مقاله پژوهشی

لیزرپزشکی؛ ۱۳۸۹، دوره ۷، شماره ۳، صفحات: ۲۴-۱۸.

مطالعهٔ فرآیند گرمایش نانوذرات طلا در نانوپزشکی لیزری

زهرا اعلایی[۱]
شهرام محمد نژاد[۲]

[۱] دانشجوی دکترای مهندسی برق (الکترونیک)، دانشگاه علم و صنعت ایران
[۲] پروفسور گروه الکترونیک، دانشکدهٔ مهندسی برق، دانشگاه علم و صنعت ایران

خلاصه

مقدمه: برهم‌کنش پالس‌های لیزری بسیار کوتاه با نانوذرات طلا در محیط‌های بیولوژیکی برای تخریب سلول‌های سرطانی، باکتری‌ها، ویروس‌ها و DNA به‌کار می‌رود. پالس‌های لیزری بسیار کوتاه انرژی بسیار زیادی را بر روی ذرهٔ بسیار کوچک فلزی متمرکز می‌کنند. فوتون‌هایی که توسط الکترون‌های آزاد ذره جذب می شوند، به شبکهٔ کریستالی ذره و سپس به محیط اطراف منتقل می‌شوند. بنابراین نانوذرات به صورت متمرکز باعث انتقال گرما از پالس‌های بسیار کوتاه به سلول‌های هدف می‌شوند. شبیه‌سازی این فرآیند تأثیر به‌سزایی در تحقیقات این حوزه دارد و با استفاده از نتایج آن می‌توان به‌طور پیش‌بینی شده عمل نمود.

روش بررسی: در میان نانوساختارها نانوذرات طلا کاندیدای مناسبی برای فرآیند گرمایش لیزری هستند، زیرا آن‌ها جذب‌کننده‌های نوری قوی، پایدار و غیرسمی هستند که به‌راحتی به پروتئین‌ها متصل می‌شوند و خواص اپتیکی آن‌ها تنظیم‌پذیر می‌باشد. دو مدل دمایی برای محاسبهٔ دمای الکترون‌ها و دمای شبکهٔ کریستال نانوذره وجود دارد. مدل تک‌دمایی که دمای یکسانی برای الکترون‌ها و کریستال نانوذره فرض می‌کند و مدل دودمایی که برای پالس‌های لیزری بسیار کوتاه به‌کار می‌رود. پالس‌های کوتاه قبل از انتقال کامل انرژی الکترون‌ها به شبکه به اتمام می‌رسند و بنابراین دمای الکترون‌ها و شبکه متفاوت است. برای شبیه‌سازی فرآیند گرمایش نانوذرات طلا از تقریب گرمایی یکنواخت و مدل تک‌دمایی استفاده شده است. اندازهٔ کوچک نانوذرات در مقایسه با طول موج تابش لیزری تأیید می‌کند که این مدل تقریب مناسبی برای گرمایش نانوذرات پس از تابش پالس‌های لیزری بسیار کوتاه فمتوثانیه، پیکوثانیه و نانوثانیه می‌باشد. در مدت اعمال پالس لیزری، انتقال گرما به محیط اطراف اندک است اما، زمانی که پالس شروع به تنزل می‌کند، انتقال گرما از ذره به محیط اطراف به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. تلفات دما برای پالس‌های نانوثانیه‌ای به دلیل طول پالس طولانی‌تر نسبت به دیگر پالس‌ها بیشتر می‌باشد. تأثیرحضور نانوذرات در محیط‌های بیولوژیکی مختلف از جمله آب، خون، پروستات، چربی و تومور بر روی دینامیک گرمایی لیزری نانوذرات طلای ۳۰ نانومتری بررسی می‌شود.

یافته‌ها: واکنش گرمایی نانوذرات طلا در خون، پروستات و تومور با حالتی که محیط اطراف آب می‌باشد، مشابه و قابل مقایسه است. اما، نانوذرات در محیط چربی به‌دلیل اینکه رسانایی گرمایی کمی دارد، بیشترین دما را در همان سطح انرژی و طول پالس لیزری در مقایسه با دیگر محیط‌های بیولوژیکی به‌دست می‌آورند. دینامیک دمایی ذرات به تلفات گرمایی از سطح نانوذرات به محیط اطراف حساس می‌باشند. در رژیم فمتوثانیه، طول پالس لیزر بسیار کوچک می‌باشد و محیط با مشخصات گرمایی بالا هم نمی‌تواند دما را در طول پالس به میزان چشمگیری کاهش دهد. اما، در رژیم‌های پیکو و نانوثانیه محیط با رسانایی گرمایی کم هم می‌تواند دمای نانوذرات را به مقدار زیادی تغییر دهد. با بررسی مقالات دیگر، نتایج تئوری توسط آزمایش‌های عملی تصدیق شده است. به‌طوری‌که ماکزیمم دما برای فمتو، پیکو و نانو به ترتیب حدوداً ۱۰۲۰، ۱۰۰۵ و ۷۰۰۰ درجهٔ کلوین در شدت لیزر $1mJ/cm^2$، $1mJ/cm^2$و $10mJ/cm^2$می‌باشد. همچنین مقایسهٔ مدل تک‌دمایی در این مقاله با مدل دودمایی در مقالات دیگر نشان می‌دهد که مدل دودمایی تنها برای رژیم فمتو ثانیه کاربرد دارد که دمای الکترون‌ها از دمای شبکه متفاوت است، اما، این روش برای طول پالس‌های طولانی‌تر (پیکو و نانوثانیه)، کاربردی ندارد و حتی به‌دلیل عدم درنظر گرفتن تلفات گرمایی از سطح نانوذره به محیط اطراف، نتایج به‌دست آمده از صحت کافی برخوردار نیست.

