

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



پایان نامه کارشناسی ارشد در فیزیک حالت جامد

عنوان:

خواص گرما- نوری نانوذرات نقره محصور در یک محیط دی الکتریک

استاد راهنما:

دکتر مجید رشیدی هویه

استاد مشاور:

دکتر محمد گشتاسبی راد

تحقیق و نگارش:

مجید شیردل هاور

(این پایان نامه از حمایت مالی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره‌مند شده است)

شهریور ۹۰

بسمی تعالیٰ

این پایان نامہ با عنوان خواص گرما- نوری نانوذرات نقرہ محصور در یک محیط دی‌الکٹریک قسمتی از برنامه آموزشی دورہ کارشناسی ارشد فیزیک حالت جامد توسط دانشجو مجید شیردل ہاور تحت راهنمایی استاد پایان نامہ دکترا مجید رشیدی ہویہ تہیہ شدہ است. استفادہ از مطالب آن بہ منظور اہداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی بہ حوزہ تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

نام و امضاء دانشجو

مجید شردل ہاور

این پایان نامہ ۸ واحد درسی شناختہ می شود و در تاریخ ۱۳۹۰/۰۶/۳۱ توسط ہیئت داوران بررسی و درجہ عالی. بہ آن تعلق گرفت.

تاریخ

امضاء

نام و نام خانوادگی

استاد راهنما:

استاد راهنما:

استاد مشاور:

داور ۱:

داور ۲:

نمایندہ تحصیلات

تکمیلی:



دانشگاه سیستان و بلوچستان
تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب مجید شیردل هاور تأیید می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان‌نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان‌نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان

نام و نام خانوادگی دانشجو: مجید شیردل هاور

امضاء

تقدیم ہے:

پدر و مادر مہربانم، کہ در ہمہ ی زندگی یار و پشتیبانم بوده اند.

پاسکزاری

سزاوار است، ابتدا، از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر حمید رشیدی، کتک و قدردانی نمایم که راهنمایی های صبورانه ایشان مراد جهت پیشبرد این تحقیق یاری

داد.

بعلاوه مراتب کتک و قدردانی خود را از استاد مشاورم جناب آقای دکتر محمد کتکتابی را در ابراز می دارم.

هر چند پاسکزاری از تمام کسانی که در طول مدت تحصیل و نگارش پایان نامه به کام و همراه من بوده اند امکان پذیر نیست، اما شایسته است از پسر عموی عزیزم امیر بومنگ

شیردل به خاطر بیکاری اش در انجام محاسبات و از دوست کراتقدم محمد معدلی به خاطر کمک های بی درینش و همچنین از دیگر دوستانم، اسماعیل فرزانه، سعید احمدی، علی

عباسی، سعید نوری نژاد، مهدی میناخانی، مجتبی سلیمانی، رضا مسعودیان، صادق رمضانیان، علی میری، احسان علینژاده، محمد مرادیان، علی محمد مصباحی نیا، مهدی براتی، احمد

شعبی، مهدی مرانشاد، رضا حبشیدیان و امیر حسین زاوه، صمیمانه کتک و قدردانی می کنم.

در نهایت از خداوند مهربان برای همه عزیزان، سلامتی و توفیق روزافزون در تمام مراحل زندگی آرزو مندم.

چکیده:

در دهه‌های اخیر، نانوذرات فلزات نجیب محصور در یک محیط دی‌الکتریک به علت خواص ویژه نوری خطی و غیرخطی همواره مورد توجه قرار گرفته‌اند. این خواص ویژه، ناشی از پدیده تشدید پلاسمای سطحی (Surface Plasmon Resonance) به علت محدود کردن فلز در ابعاد نانو می‌باشد که منجر به جذب شدید نور حول و حوش بسامدی تحت عنوان بسامد تشدید پلاسمای سطحی می‌شود. از یک سو بر اثر جذب انرژی نورانی، دمای محیط افزایش می‌یابد و از سوی دیگر خواص نوری این نانوترکیبات تحت تغییر دما دست‌خوش تحول می‌شود. این تحولات مستقیماً به تغییر در سهم گذارهای درون‌نواری و بین‌نواری فلز، به علت تغییر دما مربوط می‌شود. در این تحقیق، خواص نوری-گرمایی نانوذرات نقره محصور در سیلیس ($\text{Ag}:\text{SiO}_2$) را مورد تحلیل و بررسی قرار می‌دهیم. بررسی‌ها نشان می‌دهد که تحول گرمایی سهم درون‌نواری فلز نقش اساسی را در تعیین خواص نوری-گرمایی این مواد، حول و حوش فرکانس تشدید پلاسمای سطحی، ایفا می‌کند. در این پژوهش، به سهم اثرات گرمایی در پاسخ نوری غیرخطی این نانوترکیب پرداخته شده است. در همین راستا ابتدا با استفاده از مدل‌های موجود، دینامیک گرمایی محیط را بر اثر جذب انرژی لیزر پالسی محاسبه کرده و سپس با استفاده از خواص نوری-گرمایی، که در بالا به آن اشاره شد، سهم گرمایی را در پاسخ نوری غیرخطی این نانوترکیبات، تحت تحریک لیزر پالسی ارزیابی کرده‌ایم.

