مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۴، شمارهٔ ۴، زمستان ۱۳۹۳

اندازه‌گیری ضریب نفوذپذیری حرارتی محلول نانوذرات طلا با استفاده از پرتودهی گاما

اسماعیل شهریاری، مرتضی رئیسی

گروه فیزیک، دانشکدهٔ علوم، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد

پست الکترونیکی: raeisi.morteza@sci.sku.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۶/۱۴ ؛ دریافت نسخهٔ نهایی: ۱۳۹۳/۴/۲۳)

چکیده

در این تحقیق، با استفاده از روش عدسی گرمایی دو باریکه‌ای وابستگی ضریب نفوذپذیری محلول نانوذرات طلا اندازه‌گیری شده است. نمونه‌ها به روش پرتودهی گاما با پنج دز متفاوت، جهت ایجاد نانوذرات با اندازه‌های متفاوت تهیه شده‌اند. در اندازه‌گیری ضریب نفوذپذیری گرمایی از لیزر ۵۳۲ nm به عنوان لیزر گرمایی و یک لیزر هلیوم- نئون ۶۳۲٫۸ nm توان ۰٫۵ میلی‌وات به عنوان ردیاب استفاده شده است. اندازه‌گیری‌ها نشان می‌دهند که با افزایش اندازه نانوذرات از ۱۲٫۴ تا ۳۳ نانومتر ضریب نفوذپذیری گرمایی افزایش می‌یابد.

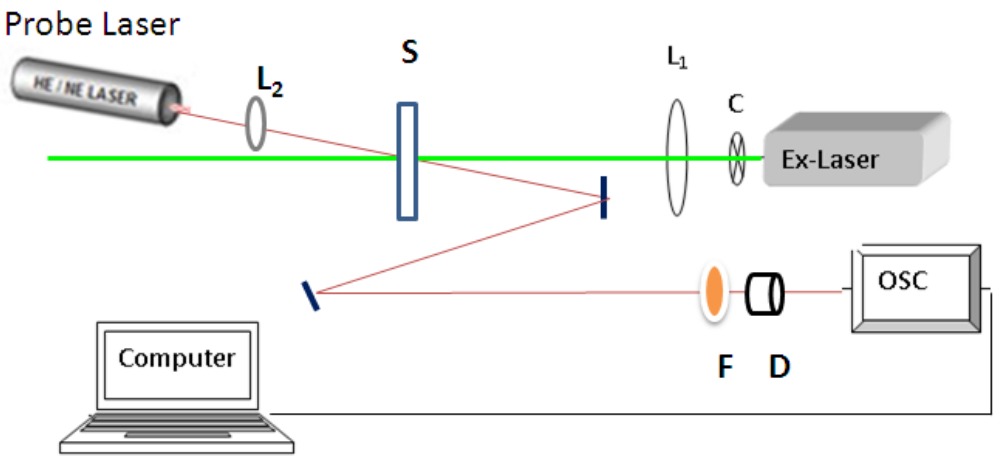
واژه‌های کلیدی: ضریب نفوذپذیری گرمایی، پرتودهی گاما، عدسی گرمایی، نانوذرات

۱. مقدمه

نانوذرات فلزی دستهٔ مهمی از مواد فوتونیک هستند که به علت شرایط پلاسمون تشدیدی منجر به افزایش فرایندهای اپتیکی خطی و غیر خطی در محیط اطرف نانوذرات می‌شوند [۱]. آنها به خاطر عملکرد زیادشان در انتقال گرما، در مکانیک سیالات، سیستمهای خنک‌کننده الکترونیکی و مکانیکی مورد توجه قرار گرفته‌اند. همچنین نانوذرات فلزی به عنوان یک عامل مهم در درمان‌های پزشکی و خدمات دارویی مد نظر می‌باشند [۲].

