

## بررسی خواص پلاسمونیک و ترموپلاسمونیک نانوذرات دوتایی شش گوشه نامتقارن ناهمگن و نقاط ایزوسبستیک

فهیمة نوری<sup>۱</sup>، عباس آذریان<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> مری، فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران

<sup>۲</sup> دانشیار، فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم، ایران

### چکیده

در سال های اخیر، علاقه روزافزونی به استفاده از نانوذرات پلاسمونیک به عنوان نانومنابع حرارتی با قابلیت کنترل از راه دور توسط نور به وجود آمده است که منجر به پیدایش علم ترموپلاسمونیک شده است. در این راستا، نانوذرات با اشکال، ترکیبات و مواد مختلف، توانایی ذاتی ایجاد تولید گرمایی محدود در مقیاس نانو را دارند. بنابراین، در این مقاله، خواص پلاسمونیک و ترموپلاسمونیک نانوذرات دوتایی حلقوی شش گوشه به صورت ناهمگن از ترکیب های  $Cu-Au$ ،  $Ag-Au$  و  $Cu-Ag$  بررسی شده است. نقاط ایزوسبستک و انرژی کوپل شدگی ناشی از شکافی که در مدهای پلاسمونیک طیف جذبی به دلیل تغییر قطبش نور ایجاد می شود بررسی و محاسبه شده است. نتایج به دست آمده نشان می دهد که با ترکیب نانوذرات دوتایی ناهمگن از جنس نقره و مس در قطبش نور موازی با محور دایمر می توان میدان الکتریکی را تا ۲۹۳ برابر تقویت کرد و بیشترین تغییر دما در نانوذرات دوتایی ناهمگن  $Ag-Au$  با مقدار  $\Delta T_{max}=417^\circ C$  در قطبش  $L$  مربوط می شود.

واژگان کلیدی: ترموپلاسمونیک، نانوذرات دوتایی ناهمگن، انرژی کوپل شدگی، نقاط ایزوسبستیک

### اطلاعات مقاله

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱/۱۲

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۹/۱

تاریخ چاپ: ۱۴۰۳/۹/۲۱

شاپای چاپی: 2588-493x

شاپای الکترونیکی: 2588-4921

\* نویسنده مسئول

[f.noori3305@gmail.com](mailto:f.noori3305@gmail.com)



### مقدمه

هنگامی که سطح یک نانوذره فلزی تحت تابش نور قرار می گیرد، الکترون های رسانایی روی سطح آن به طور جمعی شروع به نوسان می کنند که پلاسمون نامیده می شود، این خواص پلاسمونیک منحصر به فرد نانوذرات فلزی در سال های اخیر نانوذرات فلزی به دلیل خواص نوری و حرارتی مورد توجه زیادی قرار گرفته اند.

نوسانات الکترون ها در نانوذره ممکن است غیر انتشاری باشند که پلاسمون سطحی جایگزین (LSP) نامیده می شوند [۱] و اگر فرکانس نور تابیده شده با فرکانس پلاسمون سطحی نانوذره برابر

باشد، در این صورت پدیده تشدید پلاسمون سطحی (SPR) رخ می دهد که باعث افزایش پراکندگی و جذب نور توسط نانوذره می شود [۲].

جذب نور فرودی توسط نانوذرات منجر به تولید گرما در ابعاد نانومتری می شود که با تنظیم فرکانس و شدت نور فرودی می توان گرمای تولید شده توسط نانوذرات را از راه دور کنترل کرد [۳]. این خاصیت نانوذرات کاربردهای مختلفی در زمینه هایی مانند فیزیک [۴]، سلول های خورشیدی/ترموفوولتائیک و ترموالکتریک [۵]، ضبط

شبیه‌سازی‌های نوری مربوط به نانوذرات طلا، معمولاً با نتایج تجربی مطابقت بسیار خوبی دارند، به شرطی که از مجموعه داده‌های جانسون و کریستی استفاده شود [۲۴].

مس و نقره رسانایی بالاتری نسبت به طلا از خود نشان می‌دهند و می‌توانند مواد پلاسمونیک عالی باشند [۲۵]. استفاده از نقره در پلاسمونیک رایج است [۲۶]. اما تشدید پلاسمونی آن معمولاً از آنچه که به صورت تجربی مشاهده شده، بیشتر تخمین زده می‌شود. این اختلاف ناشی از اکسیداسیون نقره است. [۲۷ و ۲۸] در نتیجه کنترل آن سخت است و به شدت رزونانس پلاسمونی را تخریب می‌کند. به این دلیل، استفاده از خصوصیات برجسته پلاسمونی نقره در عمل سخت است [۲۹].

اعداد بدون بعد فارادی و ژول پارامترهای توصیف کننده توانایی نانوذره در افزایش میدان الکتریکی و توانایی نانوذره برای تولید گرما به ترتیب هستند. روابط توصیف کننده این کمیت‌های بدون بعد به این صورت هستند:

$$Fa = |E_{max}/E_0|^2 \quad (1)$$

$$Jo = \frac{e\epsilon''}{n_s} \left| \frac{E_{in}}{E_0} \right|^2 \quad (2)$$

که در آنها  $E_{max}$  بیشینه میدان موضعی،  $E_0$  میدان الکتریکی موج الکترومغناطیسی فرودی،  $e$  بار الکتریکی،  $\epsilon''$  قسمت موهومی تابع دی الکتریک ماده،  $n_s$  ضریب شکست محیط و  $E_{in}$  میدان الکتریکی در قسمت مورد بررسی است [۱].

در جدول (۱) عدد ژول و فارادی برای فلزات طلا، نقره و مس آورده شده است. با توجه به اینکه عدد ژول و فارادی طلا و مس نزدیک به هم هستند و انتظار رفتاری مشابه در آنها داریم.

جدول ۱: اعداد بدون بعد ژول ( $Jo^0$ ) و فارادی ( $Fa^0$ ) در طول

$T_s(^{\circ}C)$	موجهای تشدید $[\lambda_{res}(nm)]$			
	$Jo^0$	$Fa^0$	$\lambda_{res}(nm)$	
1064	6.32	19.6	528	gold

مغناطیسی با کمک گرما برای ذخیره سازی داده های با چگالی بالا [۶]، شیمی [۷-۹]، زیست‌شناسی [۱۰،۱۱]، حسگرهای زیستی [۱۲]، پزشکی [۱۳-۱۶] و فتوترابی در درمان سرطان [۱۷-۱۹] دارد. لازم به ذکر است که این فرآیند تنها به تولید گرما ختم نمی‌شود، بلکه شامل انتقال گرما از نانوذرات به محیط اطراف نیز می‌باشد [۲۰].