کلمات کلیدی: نانوذرات نقره، خواص نوری-گرمایی، تشدید پلاسمای سطحی، نظریه ماکسول-گرنر،

خواص غیر خطی مرتبه سوم، روش روبشی **Z**.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۱- فصل اول: ساختار الکترونی و خواص نوری نانوذرات نقره محصور در دی الکترونیک	۱
۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- ساختار نوار الکترونی فلزات نجیب	۲
۳-۱- خواص نوری فلزات نجیب	۵
۱-۳-۱- تابع دی الکترونیک فلزات نجیب	۵
۲-۳-۱- پاسخ الکترون آزاد به میدان الکترومغناطیسی	۷
۳-۳-۱- خواص نوری نقره	۹
۴-۳-۱- مروری بر روابط کرامرز-کرونیک	۱۱
۱-۴-۳-۱- ملاحظات عددی	۱۳
۴-۱- اساس فیزیکی پراکندگی	۱۴
۱-۴-۱- فیزیک پراکندگی از یک تک ذره	۱۵
۲-۴-۱- فیزیک پراکندگی مجموعه‌ای از ذرات	۱۶
۵-۱- خواص نوری نانوذرات فلزات نجیب	۱۶
۱-۵-۱- تشدید پلاسمای سطحی	۱۶
۲-۵-۱- خواص نوری نانوذرات نقره	۱۹
۶-۱- نظریه محیط موثر	۲۴
۱-۶-۱- محیط موثر ماکسول-گرنٹ	۲۶
۲- فصل دوم: خواص گرما- نوری نانوذرات نقره	۳۰
۱-۲- مقدمه	۳۱
۲-۲- وابستگی دمایی خواص نوری نقره	۳۱
۱-۲-۲- انبساط گرمایی شبکه فلزی	۳۲
۲-۱-۲-۲- تغییرات دما و اثر آن بر ساختار نوار الکترونی نقره	۳۳
۲-۲-۲- تغییر توزیع فرمی-دیراک الکترون‌های آزاد و اثر آن بر تابع دی الکترونیک	۳۵
۳-۲-۲- محاسبه تغییرات خواص نوری نقره با دما	۳۸
۱-۳-۲- محاسبه تغییرات دمایی سهم گذار بین‌نواری تابع دی الکترونیک نقره، $d\tilde{\epsilon}^{ib}/dT$	۳۸

