



دانشگاه سبزگان

پایان نامه دوره دکتری

عنوان :

محدودسازی اپتیکی در نانو ذرات کلوئیدی

حمید نجاری

توسط :



دکتر فرشته حاج اسماعیل بیگی

استاد راهنما :



دانشگاه سبزگان

دکتر محمد محمودی

استاد مشاور:

1389

فهرست مطالب

1 مقدمه

فصل اول: شکل گیری نانو ذرات و نظریه می

1-1 نانو ذرات فلزی.....5

2-1 نظریه می در مورد پراکندگی نور.....8

3-1 فرضیات نظریه می.....11

4-1 پاسخ شبه ایستای نانو ذره فلز کروی به میدان الکتریکی.....12

5-1 حل الکترو دینامیکی کره فلزی.....14

6-1 اندازه گیری تجربی جذب، پراکندگی و خاموشی.....17

1-6-1 اثر بازتابش نور.....18

2-6-1 روش های جذبی.....19

3-6-1 اندازه گیری عبور و جذب.....22

4-6-1 اثبات قانون بیر.....25

7-1 خواص طلا و نقره در ناحیه مرئی و فرا بنفش.....28

1-7-1 مدل الکترون های آزاد درود.....29

2-7-1 گذار های میان باندهای.....33

3-7-1 اثر اندازه.....35

4-7-1 تاثیر حلال ها بر ضریب شکست محیط.....40

5-7-1 پایدار کننده ها.....41

6-7-1 تخمین میانگین قطر نانوذرات از طیف جذبی.....44

7-7-1 کاهش اندازه نانوذرات در اثر پرتو دهی.....45

فصل دوم: بررسی آثار غیر خطی با روش Z

1-2 مقدمه.....49

- 2-2 تئوری روبش Z 51.....
- 2-2-1 رهیافت عدسی نازک..... 53.....
- 2-2-2 روش تجزیه گاوسی..... 57.....
- 3-2 اهمیت وجود یا عدم وجود روزنه در اندازه گیری روبش Z 59
- 4-2 بحث در مورد مقادیر مختلف اختلاف فاز غیرخطی 59
- 5-2 اثر جذب خطی - اندازه گیری های روزنه باز 60
- 6-2 جذب دو فوتونی 61

فصل سوم : محدود سازی اپتیکی

- 1-3 منشاء محدود سازی اپتیکی..... 65.....
- 2-3 جذب اشباعی معکوس..... 66.....
- 3-3 جذب دو فوتونی..... 67.....
- 4-3 مشخصات و پارامترهای مرتبط با محدودسازی 68
- 1-4-3 آستانه محدود سازی..... 68
- 2-4-3 آستانه تخریب..... 69.....
- 5-3 نظریه SPM 69.....

فصل چهارم: تولید نانو کلونیدهای فلزی و بررسی خواص اپتیکی آنها

- 1-4 چیدمان آزمایشگاهی 76.....
- 1-1-4 کندوسوز لیزری 76.....
- 2-1-4 چیدمان روبش و محدودسازی 77.....
- 3-1-4 ابعاد سلول ها 78

- 79..... 4-2 تهیه کلوئیدها.....
- 79..... 4-2-1 انتخاب محلول.....
- 79..... 4-2-2 اثربخشی حرارتی.....
- 80..... 4-2-3 آزمایش تجربی.....
- 81..... 4-2-4 تهیه نانو کلوئیدهای نقره و طلا.....
- 82..... 4-3 تعیین جذب خطی نمونه ها.....
- 83..... 4-4 آزمایش های روبش Z.....
- 83..... 4-4-1 تعیین جذب غیر خطی.....
- 84..... 4-4-2 تعیین ضریب شکست غیر خطی.....
- 85..... 4-3-3 نتیجه گیری.....
- 86..... 4-5 آزمایش های SPM و محدودسازی.....
- 87..... 4-5-1 نمونه های ناهمسان.....
- 88..... 4-5-2 نمونه های همسان.....
- 88..... 4-5-3 محدودسازی.....
- 89..... 4-5-4 نتیجه گیری.....
- 90..... 4-6 بررسی تغییر مکان قله تشدید و تغییر ثابت دی الکتریک در اثر پرتو دهی.....
- 95..... 4-6-1 نظریه می.....
- 97..... 4-6-2 نتیجه گیری.....

فصل پنجم : نتایج و پیشنهاد ها

98..... 1-5 نتایج

99..... 2-5 پیشنهادها

مراجع

101..... الف) مراجع مربوط به مقدمه

101..... ب) خروجی های پایان نامه

102..... ج) مراجع مربوط به متن

چکیده

پس از ظهور اولین لیزر یاقوت تلاش های زیادی برای گسترش وسایل حفاظت از آشکارسازها انجام شد بسیاری از وسایل بر مبنای پدیده های خطی و غیر خطی اپتیکی ساخته شد. محدود سازی اپتیکی مبحث مهمی در اپتیک غیرخطی است. محدود سازهای اپتیکی موادی هستند که جذب غیرخطی قوی از خود بروز می دهند و از طرف دیگر ضریب شکست غیرخطی آنها منفی است. آستانه تخریب بالا و آستانه محدود سازی پایین از ویژگی های یک محدود ساز خوب است. در این پایان نامه هدف مطالعه رفتار غیر خطی و محدود سازی نانو کلوئیدهای طلا و نقره است که با روش کندوسوز لیزری تهیه می شوند.

