

## مطالعه نظری اثر تابشهای پیوسته بر گرمای تولید شده توسط ذرات پلاسمونی کروی در محیط های مختلف

فاطمه کاظمی زاده، رسول ملک فر

گروه فیزیک اتمی و مولکولی، بخش فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه تربیت مدرس، صندوق پستی ۱۷۵-۱۴۱۱۵ تهران

چکیده - در این مقاله اثر گرمایش لیزر پیوسته نیمه هادی با طول موج ۵۳۲ نانومتر بر نانوذرات کروی طلا در اندازه های مختلف و در محیط های گازی و مایع بصورت نظری مورد بررسی قرار گرفته است. در ابتدا برای بدست آوردن سطح مقطع های جذب و گسیل، معادلات نظریه می با استفاده از برنامه متلب بطور دقیق محاسبه شد. سپس به منظور تعیین بیشینه دمای سطوح نانوذرات، معادلات بخش حرارت با در نظر گرفتن شرایط مرزی و تقریبهای مناسب بصورت تحلیلی حل شد. همچنین بیشینه دمای نانوذره در چند محیط مایع و گاز محاسبه و در مورد آن بحث شد.

کلید واژه- پلاسمون، نانوذره، لیزر، چشمه گرما، نظریه می.

### **Theoretical investigation of continuous irradiation effect on the produced heat by spherical plasmonic particles at different media**

Fatemeh Kazemizadeh, Rasoul Malekfar

Department of physics, Tarbiat Modares University, P.O.Box 14115-175, Tehran, I.R. Iran

Abstract- In this paper the effect of a continuous semiconductor laser with a wavelength of 532 nm on spherical gold nanoparticles in different sizes, immersed in different surrounding medium, whether liquid or gas has been studied theoretically. To obtain the absorption and scattering cross sections, the exact solution of Mie theory equations was used by a Matlab code. In addition, in order to calculate the maximum temperature increase of nanoparticles, the diffusion equations was solved analytically, using boundary condition and suitable approximations. Then the maximum temperature of nanoparticles immersed in some common liquid and gas materials was calculated and discussed.

Keywords: plasmon, nanoparticle, laser, heat source, Mie theory.

## ۱- مقدمه

در سطح مشترک و همچنین یکسان بودن دمای روی سطح نانوذره است.

$$\begin{cases} \kappa_{Au} \partial_r T(R^-, t) = \kappa_s \partial_r T(R^+, t) \\ T(R^-, t) = T(R^+, t) \end{cases} \quad (3)$$

برای سادگی چگالی توان داخل نانوذره،  $p(r, t)$ ، با چگالی توان متوسط  $p_0(t)$  جایگزین می‌شود. با بازنگاری معادلات رابطه (۲) و (۳) در شرایط پایا دما در هر نقطه  $r$  بدست می‌آید:

$$\begin{cases} T(r) = \frac{P_0}{4\pi\kappa_s r} & r > R, \\ T(r) = \frac{P_0}{4\pi\kappa_s R} \left[ 1 + \frac{\kappa_s}{2\kappa_{Au}} \left( 1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \right] & r < R \end{cases} \quad (4)$$

که در اینجا  $P_0$  کل توان گرمایی توزیع شده در نانوذره بودن و در واقع برابر با  $p_0 V$  که  $V$  حجم نانوذره است می‌باشد. چون ضریب هدایت گرمایی فلزات بسیار زیاد است،  $1 \ll \frac{\kappa_s}{\kappa_{Au}}$  و می‌توان از جمله دوم رابطه گرما برای داخل نانوذره چشم‌پوشی کرد. به این ترتیب دمای داخل نانوذره را می‌توان تقریباً ثابت فرض کرد.

توان گرمایی توزیع شده در داخل نانوذره به شدت نور فرودی،  $I$ ، و همچنین سطح مقطع جذب نانوذره،  $\sigma_{abs}$ ، وابسته است و بنابراین افزایش دما روی سطح نانوذره را می‌توان با رابطه (۵) بیان کرد:

$$T(r) = \frac{\sigma_{abs} I}{4\pi\kappa_s R} \quad (5)$$

برای نانوذراتی با شعاع کوچکتر از ۱۵ نانومتر تقریبهای قابل قبولی وجود دارد که سطح مقطع جذب به سادگی از قطبش‌پذیری و ثابت‌های دی‌الکتریک بدست می‌آید. ولی برای ذرات کروی بزرگتر لازم است از نظریه می برای محاسبه سطح مقطع استفاده کرد. در این حالت سطح مقطع جذب برابر است با [۶]:

$$\sigma_{abs} = \frac{2\pi}{k} \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1) \left( |a_j|^2 + |b_j|^2 \right), \quad (6)$$