- ۴-۲- خواص نوری- گرمایی نانوترکیبات فلز-دی الکتریک..... ۴۱
- ۱-۴-۲- اثر تغییرات سهم گذار بین نواری روی خواص نوری- گرمایی $Ag:SiO_2$ ۴۴
- ۲-۴-۲- اثر تغییرات سهم گذارهای درون نواری روی خواص نوری- گرمایی $Ag:SiO_2$ ۴۵
- ۳-۴-۲- مقایسه تغییرات سهم گذارهای بین نواری و درون نواری بر خواص نوری- گرمایی $Ag:SiO_2$ ۴۹
- ۴-۴-۲- برآورد سهم وابستگی دمایی پارامترهای مدل ماکسول-گرنر در خواص نوری- گرمایی $Ag:SiO_2$ ۵۳
- ۵-۴-۲- اثر کسر حجمی نانوذرات فلزی..... ۵۴
- ۳- فصل سوم: پاسخ نوری غیرخطی نانوذرات نقره محصور در دی الکتریک..... ۵۶
- ۱-۳- مقدمه..... ۵۷
- ۲-۳- اپتیک غیرخطی..... ۵۷
- ۱-۲-۳- توصیف برهم کنش های نوری غیرخطی..... ۵۹
- ۱-۲-۳- تولید هماهنگ دوم..... ۶۰
- ۲-۱-۲-۳- قطبش مرتبه سوم..... ۶۴
- ۳-۳- اثر کر نوری..... ۶۶
- ۱-۳-۳- اثر کر نوری در محیط های نانوترکیب..... ۶۸
- ۲-۳-۳- خواص نوری غیرخطی ذاتی نانوذرات فلزی..... ۷۰
- ۳-۳-۳- نتایج کلی و توضیحات..... ۷۲
- ۴-۳- روش های تجربی تعیین خواص نوری غیرخطی..... ۷۳
- ۱-۴-۳- روش Z-Scan..... ۷۴
- ۵-۳- سهم اثرات گرمایی بر خواص نوری غیرخطی مرتبه سوم..... ۷۵
- ۱-۵-۳- دینامیک گرمایی..... ۷۶
- ۱-۱-۵-۳- معادلات جفت شده..... ۷۶
- ۲-۱-۵-۳- تاثیر ذرات دیگر..... ۷۷
- ۲-۵-۳- پاسخ نوری غیرخطی مرتبه سوم نانوذرات نقره محصور در دی الکتریک..... ۷۷
- ۱-۲-۵-۳- محاسبه سهم گرمایی ضرایب شکست و جذب غیرخطی..... ۷۸
- ۲-۲-۵-۳- محاسبه پذیرفتاری غیرخطی مرتبه سوم..... ۸۱
- ۳-۵-۳- اثر عدسی گرمایی..... ۸۳
- ۴- فصل چهارم: نتیجه گیری و پیشنهادات..... ۸۴
- ۱-۴- نتیجه گیری..... ۸۵

٨٦ ٢-٤- پیشنهادات

٨٨ مراجع

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱. الف) ساختار نواری محاسبه شده برای نقره، ب) منطقه اول بریلوئن نقره، ج) ساختار نواری الکترون‌های هدایت با تقریب الکترون آزاد، د) سطح فرمی نقره [۲].....	۳
شکل ۲-۱. مدلی ساده از ساختار نواری الکترونی در فلزات نجیب.....	۴
شکل ۳-۱. (a) قسمت‌های موهومی و (b) حقیقی تابع دی‌الکتریک فلزات نجیب.....	۶
شکل ۴-۱. بازتابندگی نقره بر حسب انرژی فوتون فرودی، مشاهده می‌شود که حول وحوش انرژی eV ۳/۹ که مقدار بسامد پلاسمایی برای نقره است، بازتابندگی به شدت کاهش می‌یابد.....	۹
شکل ۵-۱. قسمت حقیقی تابع دی‌الکتریک نقره مربوط به دو توزیع الکترون آزاد و مقید [۷].....	۱۰
شکل ۶-۱. میدان پراکنده شده‌ی کل در مکان p ، که مجموع تمام امواج پراکنده شده از مناطقی است که ذره به آنها تقسیم شده است [۱۴].....	۱۵
شکل ۷-۱. اندازه ضریب میدان موضعی ($f = E_1 /E_0$) محاسبه شده با استفاده از معادله (۱-۳۱)، برای نانوذرات نقره در خلا و نانوذرات طلا در محیط‌های خلا، SiO_2 و Al_2O_3 [۲۰].....	۱۸
شکل ۸-۱. طرح‌واره‌ای از نوسان‌های جمعی الکترون‌های آزاد در (الف) فصل مشترک فلز- دی‌الکتریک و (ب) ذرات کروی طلا. الکترون‌های آزاد توسط میدان الکتریکی نور فرودی تحریک شده و می‌توانند به صورت جمعی در شبکه یونی مثبت جابه‌جا شوند. پلازما در (الف) مانند موجی از چگالی بار در امتداد سطح منتشر می‌شود و در (ب) روی هر ذره به صورت جایگزیده است [۲۱].....	۱۹
شکل ۹-۱. سطح مقطع‌های پراکندگی، جذب و خاموشی بر حسب طول موج. نقطه چین: سطح مقطع پراکندگی، خط چین: سطح مقطع جذب و خط ممتد: سطح مقطع خاموشی برای نانوذره نقره به شعاع 10 nm در خلا [۱۳].....	۲۱
شکل ۱۰-۱. طیف‌های خاموشی برای نانوذرات کروی نقره به صورت تابعی از قطر که بر حسب نانومتر روی نمودار مشخص شده است [۲۷].....	۲۲
شکل ۱۱-۱. طیف جذب اندازه‌گیری شده برای نانوذرات نقره با قطر در حدود 10 nm محصور در سیلیس.....	۲۳
شکل ۱۲-۱. طیف جذب سه نمونه از ذرات کروی وار نقره با نسبت محوری متوسط $\left(\frac{a}{b}\right)$ [۱۴].....	۲۴
شکل ۱۳-۱. یک محیط ناهمگن که توسط یک محیط همگن موثر جایگزین شده است [۲۹].....	۲۵