نانو کلوئید های طلا و نقره در چند محلول پایه تهیه و مشخصه یابی شده اند. ضریب اثر بخشی حرارتی محلول پایه تعیین شده است. از تکنیک های روبش Z و مدولاسیون فضایی فاز SPM برای محاسبه ضریب شکست مرتبه دوم استفاده شده است. داده های به دست آمده از این دو روش توافق خوبی دارند. سپس پاسخ غیر خطی و محدود سازی نانو کلوئید ها در تابش پیوسته ی 532 nm در محیط های میزبان مورد مطالعه قرار گرفته اند. نتایج آزمایش نشان می دهند که محدود سازی نانو کلوئید طلا در محیط الکلی بهتر از محیط آبی انجام می شود و پاسخ نمونه ی نقره در محیط آبی کمتر از نمونه ی طلا در همان محیط است. آستانه محدود سازی برای نانو کلوئید های طلا و نقره در محلول پایه آبی بدست آمده اند.

از طرف دیگر پرتو دهی نانو کلوئید های فلزی با لیزر تپی 532 نانومتر مورد مطالعه قرار گرفته است. کلوئید های فلزی طلا و نقره که با کندوسوز لیزری و با کسر حجمی یکسان تهیه شده اند طی فرایند پرتو دهی تغییر رنگ داده و محل تشدید قله پلاسmoni آنها به ترتیب 1 و 4 نانومتر جابجایی آبی داشته است. همچنین کنتراست نانو کلوئیدهای طلا 7% کاهش و از آن نقره 1% افزایش داشته است. جذب فونونی بالا توزیع اندازه را در نانو کلوئید طلا افزایش داده است. با استفاده از نظریه می تغییر ثابت دی الکتریک نانو کلوئید نقره به دست آمده است. همچنین نشان داده شده است که فرایند منجر به تکه سازی و تغییر اندازه نانو ذرات در اثر پرتو دهی در این دو نمونه متفاوت بوده است. فرایند حاکم در جذب انرژی در نمونه طلا بیشتر منشا فونونی و در نمونه نقره بیشتر منشا الکترونی داشته است.

مقدمه

تاریخچه نانو کلوئیدهای فلزی

نانوساختارها در سال های اخیر توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. خواص الکترونی و اپتیکی این نانوساختارها به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است [1,2]. در این میان نانوذرات فلزی دارای خواص منحصر به فردی هستند [3]. محلول های کلوئیدی این نانوذرات به ویژه نانو کلوئیدهای طلا و نقره در ابعاد 1 تا 100 نانومتر ویژگی های خطی و غیرخطی خاصی را بروز می دهند. علاقه مندی به نانوذرات طلا به دوران باستان باز می گردد اما در قرن هفدهم بود که کلاوسیوس و کنوکل تولید تجاری شیشه های رنگی را شروع کردند [4]. در سال 1857 فارادی مقاله معروف خود را در مطالعه کلوئیدهای آبکی ذرات طلا منتشر کرد [5]. تحقیقات فارادی اساس علم جدید کلوئیدها را تشکیل می دهد. در سال 1908 «می» و «دبای» اولین تئوری کمی برای توصیف برهم کنش نانوذرات فلزی با میدان الکترومغناطیسی را پایه گذاری کردند [6,7]. توصیف تئوری جذب و پراکندگی نور توسط ذرات کروی با حل معادله ماکسول بدست آمد. رنگ نانو کلوئیدها که از جذب قوی در طول موج های مرئی ناشی می شوند و باند پلاسمونی نامیده می شوند به نوسانات جمعی الکترونیهای رسانش نسبت داده می شوند. تئوری «می» براساس جذب نور توسط نانوذرات فلزی و نوسانات همدموس الکترونیهای رسانش در سطح این نانوذرات بنا شده است. این تشدیدها که پلاسمونهای سطحی نامیده می شوند در مواد توده ای مشاهده نمی شوند.