افزایش مقدار ضریب نفوذپذیری حلال‌هایی مانند اتانول، آب، اتیلن و مواردی دیگر با حضور نانوذرات فلزی مورد بررسی قرار گرفته است [۳]. برای مثال افزایش ضریب نفوذپذیری اتانول، آب و اتیلن گلیکول با افزایش ۰٫۰۳ میلی‌مول طلا، به ترتیب با درصدهای ۰٫۷و ۷ و ۸٫۴ مشاهده شده است. با افزایش ۴ درصد حجمی نانوذرات مس (با اندازهٔ ۲۳٫۶nm) یک افزایش ۲۲ درصدی در مقدار ضریب نفوذ گرمایی گزارش شده است [۴]. این پدیده می‌تواند مربوط به برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی بین کاتدهای محلول و بارهای منفی نانوذرات طلا باشد. بنابراین الکترون‌های پرانرژی که توسط برانگیختگی لیزری تولید می‌شوند توسط پدیده پراکندگی فونون-الکترون انرژی گرمایی را منتقل می‌کنند [۵].

اگر چه مطالعات وسیعی روی وابستگی ضریب نفوذپذیری حرارتی نانوذرات و عواملی نظیر غلظت محلول انجام شده



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طرح نمادین دستگاه عدسی گرمایی برای اندازه‌گیری ضریب نفوذپذیری حرارت. L_1 و L_2 عدسی‌ها، S نمونهٔ محلول، C چاپر اپتیکی، F فیلتر، D آشکارساز نوری، OSC اسیلوسکوپ دیجیتالی هستند.

است، اما گزارش‌های کمی در مورد وابستگی ضریب نفوذپذیری به اندازهٔ ذرات به طور سیستماتیک ارایه شده است. در تهیهٔ محلول نانوذرات طلا روش‌های متفاوتی از قبیل روش شیمیایی، باریکهٔ الکترونی، امواج رادیویی و پرتودهی گاما وجود دارد. در این میان می‌توان به روش پرتودهی گاما، اندازهٔ نانوذرات را به طور دلخواه با تابش دز معین تهیه نمود. برای اندازه‌گیری ضریب نفوذپذیری حرارتی محلول‌های تهیه شده نیز روش‌های مختلفی از قبیل درخش نوری، اکوستیک نوری و عدسی گرمایی وجود دارد. روش عدسی گرمایی حساسیت و دقت بالاتری نسبت به روش‌های دیگر دارد. بنابرین در کار حاضر در ابتدا محلول نانوذرات طلا در چهار اندازهٔ مختلف تحت غلظت ثابت در یک حلال پلیمری با روش پرتودهی گاما تهیه شده و سپس ضریب نفوذپذیری حرارتی نمونه‌ها با روش عدسی حرارتی اندازه‌گیری شده است.

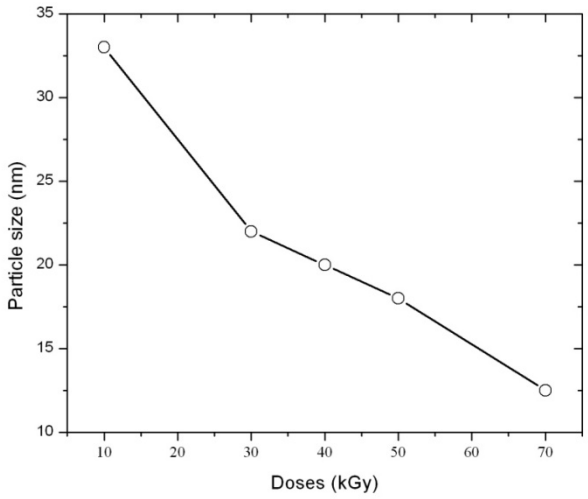
۲. مواد و روش

برای تهیهٔ محلول نانوذرات طلا، مقدار ۷٫۵ mg نمک طلا ($HAuCl_4.3H_2O$) با خلوص ۹۹٫۹۹ درصد و۲٫۵ گرم پلی وینل الکل (PVA) و یک میلی گرم ایزوپروپانول به کار گرفته شده است. پلی وینل الکل و ایزوپروپانول به ترتیب به عنوان پایدارکننده کلوئیدی و خاموش کننده رادیکالی هیدروکسیل استفاده شده است. محلولPVA با حل کردن پودر آن در آب مقطر در دمای معمولی تهیه می‌شود. محلول به مدت کافی به هم زده می‌شود تا کاملاً به طور یکنواخت حل شود. مقدار نمک طلای ذکر شده به محلول تهیه شده PVA اضافه کرده و سپس نمونهٔ نهایی را به منظور ایجاد نانوذرات در اندازه‌های متفاوت در معرض تابش گاما با دزهای جذبی ۱۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۷۰ کیلوگری قرار می‌دهیم. اندازهٔ متوسط ذرات با استفاده از دستگاه نانوفوکس (Sympatec GmbH, D-۳۸۶۷۸) اندازه‌گیری شده که در جدول ۱ نشان داده شده است.