- شکل ۱-۱۴. طیف جذب نوری موثر مربوط به نانوذرات نقره محصور در سیلیس برای سه درصد مختلف نانوذرات، محاسبه شده توسط رابطه ماکسول-گرنر. ۲۸.....
- شکل ۱-۲. طرح‌واره‌ای از اثرهای گرمایی مختلف که منجر به تغییر خواص نوری نقره می‌شود. ۳۲.....
- شکل ۲-۲. ضریب انبساط طولی گرمایی $\alpha = \Delta L / (L_{293} \Delta T)$ به صورت تابعی از دما. ۳۳.....
- شکل ۲-۳. طرح‌واره‌ای از ساختار نواری فلزات نجیب در اطراف نقطه L خط ممتد: در دمای اتاق؛ خط‌چین: در دماهای بالاتر از دمای محیط. ۳۴.....
- شکل ۲-۴. نمودار اندازه‌گیری شده‌ی تغییرات تابع دی‌الکتریک نقره متناسب با انبساط حجمی، این تغییرات بر اثر تغییر در گذارهای الکترونی می‌باشد که این به نوبه خود از تغییر در فواصل نواری الکترونی سرچشمه می‌گیرد. این طیف $\Delta \epsilon_2(\Delta V)$ (برای انبساط شبکه مطابق با $\Delta T = 1K$) را در دمای محیط نشان می‌دهد [۳۵]. ۳۵.....
- شکل ۲-۵. تغییرات تابع توزیع فرمی-دیراک. ۳۶.....
- شکل ۲-۶. ساختار نوار الکترونی نزدیک نقطه L برای نقره [۵]. ۳۷.....
- شکل ۲-۷. تغییرات قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک نقره. خط نقطه‌چین: سهم گذارهای $s \rightarrow p$ ، خط‌چین: سهم گذارهای $p \rightarrow d$ و خط ممتد: سهم بین‌نواری کل [۵]. ۳۸.....
- شکل ۲-۸. قسمت موهومی تابع دی‌الکتریک نقره در دماهای ۹۰، ۵۱۵ و ۷۹۵ کلوین [۳۵]. ۳۹.....
- شکل ۲-۹. طیف اندازه‌گیری شده‌ی $\Delta \epsilon_2(T_2 - T_1)$ مربوط به توده نقره. خط ممتد: K ۲۹۳-۵۱۵، خط‌چین: K ۲۹۳-۹۰ و نقطه‌چین: K ۷۹۵-۵۱۵ [۳۹]. ۴۰.....
- شکل ۲-۱۰. تغییرات دمایی قسمت‌های موهومی، $d\epsilon_i^{ib} / dT$ ، و حقیقی، $d\epsilon_r^{ib} / dT$ ، سهم گذار بین‌نواری تابع دی‌الکتریک نقره بر حسب انرژی فوتون. ۴۱.....
- شکل ۲-۱۱. تغییرات دمایی قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک نانوترکیب Ag:SiO₂ که بر اثر تغییرات دمایی سهم گذار بین‌نواری نقره است. خط ممتد: تغییرات تابع دی‌الکتریک نانوترکیب و خط‌چین: حاصل ضرب تغییرات سهم بین‌نواری تابع دی‌الکتریک نقره در کسر حجمی فلز. نکته جالب توجه در این شکل اثر تغییر سهم گذار بین‌نواری روی تغییر تابع دی‌الکتریک حول و حوش فرکانس SPR می‌باشد. ۴۵.....
- شکل ۲-۱۲. معکوس پهنای جذب (علامت دایره) و حاصل ضرب پهنای در ماکزیمم جذب (علامت مثلث) برای نانوترکیب Ag:SiO₂ با قطر نانوذرات حدود ۱۵ nm در سه دمای مختلف [۲۸]. همچنین علامت ضربدر مربوط به نتایج شبیه‌سازی، با استفاده از مدل ماکسول-گرنر در این پروژه می‌باشد. خط ممتد نیز یک برازش خطی روی مقادیر تجربی را نشان می‌دهد. ۴۸.....