در سال 1915 «گنز» نظریه می را برای ذرات غیرکروی توسعه داد [8]. نتیجه کارهای او این بود که ذرات غیرکروی دارای دو بسامد تشدیدی در طیف جذبی هستند. در سال 1951 «ترکویچ» مقاله مهمی در مورد تهیه نانوذرات طلا با توزیع اندازه باریک با روش کاهش شیمیایی ارائه کرد [9]. اگرچه روش ترکویچ، شامل کاهش سیتراتی نمک طلا، بسیار موفق بود ولی در تهیه نانوذرات نقره با شکل و اندازه دلخواه ناموفق بود. کشف پدیده پراکندگی رامان با توسعه سطحی بینش عمیقی در اپتیک نانوذرات ایجاد کرد [10]. طی دو دهه اخیر مطالعات انجام شده در این زمینه منجر به چاپ مقالات متعددی شده است که موضوعاتی از قبیل مشخصه یابی و سنتز نانوذرات، خواص اپتیکی خطی و غیرخطی، محدودسازی اپتیکی، فوتونیک و غیره را دربر می گیرد. [11]

تاریخچه محدود سازی اپتیکی

پس از گسترش و توسعه ی تکنولوژی لیزر های پرتوان ، مطالعه و تحقیق روی مواد و وسایلی که برای حفاظت از حس گر های لیزری و چشم انسان در برابر باریکه های شدید نوری به کار می روند توجه زیادی را به خود جلب کرده است. محدود سازی اپتیکی که آن را به اختصار با OL نمایش می دهیم اشاره به کاهش عبور دهی اپتیکی یک ماده غیر خطی با افزایش شدت نور لیزر دارد. گستره ی وسیعی از مواد غیر خطی شناخته شده اند که در OL کار برد دارند. اخیرا نانو مواد به عنوان گروه جدیدی از محدود کننده های اپتیکی که دارای پاسخ قوی در حد پالس های لیزری نانو و پیکو ثانیه هستند مطرح شده اند . سون و همکارانش [12] نشان داده اند که نانوذرات نقره در سوسپانسیون های پایدار ، محدود ساز های خوبی برای پالس های لیزری نانو ثانیه در 532 nm هستند از طرف دیگر چن و همکارانش [13] نشان داده اند که نانوذرات کلئیدی کربن دارای پاسخ OL قوی در 532 nm و چگالی شار 0.6 J/cm^2 هستند. در این میان نانو ذرات فلزی از جذابیت بیشتری برخوردار هستند زیرا محلول های کلئیدی این نانوذرات که با روش کندوسوز لیزری تهیه می شوند پایداری بیشتری نسبت به روش های شیمیایی از خود نشان می دهند. از طرف دیگر پاسخ اپتیکی سریع این نانو ساختار ها که ناحیه ی وسیعی از طیف مرئی و فرا بنفش را در بر می گیرد همراه با آستانه ی تخریب بالا تا حد شدت های 10^{10} W/cm^2 بر مزیت کاربرد آنها افزوده است. بررسی نانوذرات فلزی به ویژه طلا و نقره برای کاربرد آنها به عنوان محدود کننده اپتیکی از اهداف مهم این پروژه است.

اهداف

در این پایان نامه نانو کلئیدهای طلا و نقره با روش کند و سوز لیزری تهیه می شوند و با آزمایش روبش Z ضرایب غیر خطی آنها محاسبه می شوند. مفهوم محدود سازی اپتیکی به صورت تئوری مورد مطالعه قرار می گیرد و تئوری محدود سازی و همچنین خواص OL در طول موج سبز پیوسته مورد مطالعه قرار می گیرد و سپس پارامترهای مرتبط با این فرایند اندازه گیری و با مقادیر گزارش شده مقایسه می شوند و در نهایت به سوالات زیر پاسخ داده می شود:

- 1) شکل گیری نانو ذرات کلئیدی به وسیله لیزر در بازه زمانی نانو ثانیه چگونه است ؟
- 2) پارامترهای موثر نانو ذرات در بررسی اثر غیر خطی محدود سازی اپتیکی کدام است؟

- 3) اثر غیرخطی OL در نانو ذرات چگونه اندازه گیری می شود؟
- 4) آستانه ی OL در نانو کلوئیدهای طلا و نقره چقدر است؟
- 5) پرتو دهی مجدد به نانو کلوئیدهای طلا و نقره چه تاثیری در طیف های جذبی ، قله تشدید پلاسمونی و پهنای طیف دارد؟

- 6) آیا باریکه لیزری هنگام عبور از طول مشخصی از نمونه دستخوش تغییر فاز می شود؟
- 7) آیا نانو کلوئیدها در شدت های بالا خود کانونی بروز می دهند یا خود واکانونی؟

روش کار

در این پایان نامه با روش کندوسوز لیزری کلوئیدهای طلا و نقره تهیه شده اند. از لیزر نئودیم یا گک با پهنای نانو ثانیه که انرژی خروجی آن در بازه 10 تا 120 میلی ژول قابل تنظیم است با نرخ تکرار 1 تا 20 هرتز استفاده شده است. کندوسوز ورقه های طلا و نقره در محیط آب دو بار یو نیزه بدون هیچ افزایشی با هماهنگی اول لیزر مذکور انجام شده است. طیف نمونه ها با استفاده از طیف سنج UV تهیه شده اند. بازده کندوسوز و غلظت کلوئیدها ی تهیه شده با محاسبه تغییر جرم ورقه ها تخمین زده شده اند.