نتیجه‌گیری: نتایج حاصل از این مقاله نشان می‌دهد که مدل تک‌دمایی روشی مناسب برای درک برهم‌کنش پالس‌های لیزری کوتاه با نانوذرات فلزی می‌باشد. زیرا درصورتی‌که اندازهٔ نانوذره از طول موج تابش لیزر بسیار کوچک‌تر باشد، تأخیر زمانی بین برهم‌کنش الکترون و شبکهٔ کریستالی قابل اغماض است و نتایجی مشابه با نتایج مدل دودمایی به‌دست می‌آید.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات، پالس‌های لیزری، دینامیک گرمایی.

نویسنده مسئول: زهرا اعلایی، مرکز تحقیقات نانوپترونیکس، دانشگاه علم و صنعت ایران، تلفن:۰۲۱-۷۳۲۲۴۶۶۷
پست الکترونیک: alaie.zahra@yahoo.com

مقدمه

در سال‌های اخیر، استفاده از پالس‌های لیزری بسیار کوتاه براساس نانوذرات جذب‌کنندهٔ گرما و تلفات دمایی در آن‌ها برای انتقال آن به سلول‌های ویژه و نابودی سلول‌های ناهنجار انتخاب شدهٔ سرطانی و باکتری‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳-۱]. بنابراین شبیه‌سازی این فرآیند مشابه با مقالهٔ حاضر، تأثیر به‌سزایی در تحقیقات این حوزه برای بررسی فرآیندهای فیزیکی دارد. با طراحی

Archive of SID

www.SID.ir

مشخصات لیزر مانند تنظیم طول موج و پهنای پالس و همچنین تعیین شکل و اندازهٔ نانو ذرات، می‌توان به‌صورت بسیار متمرکز و کاملاً کنترل‌شده ذرات با ابعاد مختلف را بدون تخریب بافت‌های سالم اطراف آن‌ها از بین برد به‌طوری‌که پالس‌های لیزری بسیار کوتاه، امکان مینیمم سازی ناحیهٔ تحت تأثیر گرما را فراهم می‌سازند. همچنین ابعاد ذرات می‌تواند از چند نانومتر مانند DNA (با استفاده از لیزر فمتوثانیه) تا چند ده میکرون مانند اندازهٔ یک سلول سرطانی تغییر کند. ابعاد نانوذرات در مقایسه با طول موج لیزر بسیار کوچک می‌باشند، از این رو می‌توان توزیع گرمایی را در ساختار آن‌ها یکنواخت فرض کرد. بنابراین در این مقاله با فرض یکنواخت بودن توزیع گرمایی، مدل تک‌دمایی را به‌کار بردیم. این مدل برای درک نحوهٔ برهم‌کنش پالس‌های لیزری بسیار کوتاه با نانوذرات فلزی مناسب می‌باشد. هنگامی‌که پالس لیزری به نانوذرات تابانده می‌شود، دمای آن‌ها به‌طور ناگهانی افزایش می‌یابد و به آسانی به آستانهٔ آثار غیرخطی لازم برای تخریب سلول‌های ناهنجار می‌رسند[۴].

در تحقیقات قبلی برای بررسی برهم‌کنش لیزر با نانوذره برای هر پهنای پالس مدل خاصی به‌کار رفته است. نتایج به‌دست آمده از تحقیقات قبلی نشان می‌دهد دو مدل گرمایی برای محاسبهٔ دمای شبکه و دمای الکترون وجود دارد [۵ و ۶]. روش اول مدل تک‌دمایی است که در این مقاله برای طول پالس‌های مختلف بررسی شده است. در این مدل فرض می‌شود که پروفایل دما در کل ذره یکنواخت است. این تقریب به‌دلیل اینکه اندازهٔ نانوذرات در مقایسه با طول موج لیزر خیلی کم می‌باشد، قابل کاربرد است. در مدل دودمایی، دو دمای متفاوت برای الکترون‌های رسانش گرمایی و شبکهٔ کریستال نانوذره درنظر گرفته می‌شود که تغییرات دمایی آن‌ها متناسب با کوپلینگ الکترون- فونون و اختلاف دمای الکترون‌ها و شبکه می‌باشد. در مدل به‌کار رفته وابستگی پارامترهای ترمودینامیکی الکترون‌ها، ذرات و محیط اطراف برروی دمای آن‌ها درنظر گرفته می‌شود. بررسی تحقیقات اخیر حاکی از آن است که نانوذرات طلا مناسب‌ترین حسگر نوری- گرمایی در میان دیگر نانوساختارها می‌باشند. زیرا آن‌ها جذب‌کنندهٔ قوی، پایدار و غیرسمی هستند و به‌راحتی به بافت‌ها یا پروتئین‌ها متصل می‌شوند[۴].