- شکل ۲-۱۳. تغییرات دمایی تابع دی‌الکتریک نقره؛ خط‌چین: قسمت حقیقی تغییرات تابع دی‌الکتریک نقره با دما، خط ممتد: قسمت موهومی تغییرات تابع دی‌الکتریک نقره با دما. ۴۹
- شکل ۲-۱۴. اثر تغییرات دمایی سهم گذارهای مختلف روی قسمت‌های حقیقی و موهومی تابع دی‌الکتریک موثر، ϵ_{eff} ، خط‌چین: اثر تغییر سهم گذار درون‌نواری، نقطه‌چین: اثر تغییر سهم گذار بین‌نواری و خط ممتد: اثر تغییرات کل. ۵۰
- شکل ۲-۱۵. تغییرات طیفی تابع دی‌الکتریک موثر مربوط به نانوترکیب $\text{Ag}:\text{SiO}_2$ با ۱٪ نانوذرات نقره، خط ممتد: محاسبه‌شده با رابطه ماکسول-گرن، خط‌چین: محاسبه‌شده با رابطه (۲-۱۱). ۵۱
- شکل ۲-۱۶. تغییرات جذب نوری موثر متناسب با دما برای نانوذرات نقره محصور در سیلیس. ۵۲
- شکل ۲-۱۷. تغییرات طیفی خواص نوری-گرمایی مربوط به سهم هر یک از پارامترهای رابطه ماکسول-گرن؛ (الف) dTn_{eff} و (ب) dTK_{eff} برای نانوترکیب $\text{Ag}:\text{SiO}_2$ با ۵٪ درصد نانوذره نقره. خط ممتد: سهم وابستگی دمایی تابع دی‌الکتریک نقره (متناسب با dTn و dTK)؛ خط‌چین: سهم وابستگی دمایی ضریب شکست محیط (متناسب با dTd)؛ نقطه‌چین: سهم وابستگی دمایی چگالی نقره (متناسب با dTp). ۵۴
- شکل ۲-۱۸. تغییرات طیفی ضرایب گرما-نوری موثر، (الف) dTn_{eff} ، (ب) dTK_{eff} ، مربوط به نانوترکیب $\text{Ag}:\text{SiO}_2$ با سه چگالی مختلف نانوذرات نقره؛ $p=1\%$ (نقطه‌چین)، $p=5\%$ (خط‌چین)، $p=10\%$ (خط ممتد). ۵۵
- شکل ۳-۱. (الف) هندسه تولید هماهنگ دوم. (ب) نمودار تراز-انرژی که تولید هماهنگ دوم را توصیف می‌کند. ۶۰
- شکل ۳-۲. تولید بسامد مجموع، (الف) هندسه برهم‌کنش، (ب) توصیف تراز انرژی. ۶۳
- شکل ۳-۳. تولید بسامد تفاضل، (الف) هندسه برهم‌کنش، (ب) توصیف تراز انرژی. ۶۳
- شکل ۳-۴. تولید هماهنگ سوم، (الف) هندسه برهم‌کنش، (ب) توصیف تراز انرژی، (ج) تولید هماهنگ سوم با بسامد نور فرودی. ۶۵
- شکل ۳-۵. خود کانونگی نور. ۶۶
- شکل ۳-۶. خط‌چین: قسمت حقیقی، نقطه‌چین: قسمت موهومی و خط ممتد: قدرمطلق پذیرفتاری غیرخطی مرتبه سوم، $\chi_{eff}^{(3)}$ ، مربوط به محیط نانوترکیبی $\text{Au}:\text{SiO}_2$ ، محاسبه شده با استفاده از رابطه (۳-۳۰)، $p=1\%$ و $\chi_m^{(3)} = (1-5i) \times 10^{-8} \text{esu}$ [۲۰]. ۷۳
- شکل ۳-۷. طرح واره‌ای از آزمایش Z-Scan. ۷۴

شکل ۳-۸. نمونه‌ای از نتایج تجربی آزمایش Z-Scan، منحنی‌های سمت چپ مربوط به حالت روزنه باز و روزنه بسته در طول موج 532 nm و پهنای پالس 5 ns برای 5% نانوذرات نقره محصور در سیلیس، منحنی‌های سمت راست همانند حالت قبل است ولی برای 10% درصد نانوذرات نقره محصور در سیلیس می‌باشد. ۷۵.....

شکل ۳-۹. طیف بیشینه شدت لیزر که در طول موج‌های مختلف مقادیر مختلف دارد. ۷۹.....

