



بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه ۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز



مطالعه و بررسی رفتار فلورسانسی نانوذرات طلا در حوزه کوانتومی

زهرا باقری، زیبا علامه و رضا مسعودی

پژوهشکده لیزر و پلاسما دانشگاه شهید بهشتی تهران

چکیده - در این مقاله، خصوصیات اپتیکی و رفتار فلورسانسی نانوذرات فلزی با مدلی تحلیلی و بر اساس اصول کوانتوم مکانیک توصیف می‌گردد. در این بررسی، ویژگی‌های پلاسمونیک نانوکره‌های فلزی طلا با شعاع ۱۰ تا ۱ نانومتر (از محدوده کلاسیک تا کوانتومی) مورد مطالعه قرار می‌گیرد. گذردهی الکتریکی و سیگنال فلورسانس نانوذرات زیر ۱۰ نانومتر تفاوت قابل توجهی در مقایسه با نانوذرات کلاسیکی دارند. نتایج این مقاله حاکی از آن است که با در نظر گرفتن اثرات کوانتوم مکانیکی قله فلورسانس نانوذرات طلا به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جابه‌جا شده و از شدت آن نیز کاسته می‌گردد.

کلید واژه - سیگنال فلورسانس، کوانتوم مکانیک، گذردهی الکتریکی، نانو ذرات طلا.

Studying the Fluorescence Behavior of Gold Nanoparticles in the Quantum Regimes

Zahra Bagheri, Ziba Allameh, Reza Massudi

Laser and Plasma Research Institute, Shahid Beheshti University, Tehran

Abstract- In this paper we describe the optical and fluorescence features of metal nanoparticles by analytical model based on fundamental quantum mechanical principles. Here, we examine the plasmonic property of gold nanospheres with radii range from 10 to 1 (extending from classical to quantum regime). Electrical permittivity and fluorescence emission of nanoparticles with ranging size below 10 nm have significant difference with classical nanoparticles. Considering quantum mechanical effects, the results indicate clear blue shift and weakening of fluorescence peaks of gold nanospheres

Keywords: Fluorescence signal, Quantum mechanics, Electrical permittivity, Gold nanoparticles.

۱- مقدمه

جمله میرایی حرکت الکترون‌ها در نانو ذرات کوانتومی به صورت زیر تصحیح می‌گردد [۳]:

$$\gamma(R) = \gamma_{bulk} + A \frac{v_f}{R} \quad (2)$$

در رابطه (2) v_f سرعت فرمی در فلزات است، که در مورد طلا $v_f = 1.41 \times 10^{16} \text{ nm/s}$ و γ_{bulk} میرایی در حالت کپهای است که برای طلا $\gamma_{bulk} = 0.07 \text{ eV/h}$ است. A نیز عدد ثابتی است که از نتایج تجربی بدست آمده و مقدار آن بین 0.1 تا 2 متغیر است. بدین ترتیب مدل درود استاندارد، که به صورت کوانتم مکانیکی تعریف شده است، به این صورت بازنویسی می‌شود [۴]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{IB} + \omega_p^2 \sum_i \sum_f \frac{S_{if}}{\omega_{if}^2 - \omega^2 - i\gamma(R)\omega} \quad (3)$$

که S_{if} قدرت نوسانگر، ω_{if} فرکانس‌های مختلف گذار الکترون‌ها، γ طبق رابطه (2) وابسته به اندازه نانوذره و ε_{IB} یک جمله اصلاحی مختلط و وابسته به فرکانس است که مربوط به گذارهای داخل باندهای الکترون‌های والانس تراز d در انرژی‌های بالا است. وزن نسبی هر گذار با جملات قدرت نوسانگر آن گذار داده می‌شود، که برای توصیف آن می‌توان از تعریف استاندارد نوسانگر هماهنگ کوانتومی استفاده کرد [۴]:

$$S_{if} = \frac{2M\omega_{if}}{\hbar N} \left| \langle f | z | i \rangle \right|^2 \quad (4)$$

که N تعداد الکترون‌های رسانش در نانوذره است. المان‌های ماتریس $\langle f | z | i \rangle$ نیز به این صورت تعریف می‌شوند:

$$\langle f | z | i \rangle = \int \psi_{n_f l_f m_f}^*(r, \theta, \varphi) \times r \cos \theta \times \psi_{n_i l_i m_i}(r, \theta, \varphi) d\tau \quad (5)$$

به طوری که ψ_{nlm} تابع موج یک ذره در یک چاه پتانسیل کروی را نشان می‌دهد:

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = j_l(\alpha r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (6)$$