برای اندازه گیری ضریب های غیر خطی نمونه ها از روش روبش Z استفاده شده است. برای این منظور ریل اپتیکی متحرک با دامنه ی تغییرات 0 تا 50 سانتی متر طراحی و ساخته شده است. شدت تابش خروجی از لیزر توسط یک تیغه نیم موج و یک منشور گلان کنترل شده است. اندازه گیری های روبش Z در طول موج پیوسته 532 nm با توان خروجی 200 میلی وات انجام شده است. در این آزمایش ها از سلول های 1، 2 و 5 میلی استفاده شده است. الگوی پراش در فاصله 70 سانتی متری از کانون مشاهده و تصویر برداری شده اند. قطر باریکه لیزری در موارد لزوم، با استفاده از شکاف میکرونی اندازه گیری شده است.

نتایج

نانو کلوئید های طلا و نقره در محلول های پایه ی آب و اتانول تهیه و مشخصه یابی شده اند. پاسخ غیر خطی و محدود سازی نانو کلوئیدها در تابش پیوسته ی 532 nm مورد مطالعه قرار گرفته اند [14]. تخمینی از مرتبه بزرگی ضریب شکست غیر خطی نانو کلوئیدها در این تابش به دست آمده اند. از تکنیک های روبش Z و مدولاسیون فضایی فاز SPM برای این منظور استفاده شده است. نتایج آزمایش نشان می دهند که محدود سازی نانو کلوئید طلا در محیط الکلی بهتر از محیط آبی انجام می شود و پاسخ نمونه ی نقره در محیط آبی کمتر از

نمونه ی طلا در همان محیط است. آستانه محدود سازی برای نانو کلئوئید های طلا و نقره در محلول پایه آبی بدست آمده اند. تحت شرایط یکسان آزمایشگاهی آستانه محدودسازی (OL) برای نانو کلئوئید طلا 77 mW بوده است که معادل با چگالی شار $3/3 \text{ kW/cm}^2$ در کانون است [15]. برای نانو کلئوئید نقره آستانه محدود سازی برابر 120 mW یا $5/1 \text{ kW/cm}^2$ به دست آمده است. توان لیزری انتخاب شده در حد میانی محدود سازی پر توان و کم توان قرار دارد. در این بازه ی توانی آثار گرمایی در حدی است که نمونه های با حجم تقریبی 4 cc نیز غیر خطیتی گرمایی نشان می دهند. این غیر خطیتی در شرایط مورد نظر باعث ظهور الگو های حلقوی می شود. با استفاده از نظریه SPM علامت تغییر فاز ایجاد شده و بزرگی آن تعیین شده است. منفی بودن این تغییر فازها نشان می دهد که خود واکانونی عامل اصلی غیر خطیتی در نمونه ها است. ضریب شکست غیر خطی کلئوئید طلا بزرگتر از نمونه ی نقره است و برای آزمایش های محدود سازی مرجح است. آستانه محدود سازی برای هر دو نمونه تعیین شده است.

از طرف دیگر پرتو دهی نانو کلئوئید های فلزی با لیزر تپی 532 نانومتر مورد مطالعه قرار گرفته است [16,17,18]. کلئوئید های فلزی طلا و نقره که با کندو سوز لیزری و با کسر حجمی یکسان تهیه شده اند طی فرایند پرتو دهی تغییر رنگ داده و محل تشدید قله پلاسמוنی آنها به ترتیب 1 و 4 نانومتر جابجایی آبی داشته است. همچنین کنتراست نانو کلئوئید های طلا 7% کاهش و از آن نقره 1% افزایش داشته است. جذب فونونی بالا توزیع اندازه را در نانو کلئوئید طلا افزایش داده است. با استفاده از نظریه می تغییر ثابت دی الکتریک نانو کلئوئید نقره به دست آمده است. همچنین نشان داده شده است که فرایند منجر به تکه سازی و تغییر سایز نانو ذرات در اثر پرتو دهی در این دو نمونه متفاوت بوده است. فرایند حاکم در جذب انرژی در نمونه طلا بیشتر منشأ فونونی و در نمونه نقره بیشتر منشأ الکترونی داشته است.

شکل گیری نانو ذرات و نظریه می

Formation of Nano Particles and Mie Theory

1-1 نانو ذرات فلزی

علم و فن آوری نانو آخرین توسعه انقلابی در عرصه علوم و مهندسی است که با سرعت زیادی به پیش می رود. نیاز به سنجش مواد با خواص جدید و بهبود یافته ایجاب می کند ارتباط تنگاتنگی میان عرصه های مختلف علوم فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و مهندسی ایجاد شود.