در این مقاله گرم شدن نانوذرات طلا با شعاع ۳۰ نانومتر در محیط آبی را توسط پالس‌های لیزری با پهنای متفاوت شبیه‌سازی و نتایج حاصل از شبیه‌سازی را با هم مقایسه کرده‌ایم. این مقاله علاوه بر فراهم ساختن بینشی ابتدایی در مورد خصوصیات اپتیکی نانوذرات طلا، توصیف جامعی از دینامیک تبدیل انرژی اپتیکی به گرما در محیط‌های نانوکامپوزیتی ارائه می‌دهد.

مدل تک‌دمایی

در هنگام برهم‌کنش لیزری با شدت I_0 و پهنای پالس τ_L با نانوذرات فلزی با شعاع r_0، انرژی لیزر توسط الکترون‌های آزاد جذب می‌شوند و سپس از گاز الکترونی به داخل شبکه منتقل می‌شوند. در مدل تک‌دمایی فرض شده است که انتقال گرما بسیار سریع است یعنی دمای شبکه و الکترون‌ها در هر لحظه از زمان با هم برابرند ($T_e=T_s$). به همین دلیل ما تنها به بررسی توزیع دمایی شبکه می‌پردازیم. معادله‌ای که انتقال گرمایی لیزر به نانو ذرات را نشان می‌دهد به صورت زیر است [۷-۹]:

$$\frac{dT_s}{dt}=\frac{3K_{abs}I_0 f(t)}{4r_0C_s(T_s)\rho_s}-\frac{\mu_\infty T_s}{(s+1)r_0^2C_s(T_s)\rho_s}\left[\left(\frac{T_s}{T_\infty}\right)^{s+1}-1\right]+\frac{3L}{r_0C_s(T_s)}\frac{dr_0}{dt}$$

جملهٔ اول در سمت راست معادلهٔ گرمای تولیدشده در حجم کروی نانوذره را در اثر جذب انرژی لیزر نشان می‌دهد. اثر جذب انرژی تابشی در ذره به شدت نور I_0، پروفایل نور فرودی f(t)، ضریب جذب Kabs و شعاع ذره r_0 بستگی دارد. در این مدل فرض شده است که جذب انرژی در سرتاسر شعاع ذره یکنواخت می‌باشد. جملهٔ دوم بیانگر تلفات انرژی از سطح نانوذره به محیط اطراف به‌علت پروسهٔ انتشار گرما است. $\mu\infty$ رسانایی گرمایی محیط اطراف در دمای معمول $T\infty$ است و ثابت نمایی s هم به ویژگی‌های گرمایی محیط اطراف نانوذره بستگی دارد. در عمل، انتقال دما از سطح ذره به محیط اطراف به طول پالس لیزر هم وابسته می‌باشد. جملهٔ آخر نشان‌دهندهٔ تلفات انرژی در اثر تبخیر ذره می‌باشد. این تبخیر به مشخصات پالس لیزری و خصوصیات ذره بستگی دارد. Cs (Ts) ظرفیت گرمایی شبکهٔ کریستال در دمای کریستال Ts، L گرمای نهان تبخیر و r_0 شعاع نانوذره است. چون گرم‌شدن نانوذرات در زیر دمای گذار فاز در مادهٔ تشکیل‌دهندهٔ ذره اتفاق می‌افتد، از جملهٔ سوم معادلهٔ ۱ صرف‌نظر می‌کنیم. این معادله بیانگر یک دمای یکسان برای الکترون‌های رسانای گرما و شبکهٔ کریستال نانوذره می‌باشد. در این مقاله با کدنویسی در محیط Matlab مدل تک‌دمایی را پیاده‌سازی نموده‌ایم و به ازای طول پالس‌های لیزری مختلف و شرایط متفاوت، دمای نانوذرات را محاسبه کرده‌ایم.

نتایج شبیه‌سازی

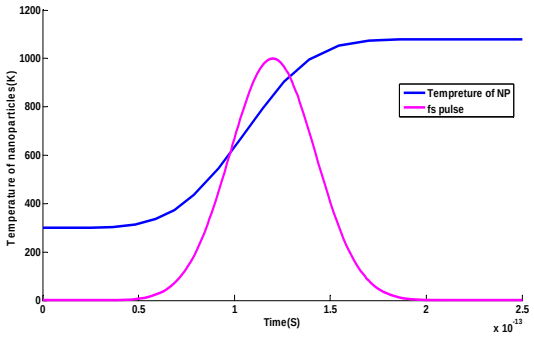
پالس‌های فمتوثانیه

در مد فمتوثانیه، وابستگی زمانی دمای شبکه را برای پهنای پالس کمتر از زمان گرم شدن و خنک شدن الکترون شبیه‌سازی کرده‌ایم. محاسبات برای چگالی انرژی پالس $E=1.0\,mJ/cm^2$ و طول پالس۶۰ فمتوثانیه انجام شده است. شکل زمانی پالس لیزر فمتوثانیه در شکل ۱ (منحنی خط‌چین) نشان داده شده است که مطابق با

Archive of SID

www.SID.ir

خروجی تجربی مشاهده شده از یک لیزر Ti:sapphire می‌باشد. فلوی لیزر را $1.0\ mJ/cm^2$ انتخاب کردیم تا تنها با اعمال یک پالس لیزر، سلول سرطانی از بین برود. نتیجهٔ شبیه‌سازی گرم شدن نانوذرات طلا توسط پالس لیزری فمتوثانیه در شکل ۱ نشان داده شده است.