که در اینجا j_l تابع بسل کروی و Y_{lm} هارمونیک کروی استاندارد است. با استفاده از روابط بازگشتی و در نظر گرفتن تبهگنی رابطه زیر برای قدرت نوسانگر بدست می‌آید:

نانوتکنولوژی، تولید کارآمد مواد در مقیاس نانومتر و بهره برداری از خواص و پدیده‌های نو ظهوری است که تنها در مقیاس نانو ظاهر می‌گردد. وقتی ابعاد ذرات به محدوده نانو وارد می‌شود، خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها متفاوت از ساختارهای کپهای می‌گردد. به همین منظور، اخیراً نانوذرات در حوزه اندازه کوانتومی (نانوذرات زیر ۱۰ نانومتر) توجه ویژه‌ای را به خود منعطف کرده‌اند [۱]. نانوذرات کوانتومی به خاطر اندازه کوچکی که دارند می‌توانند از دیواره سلول‌های بدن موجود زنده عبور کنند، از این رو نقش مهمی در کاربردهای پزشکی و درمان بیماری‌ها مانند سرطان دارند.

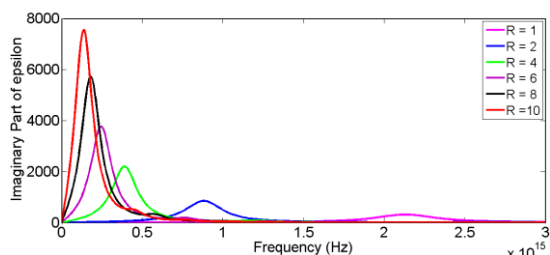
از آنجا که طیف سنجی فلورسانس روشی پرکاربرد در مطالعات نانوزیست فناوری و تشخیص بیماری‌ها از جمله دیابت به شمار می‌رود [۲]، در این مقاله، به بررسی گذردهی الکتریکی نانوذرات طلا و سیگنال فلورسانس آن‌ها در دو حوزه کلاسیک و کوانتومی پرداخته و نتایج دو حوزه را با هم مقایسه خواهیم کرد.

۲- روش کار

مدل کردن خصوصیات اپتیکی نانوذرات با اندازه‌های کوانتومی (زیر ۱۰ نانومتر) به بازنویسی گذردهی الکتریکی مدل درود نیاز دارد. برای توصیف معادلات حاکم بر طیف فلورسانسی فلزات که وابسته به تابع گذردهی الکتریکی است، از مدل درود استفاده می‌گردد. در این مدل گذردهی الکتریکی به صورت زیر بیان می‌شود:

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

که γ ثابت میرایی و ω_p فرکانس پلازماست. این مدل در روابط طیف فلورسانسی برای فلزات کپهای و همچنین نانوذرات با اندازه بیشتر از ۱۰ نانومتر به کار می‌رود. اما هنگامی که اندازه نانو ذرات کاهش می‌یابد، تا جایی که قابل مقایسه با پویش آزاد میانگین الکترون‌ها باشد (مسافتی که الکترون‌ها در بین دو برخورد طی می‌کنند)، الکترون‌ها می‌توانند از سطح فلز پراکنده شوند. پراکندگی الکترون‌ها از سطح ذره با تغییر γ در مدل درود وارد می‌شود. بنابراین تابع گذردهی الکتریکی علاوه بر فرکانس، به اندازه نانو ذرات هم وابسته می‌شود. در نتیجه،



شکل (۱): مولفه‌های حقیقی (الف) و مجازی (ب) ثابت گذردهی الکتریکی نانوذرات طلای زیر ۱۰ نانومتر با استفاده از روش تحلیلی کوانتم مکانیکی.

همانگونه که از شکل (۱) پیداست، رفتار ثابت گذردهی الکتریکی نانوذرات با کاهش اندازه آن‌ها تغییر می‌کند. همین موضوع باعث تغییر متغیرهای دیگر وابسته به ثابت گذردهی از جمله طیف جذبی، طیف فلورسانس و طول عمر و... نانوذرات کوانتمی می‌گردد.