نانوذرات فلزی بیشترین نور را در حالت تشدید پلاسمونیک جذب خواهند کرد و بنابراین می‌توان انتظار داشت که گرمای تولید شده در فرکانس تشدید پلاسمونیک بالاترین مقدار ممکن را داشته باشد. طول موج تشدید پلاسمونیک به عوامل مختلفی مانند نوع نانوذرات و محیط اطراف، شکل و اندازه نانوذرات، ماده تشکیل دهنده نانوذرات و طول موج نور فرودی بستگی دارد. بنابراین، بسیاری از محققین تأثیر پارامترهای فوق را بر روی خواص ترموپلاسمونیک نانوذرات بررسی کرده‌اند. نتایج اخیر نشان می‌دهد که داشتن گوشه‌ها و لبه‌های تیز در مورفولوژی نانوذرات باعث افزایش حداکثر میدان الکتریکی و همچنین گرمای تولید شده توسط نانوذرات می‌شود [۱]. از سوی دیگر، قرار دادن نانوذرات در نزدیکی یکدیگر به دلیل برهمکنش میدان‌های الکتریکی موضعی هر نانوذره با نانوذرات دیگر می‌تواند به افزایش میدان و در نتیجه دما کمک می‌کند [۲۱].

فلزات نجیب به ویژه طلا، نقره و مس در مقایسه با مواد دیگر در پلاسمونیک کاربرد فراوان تری دارند. از آنجایی که بخش موهومی تابع دی‌الکتریک این فلزات در نواحی مادون قرمز (NIR)، مرئی و فرابنفش (UV) قرار دارد، در نتیجه طول موج تشدید پلاسمونیک در این نواحی و مقدار جذب در این مناطق افزایش می‌یابد و اگر از مجموعه داده‌های جانسون و کریستی استفاده شود [۲۲]، شبیه سازی‌های نوری آنها با نتایج تجربی مطابقت بسیار خوبی دارند [۲۳].

از میان فلزات نجیب، طلا در بسیاری از کاربردهای پلاسمونیک، انتخاب می‌شود. زیرا تشدید پلاسمونی آن نه تنها در محدوده مرئی، بلکه در NIR قرار دارد و بافت‌های انسانی جذب ضعیفی در این رنج طیفی دارند و برای کاربردهای پزشکی مناسب هستند، همچنین زیست سازگار است و سمیت سلولی کمی دارد، در شیمی طلا کاربرد فراوانی دارد زیرا طلا در حضور اکسیژن اکسید نمی‌شود و

### ۱- روش تحقیق

مقدار نور جذب شده توسط نانوذرات به سطح مقطع جذب

( $\sigma_{abs}$ ) آن وابسته است که با رابطه زیر بیان می‌شود [۱]:

$$\sigma_{abs} = \frac{k}{\epsilon_0 |E_0|^2} \int Im(\epsilon_\omega) |E(r)|^2 dr \quad (3)$$

در این رابطه  $k = \frac{n\omega}{c}$  بردار موج،  $n$  ضریب شکست محیط اطراف،  $\epsilon_\omega$  تابع دی‌الکتریک ماده نانوذره،  $E_0$  دامنه میدان الکتریکی نور فرودی و  $E(r)$  میدان الکتریکی کل است. ضمن آنکه انتگرال بر روی حجم نانوذره گرفته می‌شود. زمانی که نانوذرات فلزی در معرض میدان الکترومغناطیسی قرار می‌گیرند، بارهای آزاد نانوذرات با فرکانس میدان الکتریکی تابانده شده، نوسان می‌کنند. این نوسان الکتریکی که چیزی جز یک جریان الکتریکی در یک فلز نیست، باعث اتلاف انرژی می‌شود که به اثر گرمایش ژول معروف است. از این‌رو، چگالی توان گرمایی کل در نانوذرات فلزی در هر زمان  $t$  و هر مکان  $r$  به صورت زیر خواهد بود [۱]:

$$Q = \frac{\omega}{\gamma} \epsilon_0 Im(\epsilon) \int |E(r)|^2 dr \quad (4)$$

از سوی دیگر گرما را می‌توان به صورت تابعی از سطح مقطع جذب بیان کرد:

$$Q(r) = \sigma_{abs} I \quad (5)$$

که در این رابطه  $I = nc\epsilon_0 E_0^2 / 2$  شدت تابش موج فرودی است. نانوذرات را در محیطی با رسانندگی گرمایی  $K$ ، چگالی  $\rho$  و ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت  $C_p$  در نظر می‌گیریم که این پارامترها ممکن است به مکان نیز وابسته باشند. در چنین محیطی، یک تغییر دمای موضعی  $\delta T(t, r)$  منجر به تغییر موضعی تراکم انرژی گرمایی  $\delta u_{th}(t, r)$

silver	355	118	52.0	961
copper	585	15.2	2.65	1085

بنابراین بر اساس جدول (۱) کاملاً طبیعی به نظر می‌رسد که در میان مواد و هندسه‌های مختلف نانوذرات، به دنبال شرایطی باشیم که منجر به وقوع قله تشدید پلاسمونی در ناحیه مادون قرمز گردد [۳۰].

ساده‌ترین توصیف حالت‌های پلاسمون جمعی، برهمکنش دوقطبی-دوقطبی در طول جفت‌شدن دو نوسانگر مجاور است. برای دو کره‌ی فلزی مجاور، یک تشدید انرژی پایین‌تر مربوط به دو دوقطبی هم‌تراز طولی است که منجر به یک پیک جذب قوی در طیف نوری می‌شود. برای رزونانس انرژی بالاتر، دوقطبی‌های جفت شده یکدیگر را خنثی می‌کنند، در نتیجه تشدید با یک گشتاور دوقطبی خالص صفر ایجاد می‌شود که با نور فرودی برهمکنش نمی‌کند و در طیف جذب نوری جفت ذره ظاهر نمی‌شود. بسته به اندازه نانوذرات و فاصله بین ذرات، مضرب‌های مرتبه بالاتر نیز می‌توانند نقش مهمی در حالت‌های پلاسمون جمعی ایفا کنند [۳۱] که کاربردهای متعددی مانند رزونانس‌های فانو [۳۲]، نانودیود نوری [۳۳] دارا می‌باشد که توسط تشدید پلاسمونیک نامتقارن در آرایه‌های مختلف از نانوذرات دوتایی مانند نانو نوارهای دوتایی فلزی [۳۴ و ۳۵]، نانودیسک دوتایی [۳۶ و ۳۷]، و جفت صفحات فلزی [۳۸ و ۳۹] ایجاد شده است.