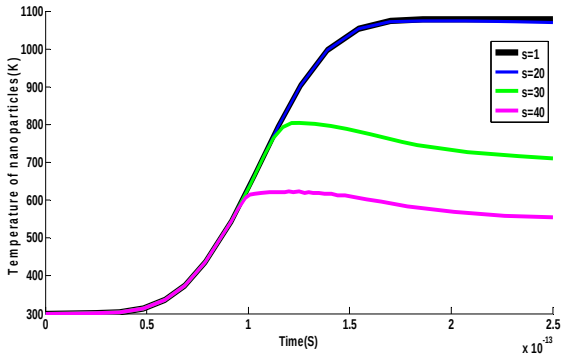


شکل ۱- تغییرات دمایی نانوذره پس از اعمال یک پالس فمتوثانیه

شکل ۱ تأخیر زمانی ۱۰۰ فمتوثانیه‌ای را در گرم شدن ذره همراه با دمای بیشینهٔ شبکه حول ۱۰۲۰ درجهٔ کلوین در ۱۷۵ فمتوثانیه پس از انتهای پالس نشان می‌دهد. قسمت اشباع‌شده در منحنی دمایی شبکه توسط انتشار گرمایی کوچک و قابل اغماض از سطح نانوذره به محیط اطراف در مقیاس زمانی فمتوثانیه قابل توجیه است. انتقال گرما از الکترون به شبکه خیلی سریع است. به‌همین دلیل دمای ذره در مدل تک‌دمایی، تغییرات دمایی الکترون را بی‌معطلی دنبال می‌کند.

همچنین تأثیر نرخ‌های مختلف انتقال دمای نانوذرات به محیط اطراف در رژیم فمتوثانیه بررسی شده است که در شکل ۲ آورده شده است. با توجه به شکل مشخص است که به‌دلیل کوتاهی بسیار زیاد پالس لیزری به ازای نرخ‌های پایین انتقال دما هیچ تغییری در دمای نانوذرات مشاهده نمی‌شود و برای نرخ‌های بالای انتقال دما از s=30 به بعد، تغییرات دما مشاهده می‌گردد. بنابراین در این رژیم امکان انتقال دما به بافت‌های اطراف بسیار کم می‌باشد و تلفات دمایی تنها برای نرخ‌های انتقال بسیار بالا دیده می‌شود که در محیط‌های بیولوژیکی وجود ندارد.

شبیه‌سازی فرآیند گرمایی پالس‌های فمتوثانیه با استفاده از مدل دودمایی در مرجع [۴] انجام شده است. مقایسهٔ نتایج شبیه‌سازی مدل تک‌دمایی با مدل دودمایی مرجع [۴] در رژیم فمتوثانیه نشان می‌دهد که به‌جز تأخیری که در اثر نفوذ گرما از الکترون‌ها به شبکه صورت می‌گیرد، ماکزیمم دمای حاصل از دو مدل مشابه است. این تأخیر در اثر کوتاه‌تربودن طول پالس فمتوثانیه در مقایسه با زمان انتقال گرما از الکترون‌ها به شبکه کریستال می‌باشد. بنابراین برای جبران این تأخیر پیشنهاد می‌شود که در کارهای آینده سعی شود اثر کوچک‌ترشدن اندازهٔ نانوذره و درنتیجه کوچک‌شدن شبکهٔ کریستالی و تأثیر استفاده از فازهای کریستالی مختلف نانوذرات طلا برروی سرعت حرکت الکترون و انتقال گرما به شبکهٔ کریستالی بررسی شود و نیز روش‌هایی برای افزایش سرعت حرکت الکترون از جمله القای پلاسمون‌های سطحی یافت گردد.

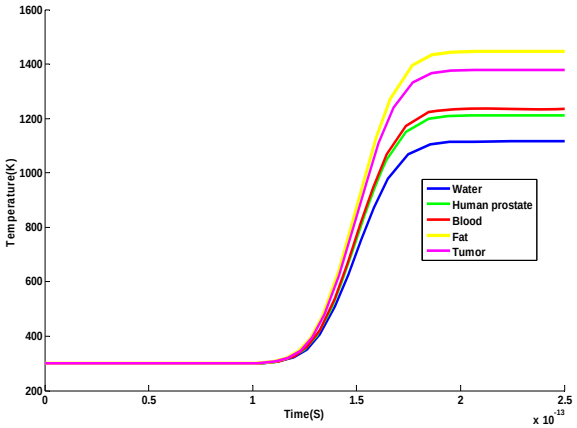


شکل ۲- بررسی اثر نرخ‌های انتقال دمای مختلف در رژیم فمتو ثانیه برروی تغییر دمای نانوذرات طلا

برای بررسی اثر محیط اطراف برروی تغییرات دمایی نانوذرات مورد تابش، در اینجا برای محیط‌های بیولوژیکی مختلفی از جمله آب، پروستات، خون، چربی و تومور، تغییرات دمایی نانوذرات طلا محاسبه و شبیه‌سازی شده است که در شکل ۳ دیده می‌شود. همانطور که در شکل دیده می‌شود، در محیط‌های بیولوژیکی نسبت به محیط‌های آبی، دمای نانوذرات به مقدار بیشتری افزایش می‌یابد که برای عدم آسیب دیدن محیط اطراف باید آن را در نظر گرفت.