که در آن  $k$  ثابت انتشار موج بوده و  $a_j$  و  $b_j$  به توابع بسل مربوط هستند:

نانوذرات فلزی تحت تابش گرما تولید می‌کنند و می‌توانند بعنوان چشمه‌های گرمایی بکار روند. وجود چشمه‌های گرمایی در ابعاد نانو به معنی کنترل گرما در این مقیاس است. این ویژگی باعث شده است که در حوزه‌های مختلف از جمله پزشکی، زیست و شیمی بسیار مورد توجه بوده و کاربردهای متعددی داشته باشند [۱-۳]. این خصوصیت منحصربه‌فرد به دلیل رفتار پلاسمونی نانوذرات فلزی در طول‌موج‌های مرئی و فروسرخ است. نانوذرات فلزی بسته به شکل، اندازه و جنس خود در فرکانسهای خاصی برانگیخته می‌شوند که به تشدید پلاسمون سطحی جایگزیده و یا  $^{1}$  LSPR معروف است [۴]. در این فرکانس تشدید جذب و پراکندگی نور به بیشینه مقدار خود می‌رسد. به دلیل کوچک بودن بازده کوانتومی نانوذرات فلزی تقریباً تمام نور جذب شده به گرما تبدیل می‌شود. میزان افزایش دمای نانوذرات و محیط پیرامون آنها به پارامترهای مختلفی از جمله سطح مقطع جذب نانوذرات، نوع (تپی یا پیوسته بودن) و شدت نور فرودی و همچنین مشخصات گرمایی ماده پیرامونی بستگی دارد. در این مقاله میزان افزایش دمای نانوذره کروی طلا که تحت تابش نور پیوسته قرار گرفته‌اند مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## ۲- محاسبات نظری

برای بدست آوردن دمای سیستم در مکان  $r$  و زمان  $t$ ،  $T(r, t)$  می‌توان از معادله پخش گرما استفاده کرد [۵]:

$$\rho c \partial_t T(r, t) = \kappa \nabla^2 T(r, t) + p(r, t) \quad (1)$$

در این معادله  $\rho$ ،  $c$  و  $\kappa$  به ترتیب چگالی جرمی، ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت و ضریب هدایت گرمایی سیستم در مکان  $r$ ، و  $p(r, t)$  چگالی توان است. به دلیل اینکه چگالی توان فقط در داخل نانوذره غیرصفر می‌باشد معادله پخش گرما برای داخل و خارج نانوذره به صورت زیر می‌شود:

$$\begin{cases} \rho_{Au} c_{Au} \partial_t T(r, t) = \kappa_{Au} \nabla^2 T(r, t) + p(r, t) & r < R, \\ \rho_s c_s \partial_t T(r, t) = \kappa_s \nabla^2 T(r, t) & r > R \end{cases} \quad (2)$$

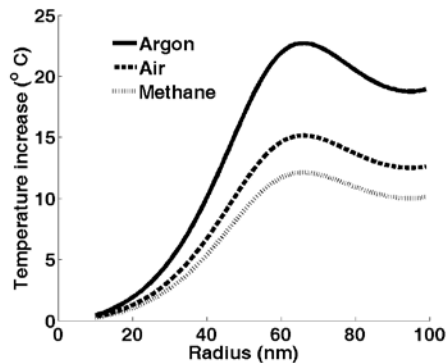
اندیس‌های Au و s به ترتیب به نانوذره طلا و ماده پیرامون آن اشاره دارند. برای حل این معادلات شرایط مرزی اعمال می‌شوند. شرایط مرزی بقای فلاکس گرمایی

که نانوذرات در محیط‌های مختلف، اعم از گاز و یا مایع قرار گرفته باشند انجام شد تا بهترین و مناسبترین محیط برای تولید گرمای بیشتر بدست آید. در جدول (۱) مقادیر ضریب شکست و همچنین ضریب هدایت گرمایی موادی که بعنوان محیط پیرامون نانوذرات در محاسبات مورد استفاده قرار گرفته آمده است.

جدول ۱: ضریب شکست و ضریب هدایت گرمایی برای چند گاز و مایع متداول.

ضریب شکست	ضریب هدایت گرمایی (W/mK)	گاز و مایع
۱/۰۰۰۲۹	۰/۰۲۴	هوا
۱/۰۰۰۲۸	۰/۰۱۶	آرگون
۱/۰۰۰۴۴	۰/۰۳۰	متان
۱/۳۳۳	۰/۶۰۹	آب
۱/۳۶	۰/۱۷۱	اتانول
۱/۵۰۱	۰/۱۶۷	بنزن
۱/۴۷	۰/۱۰۰	روغن

نمودار افزایش دمای نانوذره با شعاع های مختلف در سه گاز آرگون، هوا و متان در شکل (۲) ترسیم شده است.