ذراتی با ابعاد 1 تا 100 نانومتر نانو ذره نامیده می شوند اعم از اینکه این ذرات در محیطهای گازی، مایع و یا جامد حضور داشته باشند، نانو ذرات حدود 10^6 اتم یا مولکول هستند که با یکدیگر پیوند خورده اند. این تعداد به اندازه کافی زیاد است که خواص آن با خواص اتم یا مولکول متفاوت باشد و از طرفی آن اندازه بزرگ نیست که خواص توده ای (یا ماکروسکپی) داشته باشد. سه عامل مهم، اختلاف میان خواص نانو ذرات و مواد توده ای را ایجاد می کند: نسبت سطح به حجم زیاد [20، 3] اثر اندازه کوانتمی [21] و برهم کنشهای الکترودینامیکی [22]. در این میان نانو ذرات فلزی دارای خواص اپتیکی، الکترونی و مغناطیسی منحصر به فردی هستند که به وضوح با خواص اتمی و توده ای متناظر آنها متفاوت است. محلولهای کلوئیدی نانو ذرات فلزهای نجیب یعنی طلا، نقره و

مس ویژگیهای رنگی خاصی را بروز می دهند که توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است [23]. طلای توده ای دارای رنگ زرد آشنایی است که ناشی از کاهش بازتاب نور در انتهای طیف است [24]. هرگاه طلا به ذرات کوچکتر و کوچکتری تقسیم شود نسبت شعاع به طول موج اهمیت می یابد و هنگامی که ذره کوچکتر از طول موج نور تابشی به آن باشد تقریب ریلی برقرار است و ریاضیات آن ساده می شود (بدون اثرات تاخیری).

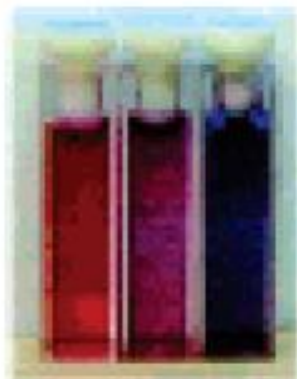
«می» نشان داده است که هرگاه شعاع ذره در مقایسه با طول موج نور بزرگتر باشد پلاسمونهای سطحی برانگیخته می شوند و در این وضعیت اثر تاخیری باید در نظر گرفته شود تا نتایج صحیح بدست آید [6]. هنگامی که ذرات طلا به اندازه کافی کوچک هستند رنگ آنها قرمز یا قوتی است که ناشی از جذب شدید نور سبز در محدوده 520 نانومتر است، این جذب ناشی از برانگیخته شدن بسامد پلاسمونهای سطحی است. این ویژگی خاص نانو ذرات است که در اتمها و مواد توده ای مشاهده نمی شود و به آن اثر اندازه کوچک^۱ نیز گفته می شود.

نانو ذرات سایر فلزات نجیب نیز چنین رفتاری نشان می دهند و دارای باند جذبی قوی در ناحیه مرئی هستند که مربوط به تشدید پلاسمونهای سطحی است. منشاء فیزیکی جذب نور توسط نانو ذرات فلزی نوسانات همدوس الکترونها ی باند رسانش است که توسط موج الکترومغناطیسی ایجاد می شود. امواج سطحی الکترومغناطیسی توانایی انتشار در راستای سطح جدایی میان مواد رسانا و دی الکتریک هارا دارند. هنگامی که ابعاد رسانا کاهش می یابد اثرات سطحی و مرزی بسیار اهمیت می یابند و به همین دلیل خواص اپتیکی نانو ذرات فلزی توسط نوسانات جمعی الکترونها ی رسانش تعیین می شود. باند جذبی زمانی ایجاد می شود که بسامد نور فرودی با نوسانات جمعی الکترونها ی باند رسانش تشدید حاصل کند که به آن تشدید پلاسمونهای سطحی SPR گفته می شود. برای بسیاری از فلزات نظیر Cd, Sn, Hg, In و Pb بسامد پلاسمو در ناحیه uv طیف واقع می شوند و نانو ذرات آنها اثرات رنگی قوی

۱. Small Particle effect

بروز نمی دهند. چنین ذرات فلزی کوچکی به راحتی اکسیده می شوند و آزمایشهای مربوط به پلاسمونهای سطحی در آنها به سختی آشکار می شود. لذا چنین آزمایشهایی عموماً با فلزات نجیب یعنی Au, Ag, Cu انجام می شود. بسامد تشدید سطحی SPR این فلزات وابستگی شدید به اندازه، شکل، برهم کنشهای میان ذره‌ای، خواص دی الکتریکی و محیط پیرامون نانو ذرات دارند [25]. با تغییر این پارامترها می توان خواص نانو ذرات را کنترل کرد به ویژه رنگ آنها را می توان به طور منظم در ناحیه مرئی تغییر داد. این پدیده در عکاسی، فوتونیک، ذخیره اطلاعات و اپتوالکترونیک کاربرد دارد. علاوه بر این اثرات غیرخطی جالبی در نانو ذرات طلا و نمونه های به هم چسبیده آنها وجود دارد که کاربرد آنها را در محدودسازی میسر می سازد [26].