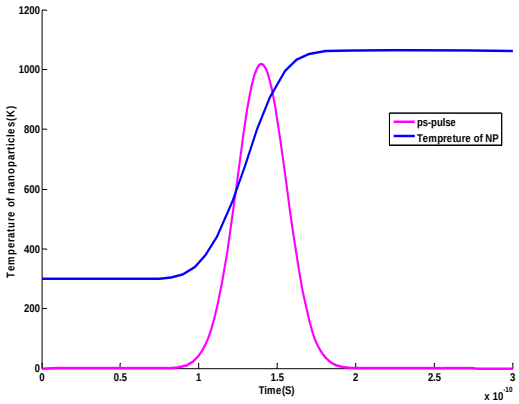
پالس‌های پیکوثانیه

در این مد پالس‌های گوسی با پهنای ۴۰ پیکوثانیه را برای شبیه‌سازی به‌کار بردیم.



شکل ۳- تأثیر محیط‌های بیولوژیکی مختلف برروی تغییر دمایی نانوذرات طلا در برهم‌کنش با پالس‌های فمتوثانیه

Archive of SID
www.SID.ir



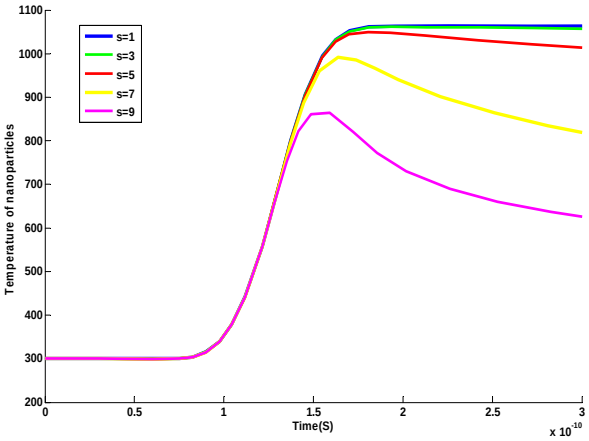
شکل۴- توزیع دمایی، زمانی برای نانوذرات طلا با اعمال پالس لیزری ۴۰ پیکوثانیه

بعد از حدوداً ۱۰۰ پیکوثانیه، خنک شدن نانوذرات به علت انتشار گرما به محیط آبی اطراف شروع می‌شود. بیشینهٔ دمایی که در آن نانوذرهٔ طلا با اعمال پالس لیزری به‌دست می‌آورد، ۱۰۰۵ درجهٔ کلوین است که این دما برای آغاز مکانیزم از بین‌بردن سلول‌های سرطانی کافی می‌باشد. همان‌طورکه در شکل ۴ مشاهده می‌شود، پس از اتمام پالس لیزری، دمای شبکه پس از رسیدن به دمای بیشینه یک روند کاهشی دارد. این کاهش دما بیانگر تلفات دمایی از سطح نانوذره به محیط اطراف در مقیاس زمانی پیکوثانیه می‌باشد. با مقایسهٔ شکل‌های ۱ و ۲ پی می‌بریم که تلفات دمایی در مد فمتوثانیه نسبت به پیکوثانیه کمتر است.

همانند قسمت قبل در اینجا نیز تأثیر سرعت‌های انتقال گرمای مختلف بررسی شده است که در شکل ۵ دیده می‌شود. اثر سرعت انتقال گرما بر روی مکانیزم گرمایی پالس‌های پیکوثانیه نسبت به فمتو ثانیه بیشتر می‌باشد (که این ناشی از بزرگ‌تر بودن بازهٔ زمانی است که پالس اعمال می‌گردد) و ۱۰۰۰ برابر بیشتر از بازه زمانی پالس‌های فمتو ثانیه می‌باشد. بنابراین زمان بیشتری برای انتقال گرما به بافت‌های اطراف و تلفات آن وجود دارد.

در مراجع ۱۰ و ۱۱ از مدل دودمایی برای به‌دست آوردن توزیع دمایی ذرات در حین فرآیند تابش لیزر پیکوثانیه‌ای استفاده شده است. پروفایل دمای مراجع ۱۰ و ۱۱ مشابه با نتایج به‌دست آمده در این مقاله می‌باشد. ماکزیمم دمای حاصل در مرجع ۱۰ مشابه با نتایج به‌دست آمده یعنی حدود ۱۲۰۰ درجه می‌باشد اما، ماکزیمم دمای حاصل در مرجع ۱۱ حدود دو برابر مقدار به‌دست آمده در مقالهٔ حاضر می‌باشد که به شدت و طول پالس به‌کار رفته مربوط می‌شود. شدت پالس به‌کار رفته ۱۰۰mJ/cm2 بوده است که ۱۰۰ برابر بیشتر از مقدار به‌کار رفته در این مقاله است و طول پالس به‌کار رفته در مرجع ۱۱، ۱۰ps است که حدود ۶ برابر کمتر از طول پالس به‌کار رفته در شبیه‌سازی‌ها می‌باشد. بنابراین مدل تک‌دمایی، سینتیک گرمایی پیکوثانیه را با دقت خوبی نشان می‌دهد.