شکل ۳-۱۰. تغییرات طیفی محاسبه شده برای سهم گرمایی ضرایب شکست غیرخطی، γ_{th} ، و جذب غیرخطی، β_{th} ، مربوط یک نمونه مجازی Ag:SiO_2 با ضخامت 140 nm و تحت لیزر با پالس زمانی $7/5\text{ ns}$. دیده می‌شود با افزایش درصد نانوذرات فلزی نقره، سهم گرمایی ضرایب غیرخطی نیز افزایش می‌یابد. ۸۰.....

شکل ۳-۱۱. طرح‌واره‌ای از اثر عدسی گرمایی [۵۸]..... ۸۳.....

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۴	جدول ۱-۱ پیکربندی الکترون در ساختار اتمی فلزات نجیب.....
۱-۳	جدول ۱-۳. مقادیر تجربی و محاسبه‌شده مربوط به قسمت‌های حقیقی و موهومی پذیرفتاری غیرخطی مرتبه سوم برای کسر حجمی مختلف فلزی.....
۸۲

فصل اول

ساختار الکترونی و خواص نوری نانوذرات نقره

محصور در دی الکترونیک

۱-۱- مقدمه

خواص نوری مواد، از جمله ضرایب شکست و خاموشی، جذب، بازتاب و غیره همگی به آرایش الکترون‌ها در ماده مورد نظر وابسته است، به این معنی که ساختار الکترون‌ها در هر ماده تعیین کننده خواص نوری آن‌ها می‌باشد. از آنجایی که هر ماده، ساختار الکترونی مختص خود را دارد، در نتیجه هر ماده خواص نوری مختص به خود را خواهد داشت. در این فصل به بررسی خواص نوری نقره و نانوذرات آن می‌پردازیم، بدین منظور ابتدا ساختار الکترونی آن‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهیم. در ادامه به بررسی خواص نوری نانوذرات نقره در محیط‌های دی‌الکتریک خواهیم پرداخت.

۱-۲- ساختار نوار الکترونی فلزات نجیب

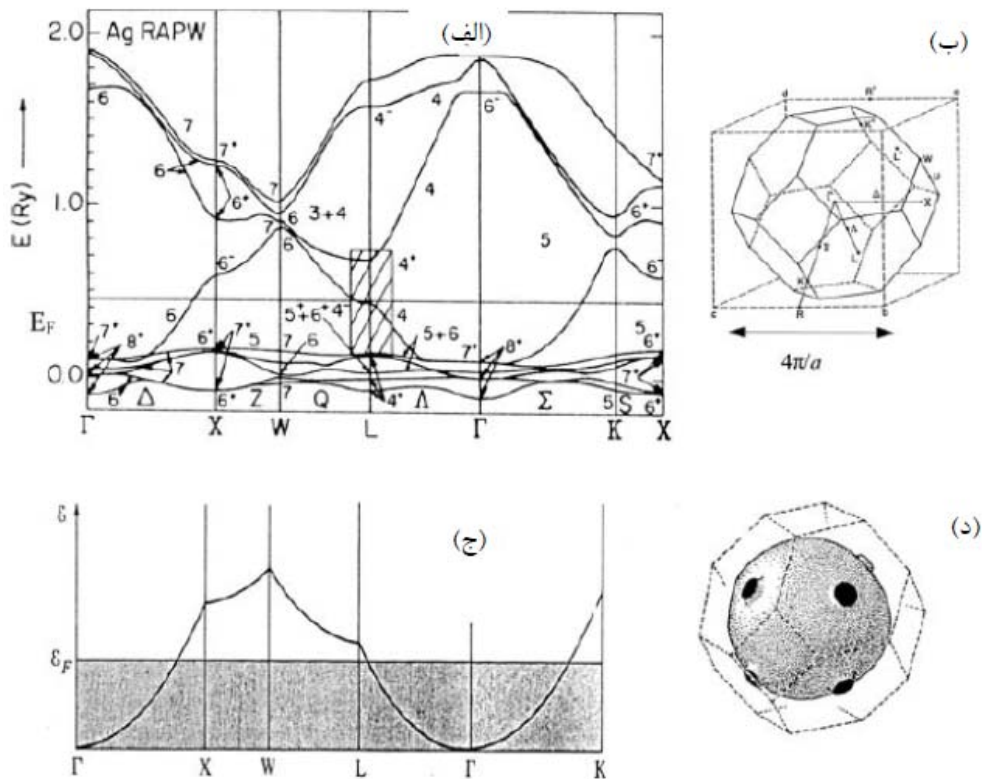
طلا، نقره و مس فلزات نجیب هستند که از اتم‌هایی با ساختار الکترونی مشابه ساخته شده‌اند، اوربیتال d آنها پر است و هر کدام یک الکترون در یک اوربیتال s دارند. این الکترون در شبکه بلوری فلز جایگزیده نیست و الکترون‌های رسانش را تشکیل می‌دهد (جدول ۱-۱).