هنگامی که نانو ذرات فلزی در مجاورت یکدیگر قرار می گیرند بر هم کنش میان آنها اهمیت می یابند و نظریه «می» که برای ذرات منزوی توسعه داده شده است نمی تواند طیف جذبی اپتیکی را توجیه کند. نظریه ماکسول - گارنت [27] که به سال 1904 باز می گردد این مشکل را برطرف کرده است و برای مجموعه ای از نانو ذرات فلزی به خوبی جذب اپتیکی را توجیه می کند. اگر نانو ذرات در محیط محلول آنقدر نزدیک باشند که ذرات منزوی پیوندهای الکترونی برقرار کنند و یک مجموعه به هم چسبیده^۲ تشکیل دهند محل قله تشدید پلاسمونی SPR مربوطه جابجا می شود. در شکل 1 تغییر رنگ در نانو ذرات طلای به هم چسبیده مشاهده می شود. این تغییر رنگ ناشی از تغییر محل SPR در اثر چسبیدن ذرات به یکدیگر است که باعث می شود جذب طول موج قرمز نور افزایش یابد. در جدول (1) رنگهای طیف مرئی آورده شده است.



شکل 1: تغییر رنگ در نانو ذرات طلای به هم چسبیده [21].

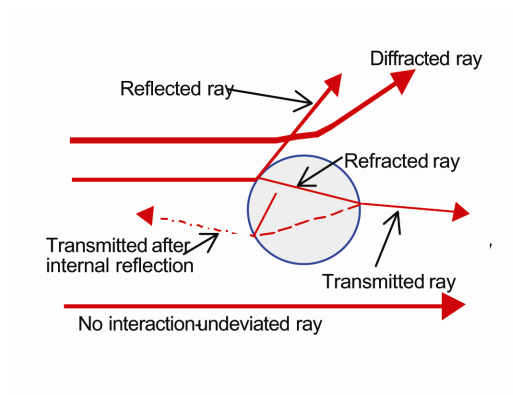
جدول 1: طول موج نواحی مختلف طیف مرئی

| رنگ | (طول موج nm) |
|--------|--------------|
| قرمز | 780-622 |
| نارنجی | 622-597 |
| زرد | 597-577 |
| سبز | 577-492 |
| آبی | 492-455 |
| بنفش | 455-390 |

1-2 نظریه می در مورد پراکندگی نور

گوستاو می³ نظریه فیزیکی کاملی را در مورد پراکندگی امواج الکترومغناطیسی توسط ذرات کروی همگن در سال 1906 پایه گذاری کرد [6]. می معادلات ماکسول را با شرایط مرزی مناسب در مختصات کروی حل کرد و باسپت چند قطبی باریکه الکتریکی و مغناطیسی فرودی حل دقیق الکترومغناطیسی برهم کنش با نانو ذره کروی فلزی را ارائه نمود.

3. Gustav Mie



شکل 2- باریکه نوری که با یک ذره کروی برهم کنش می کند

شکل 2 برهم کنش نور با یک کره منزوی را نشان می دهد. باریکه فرودی با شدت I_{in} و طول موج λ پس از برهم کنش با کره پراکنده می شود. شدت باریکه پراکنده شده I_{sc} به طول موج λ ، زاویه پراکندگی θ ، اندازه ذره d و ضریب شکست نسبی ذره به محیط n بستگی دارد.

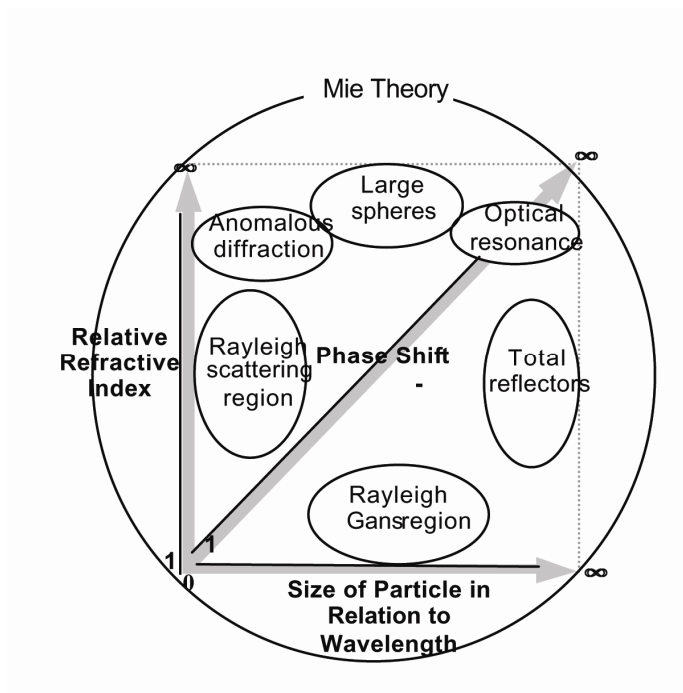
$$I_{sc} = I_{in}(\theta, \lambda, d, n) \quad (1)$$