چنانچه قبلاً نیز اشاره شد، ظهور نانوذرات در سال‌های اخیر آن‌ها را به ابزاری کارآمد در اندازه گیری‌های اپتیکی غیرخطی و توجه بیشتر به روش‌های تشخیصی اپتیکی، از جمله طیف‌سنجی فلورسانس تبدیل کرده است [۵]. بروز بیشتر این خواص ناشی از تحریک رزونانسی پلاسمون‌های سطحی در نانو ذرات است. بر اساس مطالعات تئوری انجام شده، میدان‌های الکترومغناطیسی اطراف نانوذرات فلزات نجیبی که در معرض تابش قرار می‌گیرند، به دلیل کوپل شدگی با تشدید پلاسمون‌های موضعی، تقویت می‌گردند. در واقع هنگامی که فرکانس نور فرودی به نانوذرات فلزی، با فرکانس پلاسمون سطحی برابر باشد، تشدید پلاسمون سطحی اتفاق می‌افتد. فرکانس تشدید پلاسمون سطحی در نانوذرات فلزی به شکل، اندازه و محیط اطراف بستگی دارد. بدین ترتیب، شدت فلورسانس نانوذرات را می‌توان برحسب انرژی تحریک $\hbar\omega_{exc}$ ، انرژی نشر $\hbar\omega_{em}$ و اندازه نانوذرات محاسبه کرد [۶]:

$$P = 2^4 \beta |E_0|^2 V |L^2(\omega_{exc}) L^2(\omega_{em})| \quad (10)$$

در رابطه بالا β یک ثابت تناسب، E_0 میدان فرودی و $L(\omega)$ فاکتور تصحیح میدان محلی است، که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$L(\omega) = \frac{L_{LR}}{\varepsilon(\omega) - 1 + L_{LR} \left(1 + \frac{4\pi^2 i V [1 - \varepsilon(\omega)]}{3\lambda^3} \right)} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} S_{if} &\equiv S_{n,l,\Delta n,\Delta l} \\ &= \delta_{\Delta l,-1} \frac{16l(2n+2\Delta n+l+1)^2(2n+l+2)^2}{\pi^2 n_F^3 (4n+2\Delta n+2l+3)^3 (2\Delta n-1)^3} \quad (7) \\ &+ \delta_{\Delta l,+1} \frac{16(l+1)(2n+2\Delta n+l+3)^2(2n+l+2)^2}{\pi^2 n_F^3 (4n+2\Delta n+2l+5)^3 (2\Delta n+1)^3} \end{aligned}$$

که در رابطه فوق n_F مقدار عدد کوانتمی n بر روی سطح فرمی و با شرط $l=0$ است. Δl و Δn تغییرات اعداد کوانتمی در گذار هستند.

فرض می‌کنیم که شکل فیزیکی نانوذرات تخمینی از یک کره باشد، به این ترتیب الکترون‌های رسانش به عنوان ذراتی در یک چاه کروی بی نهایت هستند که انرژی مجاز آن‌ها از روی اعداد کوانتمی ترازهایشان تعریف می‌شوند:

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{8MR^2} (2n+l+2)^2 \quad (8)$$

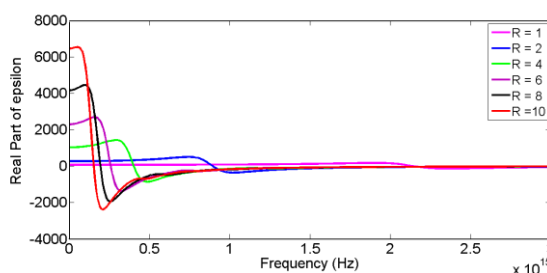
با استفاده از روابط بالا و البته محدوده‌های زیر، رابطه تابع گذردهی الکتریکی کوانتمی بدست خواهد آمد:

$$\begin{aligned} \Delta l &= 1, -1, \quad \frac{1-\Delta l}{2} \leq \Delta n \leq n_F, \\ 0 &\leq n \leq n_F - \frac{1-\Delta l}{2}, \\ 2(n_F - n - \Delta n + \frac{1-\Delta l}{2}) &\leq l \leq 2(n_F - n) \end{aligned} \quad (9)$$

نامساوی‌های رابطه (۹) که به یکدیگر وابسته هم هستند، به دلیل قواعد گذار اعمال می‌شود. با تعیین کران‌های بالا و پایین متغیرهای رابطه (۹)، تمام مقادیر لازم برای محاسبه تابع گذردهی الکتریکی بدست خواهد آمد. بدین ترتیب، تابع گذردهی مجموع چند جمله است که می‌توان بخش‌های حقیقی و موهومی آن را در حوزه کوانتمی بدست آورد.

شکل (۱) مقادیر بخش حقیقی و موهومی گذردهی الکتریکی را برای نانوذرات کروی طلا با شعاع‌های متفاوت و بر حسب فرکانس را نمایش می‌دهد.

