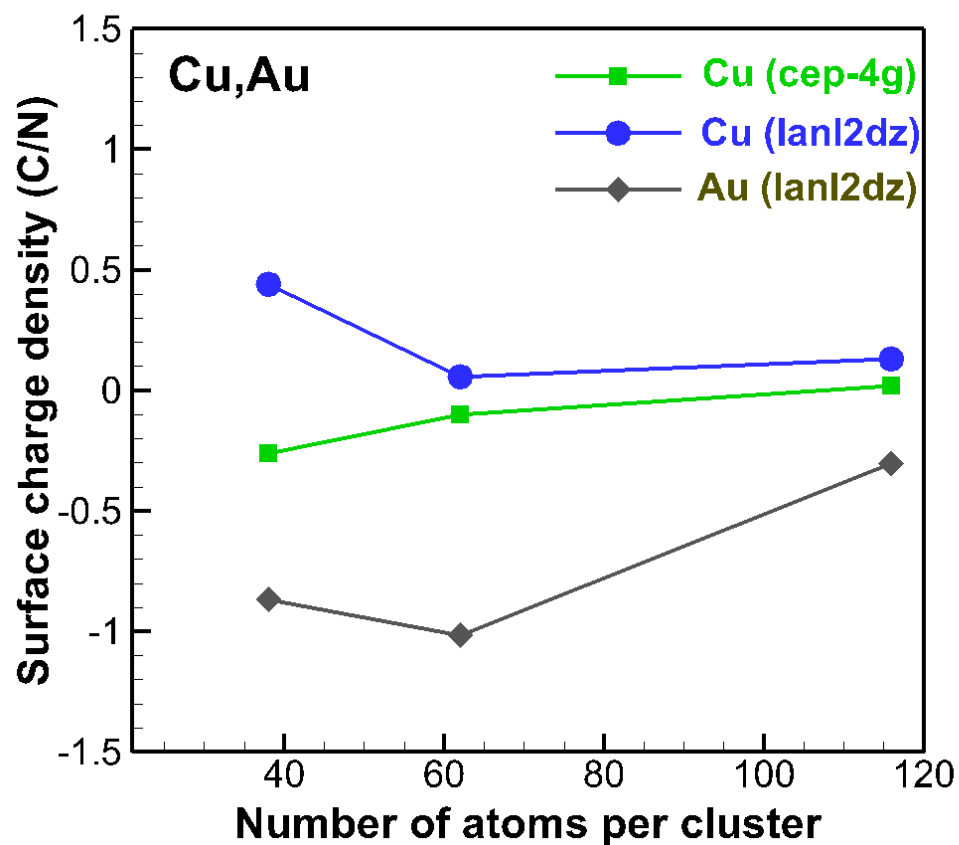
بررسی تغییرات گاف انرژی بر حسب اندازه خوشه‌ها



بررسی تغییرات انرژی گذار بین نواری بر حسب اندازه خوشه‌ها



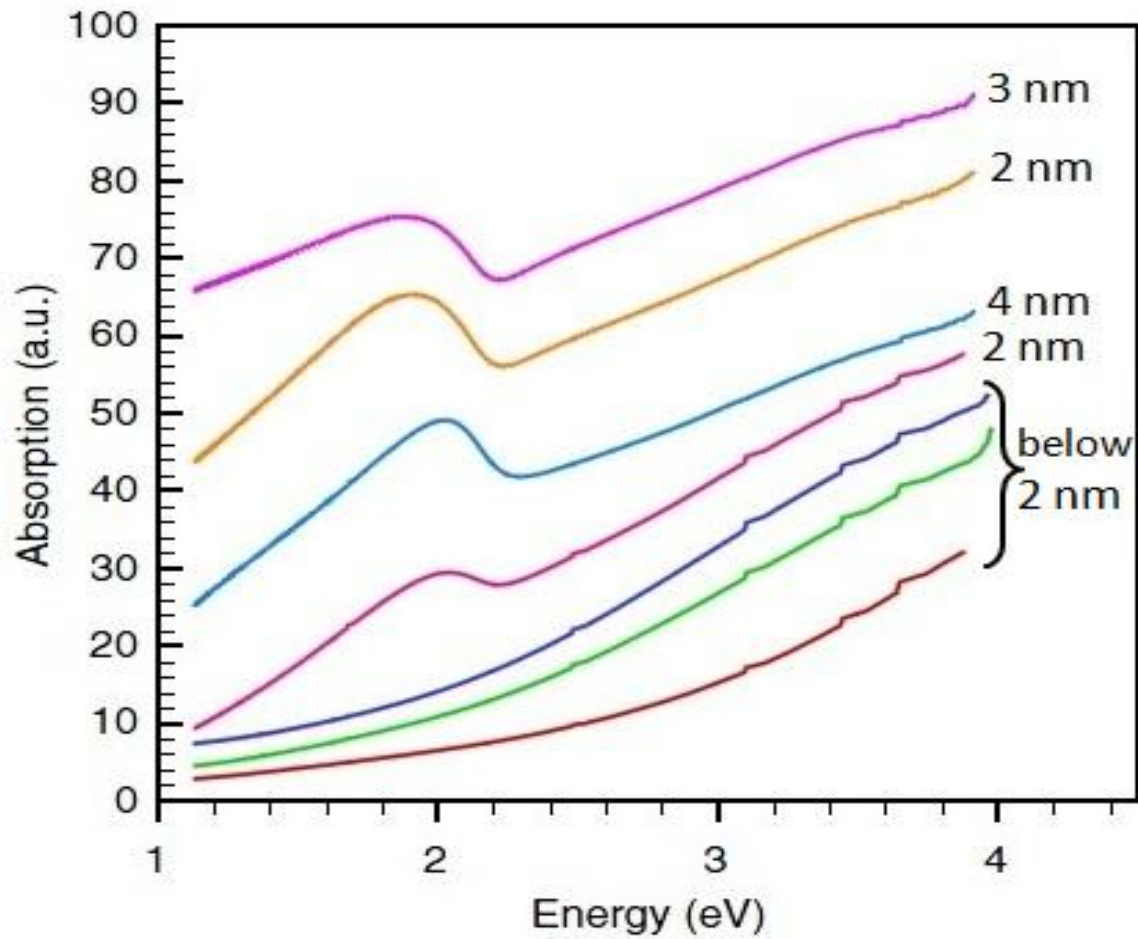
بررسی تغییرات چگالی سطحی بار بر حسب اندازه خوشه‌ها



Theor. Chem. Acc, 116, 514-23, 2006

Phys. Rev. B. 70 (2004) 165409

نمونه طیف جذبی مس



خلاصه و جمع بندی

- SPR که در طیف جذبی نانو ذرات دیده می شود مهمترین خاصیت اپتیکی نوبل فلزات است.
- SPR کاربردهای زیادی در پزشکی، حسگرهای زیستی، نانو فوتونیک و ... دارد.
- روش های مختلفی برای بررسی طیف جذبی نوبل فلزات وجود دارد.
- مهمترین خواص ساختاری مس که می تواند روی SPR آن تأثیر داشته باشد بررسی کردیم.

با تشکر از توجه شما