از آنجا که قرار دادن این نانوذرات در کنار یکدیگر با مواد مختلف می‌تواند به تنظیم طول موج تشدید در ناحیه دلخواه کمک نماید و در کارهای تجربی ممکن است از نانوذرات با ترکیب مختلف از مواد استفاده شود بنابراین در مقاله حاضر به بررسی تاثیر جنس نانوذرات بر روی اندازه تغییرات میدان الکتریکی و دمای موضعی که توسط نانوذرات ایجاد می‌شود، پرداخته شده است.

بررسی پدیده‌های ترموپلاسمونیک نیازمند یک چارچوب تئوری است که در آن از اپتیک و ترمودینامیک استفاده می‌شود در ادامه مبانی نظری تولید گرما توسط نانوذرات به اختصار بیان می‌گردد.

جرم الکترون،  $\omega C$  فرکانس کوپل شدگی و  $\gamma$  ضریب میرایی است. در اینجا، اثرات نیروی مغناطیسی نادیده گرفته می‌شود. ضمن آنکه میدان برای هر دو نانوذره یکسان در نظر گرفته شده است.

حال با فرض اینکه میدان الکترومغناطیسی اعمال شده مطابق با عامل  $e^{-i\omega t}$  تغییر کند. از آنجایی که جابه‌جایی الکترون در مقایسه با طول موج کوچک است، حرکت الکترون وابستگی زمانی یکسانی با میدان دارد، با حل مستقیم معادلات روابط زیر برای  $r_1$  و  $r_2$  استخراج می‌گردد:

$$\begin{cases} r_{01} = \frac{e}{m} E_0 \frac{(\omega_c^2 + \beta_2)}{(\beta_1 \beta_2 - \omega_c^4)} \\ r_{02} = r_{01} \frac{\beta_1}{\omega_c^2} - \frac{e}{m \omega_c^2} E_0 \end{cases} \quad (10)$$

که در آنها مقادیر  $\beta_1$  و  $\beta_2$  به صورت زیر است:

$$\begin{cases} \beta_1 = \left( \omega^2 + \omega_1^2 + \omega_c^2 - \frac{\gamma}{m} (i\omega) \right) \\ \beta_2 = \left( \omega^2 + \omega_2^2 + \omega_c^2 - \frac{\gamma}{m} (i\omega) \right) \end{cases} \quad (11)$$

چگالی پلاریزاسیون ماکروسکوپی  $\mathbf{P}$  از رابطه زیر بدست می‌آید:

$$P = -\frac{N}{V} e(r_1 + r_2) = \alpha E_0 \quad (12)$$

که در آن  $N$ ،  $\alpha$  و  $V$  به ترتیب تعداد دوقطبی‌ها، قطبش پذیری و حجم هستند و مقدار قطبش‌پذیری از رابطه‌ی (۱۳) بدست می‌آید:

$$\begin{aligned} \alpha &= -\frac{N e^2}{V m} \left[ -\frac{1}{\omega_c^2} + \frac{(\omega_c^2 + \beta_2) \left( \frac{\beta_1}{\omega_c^2} + 1 \right)}{(\beta_1 \beta_2 - \omega_c^4)} \right] \\ &= -\frac{N e^2}{V m \omega_c^2} \left[ \frac{\omega_c^2 (\beta_1 + \beta_2) + 2\omega_c^4}{(\beta_1 \beta_2 - \omega_c^4)} \right] \end{aligned} \quad (13)$$

با قرار دادن مقادیر  $\beta_1$  و  $\beta_2$  در رابطه بالا خواهیم داشت:

انرژی در واحد حجم) می‌شود. این کمیت‌ها توسط رابطه زیر به هم مربوط هستند:

$$u_{th}(r, t) = \rho c_p \delta T \quad (6)$$

علاوه بر این، مطابق با قانون فوریه بردار چگالی شار گرمایی  $J_{th}(r, t)$  متناسب با گرادیان دما است:

$$J_{th}(r, t) = -\kappa \nabla T \quad (7)$$

به کمک روابط بالا و پایستگی انرژی، رابطه تغییرات فضا-زمانی دما به صورت زیر بدست خواهد آمد [۱]:

$$\rho c_p \delta_t T - \kappa \nabla^2 T = q \quad (8)$$

می‌توان این معادله را برای نانوذرات مختلف حل کرد و معادله توزیع دما در اطراف نانوذرات را به دست آورد. لازم به ذکر است که چگالی توان حرارتی  $q$  فقط در داخل نانوذرات فلزی غیر صفر در نظر گرفته شده و در خارج از نانوذرات فلزی (محیط اطراف) معادله همگن انتشار گرما حل می‌گردد [۲۵].

اگر نانوذرات در یک نانوذره دوتایی ۱ که نا متقارن است، به اندازه کافی کوچک فرض شوند، بارهای الکتریکی آنها یک دوقطبی الکتریکی تشکیل می‌دهند. می‌دانیم که میدان الکترومغناطیسی نیروی لورنتس را بر دوقطبی‌های الکتریکی اعمال می‌کند. از این رو، هر الکترون با بار  $-e$  در فاصله  $r$  از تعادل خود حرکت می‌کند.

اگر میدان محلی دوقطبی‌ها نادیده گرفته شود، معادله حرکت الکترون‌ها در نانوذرات دوتایی که توسط میدان الکتریکی خارجی نوسانی  $E(r, t)$  به نوسان واداشته می‌شوند، برابر است با:

$$\begin{cases} m \left( \frac{d^2 r_1}{dt^2} \right) + \gamma_1 \frac{dr_1}{dt} + m \omega_1^2 r_1 + m \omega_c^2 (r_1 - r_2) = -e E(r_1, t) \\ m \left( \frac{d^2 r_2}{dt^2} \right) + \gamma_2 \frac{dr_2}{dt} + m \omega_2^2 r_2 + m \omega_c^2 (r_2 - r_1) = -e E(r_2, t) \end{cases} \quad (9)$$

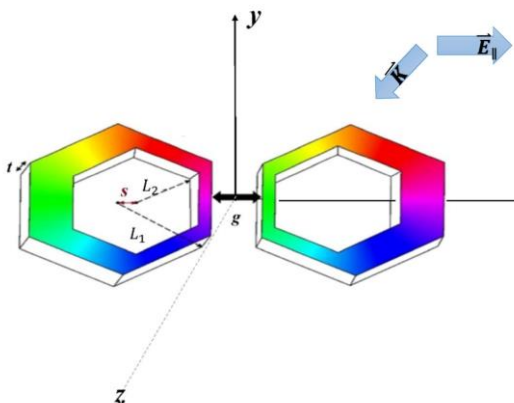
معادله اول مربوط به الکترون‌ها در نانوذره سمت راست و معادله دوم مربوط به الکترون‌های نانوذره سمت چپ است و به علت اینکه نانوذرات دارای ارتفاع‌های متفاوت هستند. الکترون‌های آنها با بسامد زاویه‌ای متفاوت ( $\omega_1$  و  $\omega_2$ ) نوسان می‌کنند. در این معادلات  $m$

۲- یافته ها

در این مقاله سطح مقطع جذب نانوذرات به روش المان محدود در حوزه زمان (FDTD) محاسبه و سپس توزیع دما بر روی سطوح و محیط اطراف نانوذرات به ازای طول موج تشدید پلاسمونی طیف جذب نانوذرات محاسبه شده است [۴۲].