در مرجع ۱۱ با استفاده از وابستگی ویژگی‌های میدان الکترومغناطیسی نانوذره به مشخصات تابش فرودی و نیز تصویربرداری از توزیع شدت میدان الکتریکی در مجاورت نانوذره، نتایج تئوری توسط آزمایش‌های عملی تأیید شده است.



شکل ۵- تأثیر سرعت‌های انتقال گرمای مختلف در رژیم پیکوثانیه

پالس‌های نانوثانیه

برای پروسهٔ گرم کردن لیزری نانوذرات طلا در رژیم نانوثانیه، مشخصهٔ زمان گرم کردن شبکه (τ_i) خیلی کوچک‌تر از طول پالس لیزر (τ_l) است: $\tau_i << \tau_l$. این بدان معنی است که دمای داخل نانوذرات تقریباً در سرتاسر نانوذره و در تمام مدت طول پالس لیزری τ_l یکنواخت می‌باشد. در این حالت دمای الکترون و شبکه یکسان است ($T_e=T_s$). بنابراین گرم‌کردن یکنواخت ذره و تبادل گرمایی نیمه پایدار با محیط اطراف را تنها می‌توان با مدل OTM (مدل تک‌دمایی) توصیف کرد.

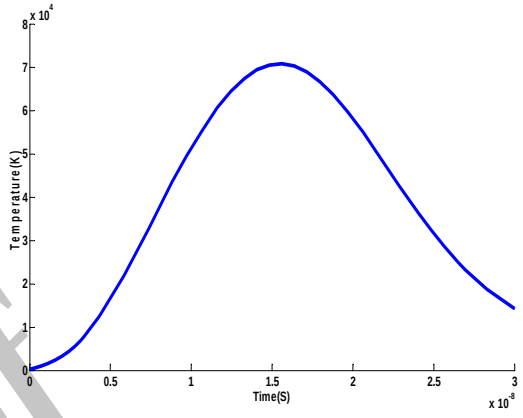
مشخصهٔ زمان گرم کردن شبکه (τ_i) که برای تشکیل توزیع دمایی نیمه پایدار در سرتاسر نانوذره لازم می‌باشد، از رابطهٔ زیر به‌دست می‌آید:

$$\tau_i = \frac{r_0^2}{4\chi}$$

که در رابطهٔ فوق r_0 شعاع ذره و χ نفوذپذیری گرمایی ماده برای نانوذرهٔ مربوطه می‌باشد. برای نانوذرات طلا با شعاع $r_0 = 20-30nm$، $\chi = 1.18\times10^{-4}\ m^2/s$، زمان نفوذ گرما به شبکه $\tau_i \approx 2\times10^{-12}\ s$ است که کمتر از $\tau_l \approx 10^{-8}\ s$ می‌باشد. محاسبات در سیستم تک‌دمایی برای نانوذرهٔ طلا با شعاع

Archive of SID
www.SID.ir

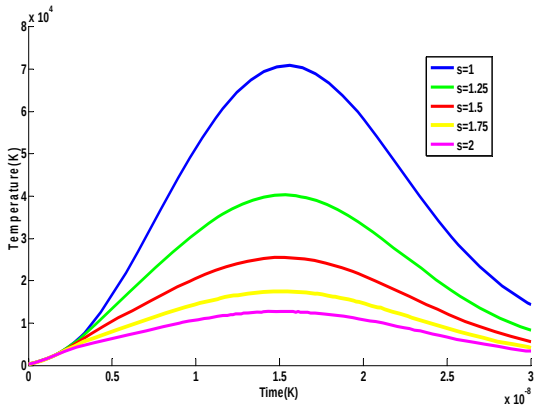
$30-35nm$، انرژی پالس لیزر فرودی $E=10mJ/cm^2$، طول پالس $\tau_l=10ns$ و با توزیع زمانی داده شده، انجام شده است. پروفایل پالس لیزر و طول 8ns آن نزدیک به آزمایش عملی انجام شده در مرجع ۲ انتخاب شده است. مقدار فلوی لیزر $10mJ/cm^2$ قابل مقایسه با مقدار فلوی به‌کاررفته در فوتوگرمایی سلول‌های سرطانی می‌باشد [۱ و ۳]. سینتیک گرمایی نانوذرهٔ طلا در شکل ۶ دیده می‌شود.



شکل ۶- سینتیک گرمایی نانوذرات طلا توسط پالس لیزری نانوثانیه با چگالی انرژی $E=10mJ/cm^2$ و پهنای پالس $10ns$