در نظریه می با اعمال شرایط مرزی ویژه، محدودیتهایی روی اندازه ذره و ضریب شکست بدست می آید. پارامتر اندازه x که با x نمایش داده می شود برابر است با

$$x = \frac{2\pi}{\lambda} r \quad (2)$$

که در آن r شعاع ذره و λ طول موج نور است. وقتی دست کم دو شرط از شروط زیر برقرار باشد معادلات حاکم بر نظریه می ساده می شوند.

$$\left\{ \begin{array}{ll} x \ll 1 & \text{ذرات بسیار کوچک} \\ x \gg 1 & \text{ذرات بسیار بزرگ} \\ n-1 \gg 1 \quad \text{یا} \quad n-1 \ll 1 & \\ x(n-1) \ll 1 \quad \text{یا} \quad x(n-1) \gg 1 & \end{array} \right. \quad (3)$$



شکل 3 نواحی مختلف در نظریه می و ریلی

در شکل 3 نواحی مختلفی که نظریه می دارای شکل ریاضی ساده ای هستند نمایش داده شده است.

پراکندگی ریلی

پراکندگی به وسیله مولکولها یا انبوهه هایی از مولکولها که ابعادشان به مراتب کوچکتر از طول موج تابش است، پراکندگی ریلی نامیده می شود؛ شدت این پراکندگی به آسانی می تواند به طول موج (اثر معکوس توان چهارم)، ابعاد ذرات پراکنده کن و قطبش پذیری آنها ارتباط داده شود. تجلی هر روزه پراکندگی ریلی، آبی بودن آسمان است که در اثر پراکندگی زیادتر طول موجهای کوتاهتر طیف مرئی نتیجه می شود.

پراکندگی به وسیله مولکولهای بزرگ

در مورد ذرات با ابعاد کلوییدی، پراکندگی به حدی شدت می یابد که با چشم غیرمسلح نیز دیده می شود (اثر تیندال). اندازه گیری تابش پراکنده در تعیین اندازه و شکل مولکولهای بسیار و ذرات کلوییدی مورد استفاده قرار می گیرد.

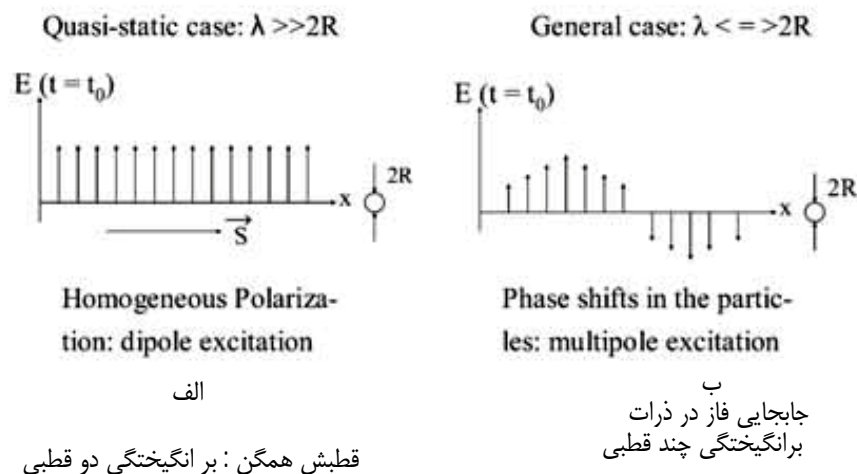
پراکندگی رامان

اثر رامان با پراکندگی معمولی این تفاوت را دارد که در این حالت تغییرات فرکانس تابش پراکنده، کوانتیده اند. این تغییرات از گذارهای بین ترازهای انرژی ارتعاشی ناشی می شوند که در اثر فرایند قطبش در مولکول به وجود می آیند.

3-1 فرضیات نظریه می

مهمترین فرضیه در نظریه می این است که ذره و محیط اطراف هر دو همگن هستند و می توان آنها را با ضرایب دی الکتریک مربوط به مقادیر توده ای توصیف کرد. شرایط مرزی توسط چگالی الکترونها تعیین می شود که فرض بر این است که در سطح ذره به شعاع R دارای ناپیوستگی تیزی است. تصویر ساده ای از برهم کنش نور با نانو ذرات فلزی در شکل 4 نشان داده شده است. در شرایطی که پارامتر اندازه خیلی کوچک باشد $x \ll 1$ یا $2R \ll \lambda$ ، برهم کنش الکترواستاتیکی غالب است نه الکترودینامیکی. در این شرایط میدان الکتریکی نور ثابت در نظر گرفته می شود شکل 4 الف را ببینید. این وضعیت تقریب شبه ایستا نامیده می شود زیرا ثابتهای دی الکتریک فلز $\epsilon(\lambda, R)$ و محیط $\epsilon_m(\lambda)$ نظیر بقیه تئوری های الکترواستاتیکی به کار گرفته می شوند. در رژیم شبه ایستا،

جابجایی فاز یعنی اثرات تاخیری مربوط به میدانهای الکترو دینامیکی ناچیز است. اگر $2R > \lambda$ پراکندگی نور موثر می شود و تقریب شبه ایستا دیگر برقرار نیست .