در تمام شبیه‌سازی‌ها از تابش موج تخت با طول موج بین 200 تا 2000nm با شدت  $I = 1 \frac{kW}{m^2}$  استفاده شده است زیرا در فلزات نجیب مانند نقره طول موج تشدید پلاسمون سطحی در محدوده مرئی و مادون قرمز نزدیک واقع می‌شود، ضمن آنکه نانوذرات بر روی زیرلایه‌ای از جنس آلومینا و در محیط هوا در قرار دارند.

نانوذرات شبیه‌سازی شده به صورت دوتایی (دایمر) و متشکل از دو نانوذره شش ضلعی با شعاع محاطی  $L_1 = 60 \text{ nm}$  و ضخامت  $t = 12 \text{ nm}$  هستند و درون نانوذرات حفره‌ای با شعاع محاطی  $L_2 = 40 \text{ nm}$  قرار دارند که فاصله مرکز حفره از مرکز نانوذره  $s = 18 \text{ nm}$  است. همچنین قطبش میدان الکتریکی در جهت محور X ها مطابق با شکل (۱) در نظر گرفته شده است.



$$\alpha = -\frac{N}{V} \frac{e^2}{m\omega_c^2} \times$$

$$\frac{\omega_c^2(2(\omega^2 + \omega_c^2 - \frac{\gamma}{m}(i\omega)) + \omega_1^2 + \omega_2^2) + 2\omega_c^4}{2 + \omega_c^2)^2 + (\frac{\gamma}{m}(i\omega))^2 + (\omega^2 + \omega_c^2)(\omega_1^2 + \omega_2^2) + (\omega_1^2\omega_2^2)} + i[-2(\frac{\gamma}{m}(\omega))(\omega^2 + \omega_c^2) - \frac{\gamma}{m}(\omega)(\omega_1^2 + \omega_2^2)]$$

از طرف دیگر می‌دانیم رابطه قطبش پذیری و سطح مقطع جذب به این صورت است:

$$C_{\text{abs}} = \frac{K}{\epsilon_0} \text{Im}(\alpha) \quad (15)$$

با توجه به معادله فوق، زمانی که مخرج قسمت موهومی قطبش پذیری حداقل باشد، شرط تشدید برآورده می‌شود، از این رو در سه فرکانس انتظار جذب بیشتری داریم که یکی از آنها نسبت به بقیه مقدار کمتری دارد:

$$\omega_{\text{min}} = \sqrt{\omega_c^2 + \frac{\omega_1^2 + \omega_2^2}{2}} \quad (16)$$

$$\omega_{\pm} = \sqrt{-((\omega_c^2 - \frac{\gamma^2}{2m^2} + \frac{\omega_1^2 + \omega_2^2}{2})) \pm \sqrt{(\omega_{\text{min}}^2 + \frac{\gamma^2}{2m^2})^2 - (\omega_c^2\omega_1^2 + \omega_c^2\omega_2^2 + (\omega_1^2\omega_2^2) + \omega_c^4)}} \quad (17)$$

لذا انتظار داریم که یک شکاف در مد پلاسمونی بدلیل کوپل شدگی میان نانوذرات نامتقارن رخ دهد. همچنین مقدار انرژی کوپل شدگی با رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\Delta E = \frac{\hbar c}{\lambda^2} \Delta \lambda \quad (18)$$

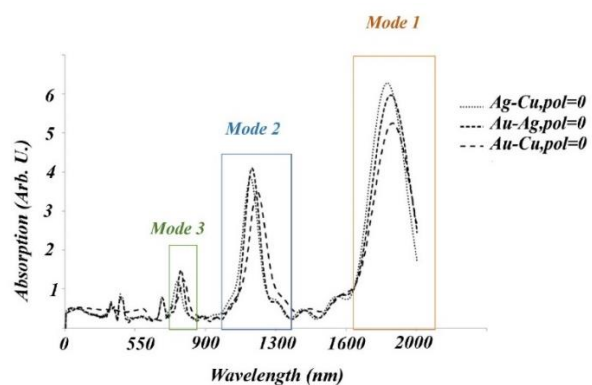
توزیع میدان نزدیک نوری برخی از نانوساختارهای فلزی نامتقارن به شدت به قطبش نور فرودی وابسته است، در حالی که توان جذب شده و در نتیجه افزایش دما وابسته به قطبش نیست. این نوع نانوساختارها در سال ۲۰۱۷م معرفی شدند و آنها را نانوساختار ایزوبستی ۲ فتوترمال (PIN) نامیدند [۴۰]. ایزوبستیک مفهومی است که می‌تواند کاربردهای متعددی در پلاسمونیک داشته باشد. استفاده در نانوشیمی، ضبط مغناطیسی به کمک گرما و یا تشکیل ریزحباب‌ها، تنها برخی از موارد کاربرد نقاط ایزوبستی هستند [۴۱]. در این مقاله به نقاط ایزوبستی ساختار پرداخته می‌شود.

<sup>2</sup> Isosbestic points

شکل ۱: تصویر شماتیک پارامترهای هندسی نانوذرات شبیه سازی شده، جهت تابش و قطبش نور فرودی.

یکی از شرایط یا پارامترهایی که می‌توان در نانوذرات دوتایی تغییر داد و میدان و دما را بررسی کرد جنس یا ماده نانوذرات است. ممکن است نانوذرات هر دو از یک ماده تشکیل شده باشند که به این نانوذره دوتایی نانوذره دوتایی همگن<sup>۳</sup> گفته می‌شود و یا جنس نانوذرات متفاوت باشد که به این نانوذرات دوتایی ناهمگن<sup>۴</sup> گفته می‌شود. ما در اینجا به بررسی نانوذرات دوتایی ناهمگن از جنس طلا، نقره و مس می‌پردازیم.