فلزات نجیب ساختار نواری مشابهی دارند که شامل مجموعه‌ای از پنج نوار ظرفیت با پهنای انرژی نسبتاً کم است که نوارهای d را تشکیل می‌دهند و یک نوار هیبرید شده sp نیمه‌پر که نوار رسانش را تشکیل می‌دهد (شکل ۱-۱ الف). بنابراین نوارهای الکترونی یا پر هستند یا خالی، بجز نوار رسانش که تا سطح فرمی پر شده است. این تنها در دمای صفر صحیح است، اما در دماهای بالاتر تقریب بسیار خوبی برای فلزاتی است که در آنها $K_B T \ll E_F$ می‌باشد. شبکه بلوری فلزات نجیب، مکعبی‌رخ مرکزدار (fcc) است. منطقه اول بریلوئن شبکه وارون (bcc) در شکل ۱-۱ ب نشان داده شده است.

نوار رسانش شبه سهمی است و عموماً توصیف در مورد رفتار الکترون‌های رسانشی که به صورت شبه آزاد هستند را توجیه می‌کند. رابطه پاشندگی آنها به صورت زیر است:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (1-1)$$

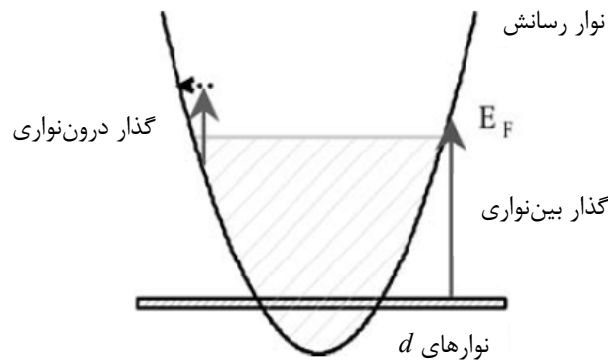
این عبارت، انرژی یک حالت از نوار رسانش با بردار موج \mathbf{k} را نشان می‌دهد که دارای انرژی صفر در ته نوار است. ساختار نوار متناظر، تصویر نسبتاً خوبی از نوار رسانش ارائه می‌دهد، که تقریب زده شده برای ساختار نواری الکترون‌های هدایت (شکل ۱-۱ ج) را توجیه می‌کند. جرم موثر الکترون، m_e ، که از ثابت دی‌الکتریک در ناحیه مادون قرمز تعیین می‌شود [۱]، در جدول ۱-۱ داده شده است. سطح فرمی، حالت‌های اشغال شده و آزاد (اشغال نشده) را در دمای صفر از هم جدا می‌کند، این سطح در دمای صفر کروی است و طرح نسبتاً خوبی از سطح فرمی واقعی بجز در مجاورت نقطه L می‌دهد (شکل ۱-۱ د).



شکل ۱-۱. الف) ساختار نواری محاسبه شده برای نقره [۲]، ب) منطقه اول بریلوئن نقره، ج) ساختار نوار الکترون‌های هدایت با تقریب الکترون آزاد [۳]، د) سطح فرمی نقره [۲].

بسیاری از خواص الکترونی تنها ناشی از تعداد کمی از نوارهای الکترونی است، که اغلب نوار رسانش هم جزئی از آنها می‌باشد، که در نزدیکی انرژی فرمی قرار دارند. این نکته حداقل به‌طور کیفی برای برهم‌کنش الکترون‌های رسانش همانند برهم‌کنش الکترون-الکترون و فونون و همچنین برای پاسخ نوری در

گستره‌ی مادون قرمز و مرئی طیف الکترومغناطیس صادق است. این خواص را به میزان زیادی می‌توان با استفاده از یک مدل ساده از ساختار نواری توصیف نمود. در این مدل نوار رسانش توسط یک مدل سهمی شکل با رابطه پاشندگی (۱-۱) توصیف می‌شود که در شکل ۲-۱ نشان داده شده است. این مدل برای تفسیر مطالعات خواص الکترونی در حالتی که انرژی فوتون از آستانه گذار بین نواری کمتر است، معتبر می‌باشد. برای فرکانس‌های نوری نزدیک به این آستانه، جزئیات ساختار نوار ظرفیت اهمیت می‌یابد. در این حالت، جذب نور تابع حالت‌های الکترونی نزدیک نقطه L ناحیه بریلوفن است که توسط Rosei و همکارانش بررسی شده است [۴ و ۵].