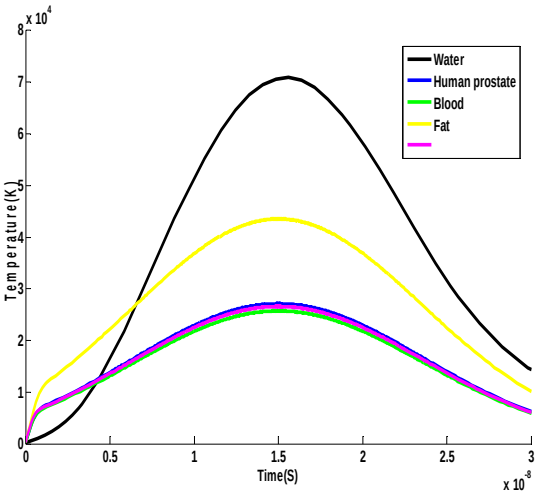
همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، مدت پالس لیزری انتقال گرما از نانوذره به محیط اطراف مقدار ناچیزی است و ذره به سرعت به دمای بالا می‌رسد. نرخ دمایی حدوداً $10^{12}\ Ks^{-1}$ است. دمای ذره اندکی پس از انتهای پالس افزایش می‌یابد. با توجه به شکل ۶ بیشترین دما 7000K است که در مدت زمان $14.5\ ns$ حاصل می‌شود که قبل از آن پالس لیزری شروع به تنزل می‌کند. پس از آن زمان انتقال گرما از ذره به محیط اطراف به‌صورت اساسی افزایش می‌یابد زیرا پس از آن منبع انرژی در سیستم وجود ندارد. دمای ذره و محیط اطراف تا مدت زمان $20\ ns$، تقریباً $1000\ K$ باقی می‌ماند که این زمان ۲/۵ برابر پهنای پالس لیزری است. زمان کامل برای یک دوره (گرم کردن از دمای اولیه $300\ K$ تا دمای بیشینه و سپس خنک شدن تا دمای اولیه) حدوداً $30\ ns$است.

اثر سرعت‌های انتقال دمای مختلف در شکل ۷ دیده می‌شود. با افزایش سرعت انتقال حرارت، دما به مقدار زیادی کاهش می‌یابد زیرا زمان اعمال پالس در مقیاس نانوثانیه نسبت به فمتو و پیکوثانیه به مقدار کافی بزرگ است تا دما به مقدار زیادی به محیط اطراف منتقل شود، به‌همین دلیل نسبت به دو رژیم قبلی، تنها افزایش ۰/۲۵ سرعت انتقال حرارت، دما را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد.



شکل ۷- اثر سرعت‌های انتقال دمای مختلف در رژیم نانوثانیه

برای پالس‌های نانوثانیه‌ای هم تأثیر حضور نانوذرات در محیط‌های بیولوژیکی مختلف بررسی شده است که در شکل ۸ دیده می‌شود. برخلاف رژیم‌های قبلی حضور در بافت‌های بیولوژیکی نسبت به محیط آبی، دمای نانوذرات طلا کمتر افزایش می‌یابد که به‌دلیل بزرگی بازهٔ زمانی اعمال پالس و داشتن زمان کافی برای اتلاف دما به محیط اطراف می‌باشد. درواقع، در این رژیم پالسی اتلاف دما به محیط اطراف



شکل ۸- تأثیر حضور نانوذرات در محیط‌های بیولوژیکی مختلف برای پالس‌های نانوثانیه‌ای

نسبت به افزایش دما در اثر بزرگ‌تر بودن زمان پالس اهمیت بیشتری دارد و با سرعت بیشتری خود را نشان می‌دهد.

در این رژیم طول پالس از زمان انتقال گرما از الکترون‌ها به شبکه بزرگ‌تر است بنابراین دمای الکترون‌ها و شبکه با یکدیگر مشابه می‌باشد و حتی تلفات دما از سطح نانوذره به محیط اطراف هم قابل

www.SID.ir

ملاحظه می‌گردد. بنابراین مدل تک‌دمایی این رژیم را به‌خوبی توصیف می‌کند و مدل دودمایی در این رژیم پاسخ صحیحی را ارائه نمی‌دهد. هرچند جواب به‌دست آمده با استفاده از این مدل در مقالات دیگر [۱۰] با جواب مدل تک‌دمایی متفاوت است و حتی عدم صحت آن نیز مشخص شده است.

نتیجه‌گیری

بر اساس مدل تک دمایی (OTM) در مد فمتوثانیه تقریباً پس از ۱۵۰فمتوثانیه دمای نانوذره به بیشینهٔ مقدار خود می‌رسد و حتی ۱۰۰ فمتوثانیه پس از انتهای پالس دمای نانوذره تقریباً ثابت می‌باشد و تلفات دمایی قابل اغماض است. در مد پیکوثانیه حدوداً ۵۰ پیکوثانیه پس از انتهای پالس، خنک‌شدن نانوذرات به علت انتشار گرما به محیط اطراف شروع می‌شود. در مد نانوثانیه قبل از شروع تنزل پالس لیزری، دمای نانوذره به بیشینهٔ مقدارش می‌رسد و پس از آن انتقال گرما از ذره به محیط اطراف به صورت اساسی افزایش می‌یابد.

در مد نانوثانیه خصوصیات اپتیکی نانوذراتی که شعاع آن‌ها کمتر از ۳۵ نانومتر است، بیشتر از تلفات گرمایی بر دینامیک دمایی مؤثر است. برای ذرات بزرگ‌تر تلفات گرمایی بر ویژگی‌های اپتیکی غالب می‌شود و منحنی دما توسط تعادل بین گرمای نانوذره و تلفات انرژی از سطح آن مشخص می‌شود. تلفات انرژی به معنای انتشار گرما به محیط اطراف می‌باشد. بنابراین مدل تک‌دمایی توصیف مناسبی از گرم کردن نانوذرات توسط لیزر در رژیم‌های فمتو، پیکو و نانوثانیه می‌باشد.