شکل (۲) سطح مقطع جذب نانوذرات دوتایی ناهمگن از جنس Au-Ag و Ag-Cu و Au-Cu را نمایش می‌دهد. سه مد پلاسمونی عمده در طیف جذب مشاهده می‌شود. در مد اول و دوم، قله طیف Ag-Cu ارتفاع بیشتری نسبت به بقیه دارد و جابه‌جایی آبی در طیف نانوذرات دوتایی ناهمگن که دارای نقره هستند دیده می‌شود. اگر چه رفتار مد دوم شبیه به مد اول است ولی قله جذب نانوذرات دوتایی ناهمگن Au-Ag نسبت به بقیه بلندتر است. در مد سوم ترتیب ارتفاع قله‌ها شبیه به مد دوم است و جابه‌جایی آبی خاصی دیده نمی‌شود. پهنای پیک در نانوذرات دوتایی ناهمگن در مدهای مختلف تقریباً شبیه هم است و مقدار کمی نانوذرات دوتایی ناهمگن دارای نقره تیزتر و باریک‌تر هستند.



شکل ۲: مدهای مختلف سطح مقطع جذب نانوذرات دوتایی ناهمگن از جنس Au-Cu و Ag-Cu و Au-Ag.

با تغییر قطبش نور می‌توان میدان الکتریکی و تغییرات دما را در این نانوذرات دوتایی ناهمگن مطالعه کرد. شکل (۳) طیف جذب این نانوذرات دوتایی ناهمگن را در قطبش صفر (جهت میدان الکتریکی موازی با محور نانوذرات دوتایی ناهمگن، L) و قطبش ۹۰ درجه (جهت میدان الکتریکی عمود بر محور نانوذرات دوتایی ناهمگن، T) نشان می‌دهد. شکل (۳-a) سطح مقطع طیف جذبی نانوذرات دوتایی ناهمگن Ag-Cu را در قطبش L و T نشان می‌دهد. در قطبش L سه پیک با سه حالت پلاسمون به ترتیب در طول موج‌های ۱۱۵۰، ۱۸۵۰، ۷۹۲ و در قطبش T دو حالت در طول موج‌های ۱۳۳۳ و ۸۲۸ نانومتر دیده می‌شود.

در مورد نانوذرات دوتایی ناهمگن Au-Ag (۳-b) در قطبش L، سه قله یا سه حالت پلاسمون به ترتیب در طول موج‌های ۱۸۷۰، ۱۱۵۰ و ۸۰۶ نانومتر ظاهر می‌شوند و در قطبش T، دو حالت در طول موج‌های ۱۳۴۰ دیده می‌شود و ۸۳۵ نانومتر در نهایت، در نانوذرات دوتایی ناهمگن Au-Cu مانند دیگر نانوذرات دوتایی ناهمگن، شاهد سه قله در قطبش L و دو قله در قطبش T هستیم که در شکل (۳-c) مشخص شده است.

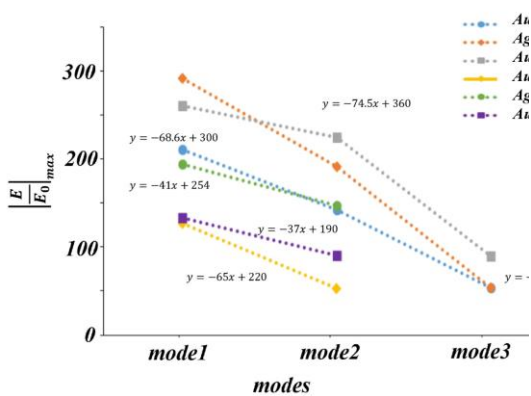
در بررسی طیف سطح مقطع جذب دایمرهای مختلف، طول‌موج‌هایی را می‌توان مشاهده کرد که در آنها با تغییر قطبش نور، میزان جذب تغییر نمی‌کند. شکل (۳) با نقاط زرد، نقاط ایزوسبستی نانوذرات دوتایی ناهمگن نشان داده شده است. به دلیل مورفولوژی و عدم تقارن منحصر به فرد در نانوذرات دوتایی مورد بررسی در این کار، تعداد نقاط ایزوسبستی نسبتاً زیادی است.

اتفاق جالب دیگری که در طیف جذب نانوذرات دوتایی ناهمگن رخ داد، شکاف کوپل‌شدگی است. در طیف جذب با تغییر قطبش از حالت عمودی به موازی دو قله به سه قله شکافته شده است و حداقل انرژی کوپلینگ در نانوذرات

<sup>4</sup> Hetrodimer

<sup>3</sup> Homodimer

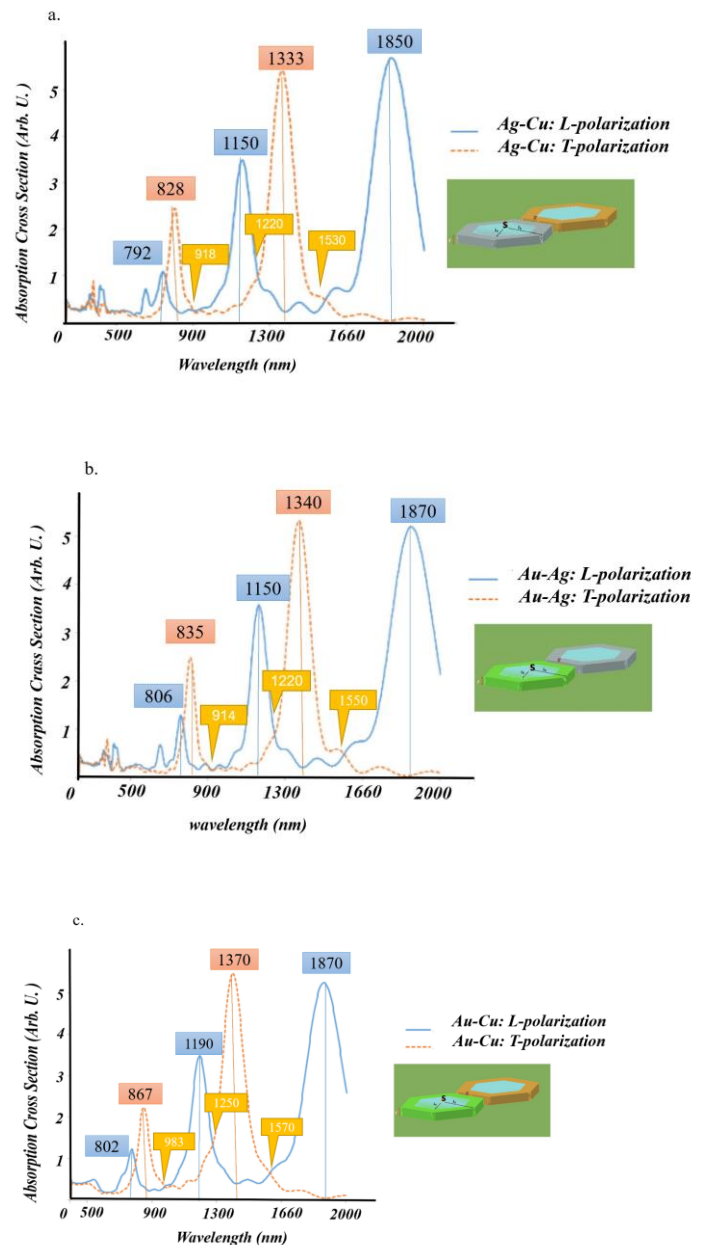
شکل (۴) نسبت میدان الکتریکی موضعی به میدان الکتریکی اولیه برای سه مد نانوذرات دوتایی ناهمگن در پلاریزاسیون L و T نمایش می‌دهد. همانگونه که از نمودار مشخص است مقدار میدان الکتریکی نسبی در قطبش L مقدار بیشتری نسبت به میدان در قطبش T دارد. بیشترین مقدار میدان نسبی در مد اول نانوذرات دوتایی ناهمگن Ag-Cu با مقدار  $\left| \frac{E}{E_0} \right|_{max} = 293$  پدیدار می‌شود. مدهای سوم قطبش L مقدار تغییرات انرژی کمتری نسبت به بقیه مدها دارند.