شکل ۲: افزایش دمای نانوذره کروی طلا با شعاع های مختلف در سه محیط گازی مختلف، آرگون، هوا و متان.

شکل (۲) نشان می‌دهد که اولاً دمای نانوذره در آرگون نسبت به دو گاز دیگر یعنی هوا و متان افزایش بیشتری دارد. به دلیل اینکه ضریب شکست گازها تقریباً یکسان می‌باشد بنا بر معادله (۵) انتظار می‌رود که هرچه ضریب هدایت گرمایی گاز بیشتر باشد افزایش دمای سطح نانوذره کمتر باشد زیرا نانوذره سریعاً گرما را به محیط پیرامون انتقال می‌دهد. همچنین در شکل (۲) دیده می‌شود که افزایش دمای نانوذرات با افزایش شعاع آنها زیاد می‌شود. بطوریکه دمای نانوذره طلا به شعاع ۶۵ نانومتر در محیط آرگون تا ۲۳ درجه سانتی‌گراد افزایش می‌یابد. این مقدار قابل توجهی است زیرا در محاسبات شدت نور فرودی تنها برابر با  $10 \text{ W/m}^2$  است. این مقدار با یک لیزر پیوسته ۱۰۰ میلی‌واتی که قطر باریکه آن با استفاده از یک عدسی به ۱۰۰ میکرومتر رسیده باشد

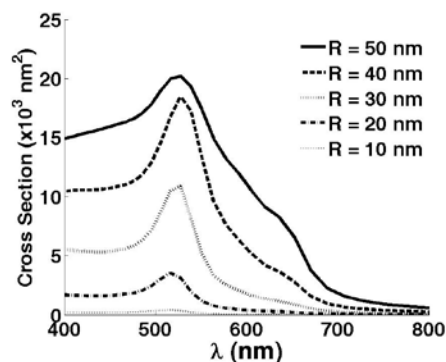
$$\begin{cases} a_j = \frac{m \psi_j(\omega) \psi_j'(v) - \psi_j(v) \psi_j'(\omega)}{m \psi_j(\omega) \xi_j'(v) - \xi_j(v) \psi_j'(\omega)} \\ b_j = \frac{\psi_j(\omega) \psi_j'(v) - m \psi_j(v) \psi_j'(\omega)}{\psi_j(\omega) \xi_j'(v) - m \xi_j(v) \psi_j'(\omega)} \end{cases} \quad (7)$$

در رابطه (۷)،  $\psi_j$  و  $\xi_j$  توابع ریکاتی- بسل هستند که به توابع بسل مرتبه اول و دوم مربوط می‌شوند. همچنین  $m = n/n_s$ ،  $v = kR$  و  $\omega = mx$  که در آن  $n$  ضریب شکست نانوذره و  $n_s$  ضریب شکست ماده پیرامون آن است.

لازم به ذکر است که در اینجا محاسبات سطح مقطع جذب و همچنین افزایش دمای نانوذره مربوط به یک تک ذره است. در مورد آنسامبلی از نانوذرات با ابعاد مختلف، در صورتیکه غلظت کم باشد بطوری که فاصله نانوذرات از یکدیگر برابر با قطر یک نانوذره باشد می‌توان از اثر جفت‌شدگی صرف‌نظر کرد و گرما را بصورت میانگین محاسبه نمود. در غیر این صورت و در غلظت‌های بالا، به دلیل تغییر طول موج تشدید پلاسمونی نانوذره محاسبات تغییر می‌کند که خارج از موضوع این مقاله است.

### ۳- بررسی نتایج

در ابتدا رابطه (۵) و (۶) با استفاده از کد برنامه‌نویسی متلب حل شد. در شکل (۱) تغییر سطح مقطع جذب نانوذرات طلا در آب را برحسب طول موج و برای مقادیر مختلفی از شعاع نانوذرات ترسیم شده است. این نمودار نشان می‌دهد که نانوذرات طلا در طول موج ۵۳۲ نانومتر بیشینه جذب را دارند.



شکل ۱: تغییرات سطح مقطع جذب نانوذره کروی طلا با شعاع‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ نانومتر، برحسب طول موج فرودی.