شکل 4: مقایسه برهمکنش نور با ذره کروی در رژیم الف) شبه ایستا یا برانگیختگی دو قطبی و ب) حالت کلی جابجایی فاز در موج الکترومغناطیسی [21].

4-1 پاسخ شبه ایستای نانو ذره کروی فلزی به میدان الکتریکی

فرض کنیم میدان الکتریکی مربوط به موج الکترومغناطیسی فرودی با E_0 نمایش داده می شود. میدان الکتریکی داخل نانو ذره کروی E_i عبارت است از [3، 21]:

$$E_i = E_0 \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (4)$$

که در آن ϵ و ϵ_m به ترتیب ضریب دی الکتریک فلز و محیط اطراف آن هستند. در این تقریب میدان مغناطیسی تاثیری در برانگیختگی ندارد.

میدان الکترومغناطیسی که ذره را احاطه می کند با حل معادله لاپلاس $\nabla^2\varphi = 0$ بدست می آید که φ پتانسیل الکتریکی و $E_0 = -\nabla\varphi$ توسط E_0 به φ مربوط می شود. شرایط مرزی عبارتند از الف) φ در سطح کره پیوسته است ب) مولفه عمودی جابجایی الکتریکی $D = \epsilon_m E_0$ پیوسته است.

میدان الکترومغناطیسی بارهای باندرسانش کره فلزی را قطبیده می کند. ممان دو قطبی القایی ایستایی که از قطبش الکترونها ایجاد می شود از معادله $P = \epsilon_m \alpha E_0$ بدست می آید که در آن α قطبش پذیری الکترواستاتیک کره با حل معادله لاپلاس بدست می آید [21، 3]

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (5)$$

در مورد فلزات ϵ تابعی از بسامد است. در وضعیت ایستایی $\epsilon(0) = -\infty$ مقدار قطبش پذیری ایستایی کره فلزی بدست می آید یعنی $\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3$. در حالت کلی ϵ شامل دو بخش حقیقی و موهومی است که توسط

$$\epsilon = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) = (n + ik)^2 \quad (6)$$

به بخش حقیقی n و موهومی k ضریب شکست کره مربوط می شوند. معمولاً ϵ_m در محدوده مرئی یک ثابت در نظر گرفته می شود. در این وضعیت معادلات (4) و (5) رفتار تشدیدی نشان می دهند مشروط بر آن که :

$$|\epsilon + 2\epsilon_m| = \text{Min} \Rightarrow (\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2(\omega))^2 = \text{Min} \quad (7)$$

یعنی مقدار ϵ_1 باید منفی باشد به این معنا که اختلاف فاز میان میدان و قطبش کره باید متناسب انتخاب شود. در مورد مقادیر کوچک $\epsilon_2(\omega)$ یا وابستگی کم آن به بسامد تشدید از شرط (6) نتیجه

$$\epsilon_1(\omega) = -2\epsilon_m \quad (8)$$

بدست می آید.

5-1 حل الکترو دینامیکی کره فلزی

بحث قبلی در مورد رژیم شبه ایستا به عنوان اولین تقریب برای ذرات بسیار کوچک برقرار است و برای ذرات بزرگ برقرار نیست. حل کلی مسئله پراکندگی یک کره منزوی با جنس دلخواه در چارچوب الکترو دینامیک با استفاده از معادلات ماکسول و در سیستم مختصات کروی انجام می شود. سطح مقطع جذب σ_{abs} و سطح مقطع پراکندگی σ_{sca} دو پارامتر مهم در این شرایط هستند. این پارامترها به کاهش شدت باریکه موازی فرودی $\Delta I(z)$ در اثر جذب (تولید گرما) یا پراکندگی الاستیک (تغییر مسیر انتشار) مرتبط هستند. مطابق قانون بیرو لامبرت برای جذب خالص و پراکندگی خالص به ترتیب داریم [3]:

$$\Delta I_{abs}(z) = I_0(1 - \exp(-N\sigma_{abs}z)) \quad (9)$$

$$\Delta I_{sca}(z) = I_0(1 - \exp(-N\sigma_{sca}z)) \quad (10)$$

که در آن N چگالی تعداد نانو ذرات است. اما در عمل پراکندگی و جذب هر دو با هم حضور دارند و سطح مقطع خاموشی متناظر برابر است با:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca} \quad (11)$$

تعدادی از پارامترهای مورد نیاز در طیف سنجی در جدول (2) درج شده اند. سطح مقطع های جذب و خاموشی و پراکندگی از نظریه می با بسط میدانهای الکتریکی در مختصات کروی بدست می آید [28]

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \operatorname{Re}\{a_L + b_L\} \quad (12)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (13)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca} \quad (14)$$

که در آن