شکل ۴: نمودار تغییرات میدان  $\left| \frac{E}{E_0} \right|_{max}$  در مدهای نانوذرات دوتایی ناهمگن در قطبش‌های L و T.

همچنین شکل (۵) توزیع بیشینه میدان الکتریکی نسبی مد اول نانوذرات دوتایی ناهمگن Ag-Cu در پلاریزاسیون L و T نمایش می‌دهد. همانگونه که در نمودار شکل (۴) دیده می‌شود در این مد نانوذرات دوتایی ناهمگن بیشترین تغییرات میدان را دارند و توزیع میدان در نانوذرات دوتایی کاملاً با جهت قطبش مطابقت دارد. بیشترین تغییرات میدان در قطبش L در گپ و در قطبش T در نقاط تیز بالا و پایین نانوذرات دوتایی اتفاق می‌افتد.

دوتایی Ag-Cu برابر با  $0.656 \text{ meV}$ . برای نانوذرات دوتایی Au-Ag برابر با  $0.656 \text{ meV}$  و نهایتاً برای نانوذرات دوتایی Au-Cu برابر با  $0.656 \text{ meV}$  مطابق با رابطه (۱۸) به‌دست آمده است.



شکل ۳: سطح مقطع طیف جذب نانوذرات دوتایی ناهمگن Ag-Au, Au-Ag و Cu-Ag. سطح مقطع جذب نانوذرات دوتایی ناهمگن Cu در قطبش L و T. سطح مقطع جذب نانوذرات دوتایی ناهمگن Au-Ag در قطبش L و T. سطح مقطع جذب نانوذرات دوتایی ناهمگن Au-Cu در قطبش L و T.

جدول ۲: تغییرات دما در نانوذرات دوتایی ناهمگن Ag-Cu.  
 جدول ۳: تغییرات دما در نانوذرات دوتایی ناهمگن Ag-Cu.  
 در قطبش L و T.  
 در قطبش L  $\Delta T_{max}$  a

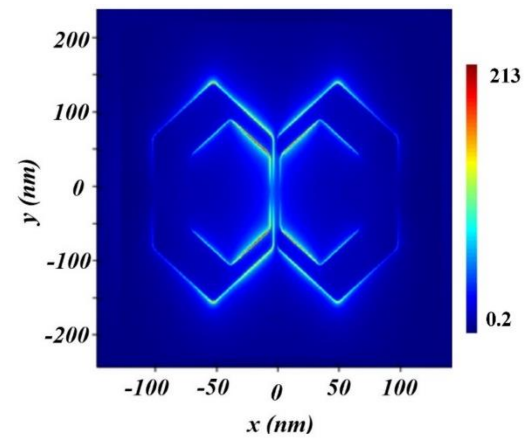
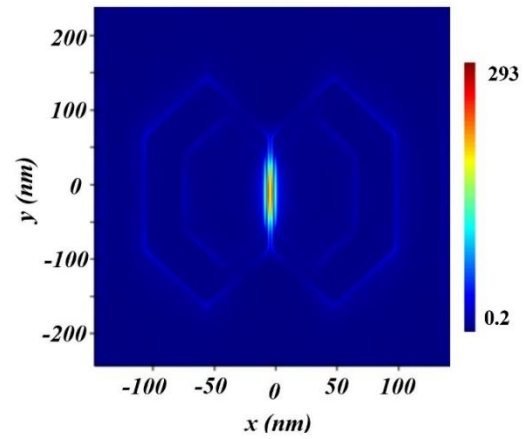
$\lambda = 785 \text{ nm}$	Mode 3	Mode 2	Mode 1	
15	67	163	417	Au-Ag
40	55	100	147	Ag-Cu
47	39	107	165	Au-Cu

b  $\Delta T_{max}$  در قطبش T

$\lambda = 785 \text{ nm}$	Mode 2	Mode 1	
17	123	160	Au-Ag
28	172	213	Ag-Cu
13	90	155	Au-Cu

### ۳- نتیجه گیری و بحث

در این مقاله، خواص پلاسمونیک و ترموپلاسمونیک نانوذرات دوتایی شش ضلعی با یک حفره نامتقارن بین آنها به صورت ناهمگن با ترکیب‌های **Ag-Au**، **Cu-Ag** و **Cu-Au** مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات با مواد مختلف طلا، نقره و مس در حالت‌های چند قطبی الکتریکی مختلف در نواحی مرئی و نزدیک به فرسرخ تحریک می‌شوند. از آنجایی که تابع دی‌الکتریک مواد مختلف متفاوت است، خواص حرارتی و الکتریکی دایمرها متفاوت است. همچنین جهت قطبش نور تابشی بر این خواص تأثیر دارد و با تغییر قطبش نور، نقاط ایزوبستیک به دست می‌آید که محل این نقاط به نوع ماده بستگی دارد. برای بررسی این خواص، میدان الکتریکی بر روی سطح و در مجاورت نانوذرات دوتایی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان‌دهنده افزایش شدید نسبت میدان الکتریکی موضعی به میدان الکتریکی نور فرودی در حدود ۲۹۳ برابر در مد اول نانوذرات دوتایی ناهمگن **Ag-Cu** در قطبش **L** و بالاترین تغییر دما در نانوذرات دوتایی ناهمگن **Ag-Au** با مقدار  $\Delta T_{max}$



شکل ۵: توزیع میدان الکتریکی نسبی در نانوذرات دوتایی ناهمگن **Ag-Cu** در قطبش موازی **L** و عمودی **T**.