در ادامه با استفاده از نتایج نمودار شکل (۱) نتایج محاسبات میزان گرمای تولید شده در شرایطی که نور پیوسته لیزر سبز با طول موج ۵۳۲ نانومتر به نانوذرات کروی طلا با قطرهای مختلف تابیده می‌شود مورد بررسی قرار گرفته است. محاسبات برای حالتی

#### ۴- نتیجه‌گیری

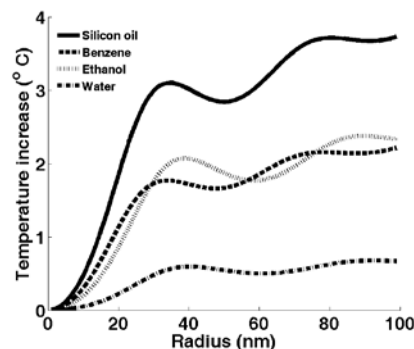
در این مقاله رفتار نانوذرات کروی طلا در محیط‌های مایع و گازی مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا معادلات پخش گرما با استفاده از شرایط مرزی و همچنین تقریب‌های مناسب بصورت تحلیلی حل شد و افزایش دمای نانوذره تحت تابش یک نور پیوسته بدست آمد. همچنین برای محاسبه سطح مقطع جذب نانوذرات کروی از نظریه می استفاده شد. طبق محاسبات از بین گازها، گاز آرگون و در بین مایعات، مایعات سنگین مانند روغن سیلیکون محیط‌های مناسبتری هستند تا بتوان از خواص گرمایی نانوذرات طلا بهترین استفاده را برد. همچنین نتایج نشان داد که با انتخاب شعاع ۶۵ نانومتر برای نانوذرات و قرار دادن آنها در محیط آرگون دمای نانوذرات تا ۲۳ درجه افزایش می‌یابد.

#### مراجع

- [1] P. Cherukuri, E. S. Glazer, and S. A. Curley, "Targeted hyperthermia using metal nanoparticles," *Advanced drug delivery reviews*, vol. 62, pp. 339-345, 2010.
- [2] P. Christopher, H. Xin, and S. Linic, "Visible-light-enhanced catalytic oxidation reactions on plasmonic silver nanostructures," *Nature chemistry*, vol. 3, pp. 467-472, 2011.
- [3] A. Gaiduk, M. Yorulmaz, P. Ruijgrok, and M. Orrit, "Room-temperature detection of a single molecule's absorption by photothermal contrast," *Science*, vol. 330, pp. 353-356, 2010.
- [4] S. A. Maier and H. A. Atwater, "Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, p. 011101, 2005.
- [5] G. Baffou and H. Rigneault, "Femtosecond-pulsed optical heating of gold nanoparticles," *Physical Review B*, vol. 84, p. 035415, 2011.
- [6] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*: John Wiley & Sons, 2008.

تأمین می‌شود. برای ذراتی با شعاع بزرگتر از ۶۵ نانومتر بیشینه دما شروع به کاهش کرده و برای ذراتی با شعاع ۱۰۰ نانومتر به کمتر از ۲۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد.

افزایش دمای نانوذره در محیط مایع و در چهار سیال آب، اتانول، بنزن و همچنین روغن سیلیکون در شکل (۳) نشان داده شده است.



شکل ۳: افزایش دمای نانوذره کروی طلا با شعاع‌های مختلف در چهار محیط مایع مختلف، روغن سیلیکون، بنزن، اتانول و آب.

همانطور که در شکل (۳) دیده می‌شود دمای نانوذرات نسبت به افزایش شعاع رفتار نوسانی دارند. وجود بیشینه‌های مختلف در این نمودار به دلیل رفتار نوسانی و موج‌گونه ضریب جذب می‌باشد. این مسأله را می‌توان به این صورت توضیح داد که وقتی اندازه نانوذره کوچک باشد می‌توان آن را با یک دوقطبی جایگزین کرد و رفتار آن را توضیح داد ولی با افزایش اندازه نانوذرات علاوه بر دوقطبی، جملات چهارقطبی و مرتبه بالاتر نیز در بسط چندقطبی ظاهر می‌شوند که باعث بوجود آمدن بیشینه‌های مختلف در سطح مقطع جذب هستند. با این حال روند کلی تغییرات دما با افزایش شعاع نانوذرات صعودی است. از طرف دیگر دیده می‌شود که دمای نانوذرات طلای واقع در روغن سیلیکون نسبت به بقیه مایعات افزایش بیشتری دارد که دلیل آن کمتر بودن ضریب هدایت گرمایی روغن سیلیکون نسبت به بقیه مایعات است. در مورد بنزن و اتانول با وجود اینکه ضریب هدایت گرمایی بنزن پایین‌تر بوده و باید افزایش دمای بیشتری در نانوذره مشاهده شود، به دلیل ضریب شکست بالای آن که عامل تأثیرگذاری در تغییر سطح مقطع جذب می‌باشد، شیب نمودار کمتر افزایش یافته و موجب همپوشانی نمودارهای گرمایی این دو ماده شده است. ولی بطور کلی در بهترین حالت که نانوذرات طلا در روغن سیلیکون قرار گرفته باشند افزایش دما تنها ۴ درجه سانتی‌گراد است. مقیاسه کلی بین شکل (۲) و (۳) نشان می‌دهد که در مجموع، نانوذرات طلا در محیط‌های گازی چشمه‌های گرمایی قویتری محسوب می‌شوند.