(الف)



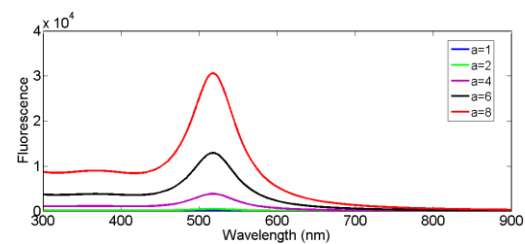
(ب)

الکتریکی نانوذرات فلزی علاوه بر فرکانس تابع اندازه نانوذرات نیز می‌باشد. همچنین نشان دادیم این تصحیح در مدل درود منجر به تفاوت رفتار در طیف فلورسانسی نانوذرات زیر ۱۰ نانومتر می‌گردد. نتایج نشان می‌دهد که با تصحیح مدل درود، شدت قله‌های فلورسانس این نانوذرات کاهش یافته و به سمت طول موج‌های آبی جابه‌جا می‌گردند.

مراجع

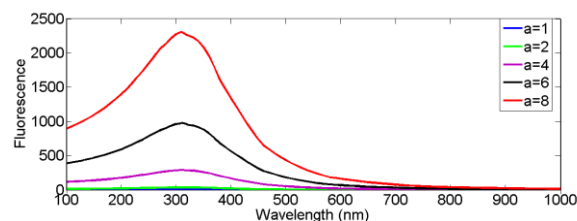
- [1] Scholl, J. A., Koh, A. L., & Dionne, J. A. (2012). Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles. *Nature*, 483(7390), 421-427.
- [2] Bagheri, Z., Massudi, R., & Ghanavi, J. (2014). Noninvasive glucose measurement by fluorescence quenching of non toxic gold nanoparticles. *Optics & Laser Technology*, 58, 135-138.
- [3] Govyadinov, A. A., Panasyuk, G. Y., Schotland, J. C., & Markel, V. A. (2011). Theoretical and numerical investigation of the size-dependent optical effects in metal nanoparticles. *Physical Review B*, 84(15), 155461.
- [4] de la Osa, R. A., Sanz, J. M., Saiz, J. M., González, F., & Moreno, F. (2012). Quantum optical response of metallic nanoparticles and dimers. *Optics letters*, 37(23), 5015-5017.
- [5] Anger, P., Bharadwaj, P., & Novotny, L. (2006). Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence. *Physical review letters*, 96(11), 113002.
- [6] Boyd, G. T., Rasing, T., Leite, J. R. R., & Shen, Y. R. (1984). Local-field enhancement on rough surfaces of metals, semimetals, and semiconductors with the use of optical second-harmonic generation. *Physical Review B*, 30(2), 519.
- [7] Mohamed, M. B., Volkov, V., Link, S., & El-Sayed, M. A. (2000). The lightning'gold nanorods: fluorescence enhancement of over a million compared to the gold metal. *Chemical Physics Letters*, 317(6), 517-523.

در رابطه (12)، مقدار صورت کسر برای نانوذرات کروی عدد ۳، V حجم کره و $\varepsilon(\omega)$ تابع گذردهی مختلط است. شکل (۲) نمودار فاکتور $P/\beta|E_0|^2$ را برای نانوذرات کروی با شعاع‌های مختلف (a)، که با طول موج ۵۰۰ نانومتر تحریک شده‌اند را نشان می‌دهد که بدون در نظر گرفتن اثرات کوانتومی رسم شده است. نتایج نمودار شکل (۲) توافق بسیار خوبی با نتایج تجربی و تئوری مقاله [۷] دارد.



شکل (۲): طیف گسیلی فلورسانس نانوذرات کروی با در نظر گرفتن مدل درود

اما همانطور که پیشتر گفته شد، استفاده گذردهی الکتریکی مدل درود برای نانوذرات زیر ۱۰ نانومتر صحیح نبوده و لذا تصحیحات کوانتومی ذکر شده باید لحاظ شود. نمودار شکل (۳) شدت تابش فلورسانس نانوذرات زیر ۱۰ نانومتر را بعد از اعمال این تصحیحات نشان می‌دهد. مقایسه شکل‌های (۲) و (۳) نشان می‌دهد که در صورت اصلاح مدل درود برای نانوذرات کوانتومی زیر ۱۰ نانومتر و وارد نمودن جملات دربرگیرنده اثرات کوانتومی، قله طیف گسیلی فلورسانس نانوذرات طلا علاوه بر کاهش شدید (بیش از ۱۰ برابر)، دچار جابجایی به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر نیز می‌گردد.



شکل (۳): طیف گسیلی فلورسانس نانوذرات کروی با اصلاح مدل درود و در نظر گرفتن اثرات کوانتومی

نتیجه‌گیری

در این مقاله ابتدا به تصحیح مدل درود برای بیان تابع گذردهی الکتریکی پرداختیم و نشان دادیم که گذردهی