جدول (۲) مقدار بیشینه تغییرات دما در سه مد پلاسمونی نانوذرات دوتایی ناهمگن **Au-Ag**، **Ag-Cu** و **Au-Cu** در قطبش **L** و **T** و همچنین در طول موج ۷۸۵ نانومتر که یک لیزر پرکاربرد در پلاسمونیک است، آورده شده است. بیشینه مقدار تغییرات دما مربوط به نانوذرات دوتایی ناهمگن **Au-Ag** با مقدار  $\Delta T_{max} = 417^\circ\text{C}$  است و البته به علت جذب نور بالای مدهای پلاسمونی انتظار دماهای بالاتر در این مدها می‌رود که کاملاً داده‌های بدست آمده مطابق با انتظارات است و در طول موج ۷۸۵ نانومتر تغییرات دمایی کمتری را شاهد هستیم.



[8] Linic, Suljo, Phillip Christopher, and David B. Ingram. "Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy." *Nature materials* 10, no. 12, 911-921 (2011).

[9] Richardson, Hugh H., Michael T. Carlson, Peter J. Tandler, Pedro Hernandez, and Alexander O. Govorov. "Experimental and theoretical studies of light-to-heat conversion and collective heating effects in metal nanoparticle solutions." *Nano letters* 9, no. 3, 1139-1146 (2009).

[10] Cognet, Laurent, Catherine Tardin, David Boyer, Daniel Choquet, Philippe Tamarat, and Brahim Lounis. "Single metallic nanoparticle imaging for protein detection in cells." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 100, no. 20, 11350-11355 (2003).

[11] Assanov, Gani S., Z. Zh Zhanabaev, Alexander O. Govorov, and Alexander B. Neiman. "Modelling of photo-thermal control of biological cellular oscillators." *The European Physical Journal Special Topics* 222, 2697-2704 (2013).

[12] Wang, Mingsong, Chenglong Zhao, Xiaoyu Miao, Yanhui Zhao, Joseph Rufo, Yan Jun Liu, Tony Jun Huang, and Yuebing Zheng. "Plasmo-fluidics: Merging Light and Fluids at the Micro-/Nanoscale." *small* 11, no. 35, 4423-4444 (2015).

[13] Hirsch, Leon R., R. Jason Stafford, J. A. Bankson, Scott R. Serksen, B. Rivera, R. E. Price, John D. Hazle, Naomi J. Halas, and Jennifer L. West. "Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 100, no. 23, 13549-13554 (2003).

[14] Stern, Joshua M., Jennifer Stanfield, Wareef Kabbani, Jer-Tsong Hsieh, and Jeffrey A. Cadegdu. "Selective prostate cancer thermal ablation with laser activated gold nanoshells." *The Journal of urology* 179, no. 2, 748-753 (2008).

[15] Ali-Khan, Sarah E., Liam W. Harris, and E. Richard Gold. "Motivating

در  $417^{\circ}\text{C}$  در قطبش **L** مربوط می‌شود. به طور کلی، میدان الکتریکی نسبی و تغییرات دما در قطبش موازی به محور دایمر بیشتر از قطبش عمودی است. در نهایت با تغییر قطبش نور فرودی شکافی در حالت های پلاسمونیک از قطبش **T** به **L** ایجاد می‌شود که دو شکاف پلاریزاسیون عمودی به سه شکاف پلاریزاسیون موازی تبدیل می‌شود. حداقل انرژی کوپل‌شدگی در نانوذرات دوتایی **Ag-Cu** برابر با  $0.656 \text{ meV}$ ، برای نانوذرات دوتایی **Au-Ag** برابر با  $0.656 \text{ meV}$  و نهایتاً برای نانوذرات دوتایی **Au-Cu** برابر با  $0.656$  به دست آمده است.

## منابع

[1] Baffou, G. "Thermodynamics of metal nanoparticles." *Thermoplasmonics: Heating Metal Nanoparticles Using Light; Cambridge University Press: Cambridge, UK*, 36-80 (2017).

[2] Noguez, Cecilia. "Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment." *The Journal of Physical Chemistry C* 111, no. 10, 3806-3819 (2007).

[3] Baffou, Guillaume, Frank Cichos, and Romain Quidant. "Applications and challenges of thermoplasmonics." *Nature Materials* 19, no. 9, 946-958 (2020).

[4] Govorov, Alexander O., and Hugh H. Richardson. "Generating heat with metal nanoparticles." *Nano today* 2, no. 1, 30-38 (2007).

[5] Lenert, Andrej, David M. Bierman, Youngsuk Nam, Walker R. Chan, Ivan Celanović, Marin Soljačić, and Evelyn N. Wang. "A nanophotonic solar thermophotovoltaic device." *Nature nanotechnology* 9, no. 2, 126-130 (2014).

[6] Challener, W. A., Chubing Peng, A. V. Itagi, D. Karns, Wei Peng, Yingguo Peng, XiaoMin Yang et al. "Heat-assisted magnetic recording by a near-field transducer with efficient optical energy transfer." *Nature photonics* 3, no. 4, 220-224 (2009).

[7] Brick, Thomas. "Hot-carriers and losses in plasmonic nanostructures." (2019).