با بررسی اثر نرخ انتقال دمای مختلف برای هر سه نوع پالس مشاهده شد که انتقال دما به محیط اطراف با افزایش مدت زمان پالس بیشتر صورت می‌گیرد و تنها افزایش جزئی در نرخ انتقال گرما، دما را به مقدار زیادی کاهش می‌دهد. همچنین برای پیش‌بینی دقیق انتقال دما تأثیر حضور در محیط‌های بیولوژیکی هم بررسی گردید. اتلاف دما و انتقال آن به محیط‌های اطراف برای پالس‌های بزرگ‌تر با شدت بیشتری صورت می‌گیرد و دمای نانوذرات در آن محیط‌ها با افزایش مدت زمان پالس کاهش می‌یابد. در آزمایش‌های عملی نیز این اتلاف دما و انتقال آن به محیط اطراف ذره مشاهده شده است.

مقایسه مدل تک‌دمایی در این مقاله با مدل دودمایی در مقالات دیگر [۱۰و۱۱] نشان می‌دهد که مدل دو دمایی تنها برای رژیم فمتوثانیه کاربرد دارد که دمای الکترون‌ها از دمای شبکه متفاوت است، اما، برای طول پالس‌های طولانی‌تر (پیکو و نانوثانیه)، این روش کاربردی ندارد و حتی به‌دلیل عدم درنظرگرفتن تلفات گرمایی از سطح نانوذره به محیط اطراف، نتایج به‌دست آمده از صحت کافی برخوردار نیست.

پیشنهاد می‌شود برای جبران تأخیری که در مدل تک‌دمایی در رژیم فمتوثانیه به‌وجود می‌آید، روش‌هایی برای افزایش سرعت حرکت الکترون و جبران تأخیر ارائه شود. نتایج این مقاله نشان می‌دهد که انتقال حرارت، نقش به‌سزایی در سرد شدن نانوذرات گرم‌شده و درنتیجه پاسخ اپتیکی محیط دارد. در کارهای آینده باید تأثیر فرآیند گرمایی برروی پاسخ اپتیکی نانوذرات بررسی شود و اثر پاسخ اپتیک غیرخطی نانوذرات نیز درنظر گرفته شود. همچنین برای شبیه‌سازی‌های آینده بهتر است از مدل‌هایی استفاده شود که اثر فشار ناشی از تغییر فاز محیط اطراف و شکل‌گیری حباب در محیط آبی را در نظر بگیرد. تأثیر اندازهٔ شعاع نانوذرات برروی دینامیک دمایی آن‌ها در محیط‌های بیولوژیکی بسیار جالب خواهد بود. بنابراین توصیه می‌شود که در کارهای آتی با بررسی اندازهٔ نانوذرات و حتی شکل آن‌ها، شعاع و شکل بهینه شوند. همچنین هنوز جایگزینی برای نانوذرات طلا در فرآیند فوتوگرمایی یافت نشده است اما، یافتن نانوذرات رسانای دیگر با مشخصات سازگارتر ستودنی است و مقدمهٔ جدیدی برای گسترش علم در این شاخه خواهد بود.

Archive of SID

References

1. Pitsillides CM, Joe EK, Wei X, Anderson RR, Lin CP. Selective cell targeting with light-absorbing microparticles and nanoparticles. Biophysical Journal 2003; 84(6): 4023.
2. Zharov VP, Letfullin RR, Galitovskaya EN. Microbubbles-overlapping mode for laser killing of cancer cells with absorbing nanoparticle clusters. Physics D 2005; 38(15): 2571.
3. Letfullin RR, Joenathan C, George TF, Zharov VP. Cancer cell killing by laser-induced thermal explosion of nanoparticles. Nanomedicine 2006; 1: 473.
4. Letfullin RR, Joenathan C, George TF, Zharov VP. Laser-induced explosion of gold nanoparticles: potential role for nanophotothermolysis. Journal of Nanomedicine 2006; 1(4): 473-80.
5. Wu JL, Wang CM, Zhang GM. Ultrafast optical response of the Au-BaO thin film stimulated by femtosecond pulse laser. Journal of Applied Physics 1998; 83(12): 7855.
6. Chichkov BN, Momma C, Nolte S, Alvensleben FV, Tünnermann A. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. Applied Physics A 1996; 63(2): 109.

www.SID.ir

7. Letfullin RR, Igoshin VI. Multipass optical reactor for laser processing of disperses materials. Quantum Electronics 1995; 25(7): 684.

8. Letfullin RR. Solid aerosols into the strong laser fields. Bulletin of the Samara State Technical University. Physical-Mathematical Sciences 1996; 4: 243.

9. Letfullin RR, Igoshin VI. Theoretical modeling of plasma formation and generation of electromagnetic fields in the gas-dispersed media under the action of laser radiation. Trudy FIAN 1993; 217: 112.

10. Ekici O, Harrison RK, Durr NJ, Eversole DS, Lee M, Ben-Yakar A. Thermal analysis of gold nanorods heated with femtosecond laser pulses. J Phys D Appl Phys 2008; 41: 85501.

11. Nedyalkov NN, Imamova S, Atanasov PA, Tanaka Y, Obara M. Interaction between ultrashort laser pulses and gold nanoparticles: nanoheater and nanolens effect. J Nanoparticle Research 2010; 13: 2181-93.

Archive of SID

www.SID.ir