شکل ۲-۱. مدلی ساده از ساختار نوار الکترونی در فلزات نجیب [۶].

جدول ۱-۱ پیکربندی الکترون در ساختار اتمی فلزات نجیب

Atomic structure	a (Å)	n_e (10^{22} cm^{-3})	m_e/m_0	E_F (eV)	$\hbar\Omega_{ib}$ (eV)
Ag [Kr] $4d^{10}5s^1$	4.08	5.86	1	5.49	3.9
Au [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^1$	4.07	5.90	1	5.53	2.4
Cu [Ar] $3d^{10}4s^1$	3.61	8.47	1.5	4.67	2.1

a : ثابت شبکه، n_e : چگالی الکترون در نوار رسانش، m_e/m_0 : نسبت جرم موثر نوار رسانش به جرم الکترون آزاد، E_F : انرژی فرمی، $\hbar\Omega_{ib}$: آستانه گذار بین نواری [۳].

۳-۱- خواص نوری فلزات نجیب

خواص نوری فلزات نجیب توجه بسیاری از محققان را در اواسط قرن بیستم به خود جلب کرد. برای توصیف انتشار یک موج الکترومغناطیس در یک محیط فلزی همگن و همسانگرد خطی، ضریب شکست نوری مختلط $\tilde{n} = n + i\kappa$ در نظر گرفته می‌شود. n ضریب شکست و κ ضریب خاموشی است که با توجه به رابطه $\alpha = 4\pi\kappa/\lambda$ به ضریب جذب مربوط می‌شود. \tilde{n} با $\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2$ به تابع دی‌الکتریک $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ مربوط می‌شود. نتایج اولیه در مورد نظریه‌ی الکترون آزاد درود^۱ نشان داد که پیش‌بینی‌های این نظریه در نواحی مرئی و فرابنفش با تجربه تطابق ندارد. این مورد در فلز نقره هم که بیشینه‌ی جذب آن در نزدیکی ناحیه‌ی فرابنفش قرار دارد، صدق می‌کند. به عنوان مثال، این نظریه فرکانس پلاسما برای نقره را در حدود انرژی $9 eV$ تعیین می‌کند. مطالعات بعدی نشان دادند که بایستی علاوه بر سهم الکترون آزاد، سهم گذارهای الکترونی از نوار d به نوار رسانش sp را نیز در نظر گرفت.

۱-۳-۱- تابع دی‌الکتریک فلزات نجیب

همان‌طور که پیش از این اشاره شد، فلزات نجیب شامل طلا، نقره و مس در حالت حجمی و تحت شرایط معمولی عناصری یک ظرفیتی با ساختار بلوری fcc هستند. تابع دی‌الکتریک این فلزات تا کنون به‌طور تجربی و نظری توسط گروه‌های مختلف مورد کنکاش قرار گرفته است [۱، ۷ و ۸]. یک تجزیه و تحلیل از نتایج کلی را می‌توان در مرجع [۹] یافت.

پاسخ فلزات نجیب به یک برانگیزش الکترومغناطیس در ناحیه مرئی- فرابنفش را نمی‌توان همانند فلزات قلیایی تنها توسط رفتار الکترون‌های شبه آزاد (نوار $s-p$) توصیف نمود، بلکه بایستی تاثیر الکترون‌های مقید مشهور به الکترون‌های نوار d را هم به حساب آورد [۲]. بنابراین، تابع دی‌الکتریک کل، $\tilde{\epsilon}_m$ ، فلزات نجیب را می‌توان به صورت دو جمله نوشت. یکی وابسته به گذارهای الکترونی در محدوده‌ی نوار هدایت (گذارهای درون‌نواری) و دیگری از گذارهای نوار d به نوار هدایت (گذارهای بین‌نواری) سرچشمه می‌گیرد [۲]:

$$\tilde{\epsilon}_m(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \tilde{\epsilon}^f(\omega) + \tilde{\epsilon}^{ib}(\omega) - 1 \quad (2-1)$$

که $\tilde{\epsilon}^f(\omega)$ و $\tilde{\epsilon}^{ib}(\omega)$ به ترتیب نشان‌دهنده سهم بین‌نواری و سهم درون‌نواری است. سهم درون‌نواری را می‌توان با توجه به مدل الکترون آزاد درود محاسبه نمود که در بخش بعد به آن می‌پردازیم. سهم بین‌نواری در

1. Drud