- [23] Johnson, Peter B., and R-WJPrB Christy. "Optical constants of the noble metals." *Physical review B* 6, no. 12, 4370 (1972).
- [24] Baffou, Guillaume, and Romain Quidant. "Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat." *Laser & Photonics Reviews* 7, no. 2, 171-187 (2013).
- [25] Bohren, Craig F., and Donald R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 2008.
- [26] Palik, Edward D., ed. *Handbook of optical constants of solids*. Vol. 3. Academic press, 1998.
- [27] Kravets, V. G., R. Jalil, Y-J. Kim, D. Ansell, D. E. Aznakayeva, B. Thackray, L. Britnell et al. "Graphene-protected copper and silver plasmonics." *Scientific reports* 4, no. 1, 5517 (2014).
- [28] Lalis, Adrien, Gilles Tessier, Jérôme Plain, and Guillaume Baffou. "Quantifying the efficiency of plasmonic materials for near-field enhancement and photothermal conversion." *The Journal of Physical Chemistry C* 119, no. 45, 25518-25528 (2015).
- [29] McMahon, M. D., R. Lopez, H. M. Meyer, L. C. Feldman, and R. F. Haglund. "Rapid tarnishing of silver nanoparticles in ambient laboratory air." *Applied Physics B* 80, 915-921 (2005).
- [30] Guler, Urcan, and Rasit Turan. "Effect of particle properties and light polarization on the plasmonic resonances in metallic nanoparticles." *Optics express* 18, no. 16, 17322-17338 (2010).
- [31] Stockman, Mark I., Sergey V. Faleev, and David J. Bergman. "Localization versus delocalization of surface plasmons in nanosystems: can one state have both characteristics?" *Physical review letters* 87, no. 16, 167401 (2001).
- [32] Fano, Ugo. "Effects of configuration interaction on intensities and phase participation in open science by examining researcher incentives." *Elife* 6, e29319 (2017).
- [16] Paithankar, Dilip Y., Fernanda H. Sakamoto, William A. Farinelli, Garuna Kosiratna, Richard D. Blomgren, Todd J. Meyer, Linda J. Faupel et al. "Acne treatment based on selective photothermolysis of sebaceous follicles with topically delivered light-absorbing gold microparticles." *Journal of Investigative Dermatology* 135, no. 7, 1727-1734 (2015).
- [17] Ali, Moustafa RK, Hala R. Ali, Carl R. Rankin, and Mostafa A. El-Sayed. "Targeting heat shock protein 70 using gold nanorods enhances cancer cell apoptosis in low dose plasmonic photothermal therapy." *Biomaterials* 102, 1-8 (2016).
- [18] Cheheltani, Rabee, Rami M. Ezzibdeh, Peter Chhour, Kumidini Pulaparthi, Johoon Kim, Martina Jurcova, Jessica C. Hsu et al. "Tunable, biodegradable gold nanoparticles as contrast agents for computed tomography and photoacoustic imaging." *Biomaterials* 102, 87-97 (2016).
- [19] Tang, Janika, Vaibhav Thakore, and Tapio Ala-Nissila. "Plasmonically enhanced reflectance of heat radiation from low-bandgap semiconductor microinclusions." *Scientific Reports* 7, no. 1, 1-20 (2017).
- [20] Baffou, G., R. Quidant, and Ch Girard. "Heat generation in plasmonic nanostructures: Influence of morphology." *Applied Physics Letters* 94, no. 15, 153109 (2009).
- [21] Chen, Fuyi, Negash Alemu, and Roy L. Johnston. "Collective plasmon modes in a compositionally asymmetric nanoparticle dimer." *Aip Advances* 1, no. 3, 032134 (2011).
- [22] Alabastri, Alessandro, Salvatore Tuccio, Andrea Giugni, Andrea Toma, Carlo Liberale, Gobind Das, Francesco De Angelis, Enzo Di Fabrizio, and Remo Proietti Zaccaria. "Molding of plasmonic resonances in metallic nanostructures: Dependence of the non-linear electric permittivity on system size and temperature." *Materials* 6, no. 11, 4879-4910 (2013).

nanostructures." *ACS Photonics* 4, no. 6, 1544-1551 (2017).

[41] Agranovich, Vladimir M., M. Litinskaia, and David G. Lidzey. "Cavity polaritons in microcavities containing disordered organic semiconductors." *Physical Review B* 67, no. 8, 085311 (2003).

[42] Peterson, Andrew F., Scott L. Ray, Raj Mittra, and Institute of Electrical and Electronics Engineers. *Computational methods for electromagnetics*. Vol. 351. New York: IEEE press, 1998.

shifts." *Physical review* 124, no. 6, 1866 (1961).

[33] Pakizeh, Tavakol, and Mikael Käll. "Unidirectional ultracompact optical nanoantennas." *Nano letters* 9, no. 6, 2343-2349 (2009).

[34] Yuan, Hsiao-Kuan, Uday K. Chettiar, Wenshan Cai, Alexander V. Kildishev, Alexandra Boltasseva, Vladimir P. Drachev, and Vladimir M. Shalaev. "A negative permeability material at red light." *Optics Express* 15, no. 3, 1076-1083 (2007).

[35] Cai, Wenshan, Uday K. Chettiar, Hsiao-Kuan Yuan, Vashista C. de Silva, Alexander V. Kildishev, Vladimir P. Drachev, and Vladimir M. Shalaev. "Metamagnetics with rainbow colors." *Optics express* 15, no. 6, 3333-3341 (2007).

[36] Feth, Nils, Christian Enkrich, Martin Wegener, and Stefan Linden. "Large-area magnetic metamaterials via compact interference lithography." *Optics Express* 15, no. 2, 501-507 (2007).

[37] Pakizeh, Tavakol, M. S. Abrishamian, N. Granpayeh, Alexandre Dmitriev, and Mikael Käll. "Magnetic-field enhancement in gold nanosandwiches." *Optics Express* 14, no. 18, 8240-8246 (2006).

[38] Li, T., H. Liu, F. M. Wang, Z. G. Dong, S. N. Zhu, and X. Zhang. "Coupling effect of magnetic polariton in perforated metal/dielectric layered metamaterials and its influence on negative refraction transmission." *Optics Express* 14, no. 23, 11155-11163 (2006).

[39] Jeyaram, Yogesh, Shankar K. Jha, Mario Agio, Jörg F. Löffler, and Yasin Ekinici. "Magnetic metamaterials in the blue range using aluminum nanostructures." *Optics letters* 35, no. 10, 1656-1658 (2010).

[40] Metwally, Khaled, Serge Mensah, and Guillaume Baffou. "Isosbestic thermoplasmonic

## Investigating plasmonic and Thermoplasmonics properties of asymmetric hexagonal heterodimer nanoparticles and isosbestic points

<sup>1</sup> Fahimeh Noori, <sup>2</sup> Abass Azarian

<sup>1\*</sup> Qom University, Qom, Qom, Iran

<sup>2</sup> Qom University, Qom, Qom, Iran

### Article details

Received: 2023/04/1

Accepted: 2024/11/21

Published: 2024/12/11

ISSN: 2588-493x

eISSN: 2588-4821

Correspondence email:

[f.noori3305@gmail.com](mailto:f.noori3305@gmail.com)



### Abstract

In recent years, there has been an increasing interest in using plasmonic nanoparticles as thermal nano sources with the ability to be controlled remotely by light, which has led to the emergence of thermoplasmonics science. In this regard, nanoparticles with different shapes, compositions, and materials can create limited heat generation at the nanoscale. Therefore, in this article, the plasmonic and thermoplasmonic properties of asymmetric hexagonal heterodimer nanoparticles of Ag-Au, Cu-Ag, and Cu-Au compositions have been investigated. The isosbestic points and the coupling energy due to the gap created in the plasmonic modes of the absorption spectrum due to the change in the polarization of the light have been investigated and calculated. The obtained results show that with the combination of heterogeneous binary nanoparticles of silver and copper in light polarization parallel to the dimer axis, the electric field can be strengthened up to 293 times, and the highest temperature change in Ag-Au heterogeneous binary nanoparticles with a value of  $\Delta T_{max} = 417^\circ\text{C}$  in L polarization is related.

**Keywords:** Thermoplasmonics, Heterodimer nanoparticles, coupling energy, isosbestic points.