روش اسپکتروسکوپی عدسی گرمایی (TL) به عنوان یک روش برای تعیین مشخصه‌های جذب اپتیکی مواد به کار گرفته شده است [۶ و۷]. در این روش انرژی لیزر تابشی توسط نمونه به صورت گرما جذب می‌شود، که منجر به تغییرات غلظت در نمونه شده و یک گرادیان دمایی در ضریب شکست ماده ایجاد می‌کند، و بنابراین به صورت یک عدسی اپتیکی عمل می‌کند و به آن عدسی گرمایی گفته می‌شود. با توجه به ساختار ماده این عدسی گرمایی می‌تواند یک عدسی محدب (ضریب شکست با گرادیان دمایی مثبت) و یا مقعر (ضریب شکست با گرادیان دمایی منفی) باشد که نتیجهٔ آن یک همگرایی ویا واگرایی در شدت عبوری نور لیزر است [۸]. با اندازه‌گیری زمان تفکیک عدسی گرمایی می‌توان ضریب نفوذپذیری حرارتی را تعیین کرد [۹].

جدول ۱. مقادیر ضریب نفوذپذیری نانوذرات طلا در محلول PVA با غلظت $۴٫۴۱۴ \times ۱۰^{-۴}$M.

نمونه	میزان تابش گاما (کیلوگری)	اندازهٔ ذرات (nm)	t_c ($۱۰^{-۳}$ s)	θ	D ($۱۰^{-۳}$ cm^۲/s)
$S_۱$	۷۰	۱۲٫۵	۱٫۲۲±۰٫۰۲	۶٫۳۳±۰٫۰۲	۱٫۸۴±۰٫۰۷
$S_۲$	۵۰	۱۸	۱٫۴۵±۰٫۰۱	۵٫۹۱±۰٫۰۲	۱٫۹۷±۰٫۰۷
$S_۳$	۴۰	۲۰	۱٫۷۱±۰٫۰۲	۴٫۹۳±۰٫۰۹	۲٫۳۶±۰٫۰۸
$S_۴$	۳۰	۲۲	۱٫۶۲±۰٫۰۱	۴٫۴۶±۰٫۰۱	۲٫۶۱±۰٫۰۷
$S_۵$	۱۰	۳۳	۱٫۶۱±۰٫۰۱	۳٫۸۹±۰٫۰۱	۲٫۹۹±۰٫۰۲



شکل ۲. تغییرات اندازهٔ نانوذرات بر حسب میزان دز جذب شده.

در شکل (۱) طرح نمادینی از دستگاه اندازه‌گیری به روش عدسی گرمایی با استفاده از دو باریکهٔ لیزری، یکی به‌عنوان لیزر برانگیزنده با طول موج ۵۳۲ نانومتر، و دیگری به عنوان ردیاب، با طول موج ۶۳۲٫۸ و توان پایین را نشان می‌دهد.

۳. نظریه

سیگنال بهنجار شدهٔ عبوری از عدسی گرمایی تشکیل شده، در میدان‌های دور از نمونه با استفاده از تقریب پراش برای یک باریکهٔ گاؤسی توسط شن و همکارنش در سال ۱۹۹۵ به صورت زیر ارایه شده است [۱۰]

$$I(z,\ t) = I_۰\left(۱-\theta\tan^{-۱}\left(\frac{۲mV}{[(۱+۲m)^۲+V^۲]\frac{t_c}{۲t}+۱+۲m+V^۲}\right)\right)^۲ \qquad (۱)$$

که در آن

$$t_c = \frac{\omega_e^۲}{۴D}\ , \qquad (۲)$$

$$\theta = \frac{P_e.\alpha.l}{\kappa\lambda_P}\frac{ds}{dT}\ , \qquad (۳)$$

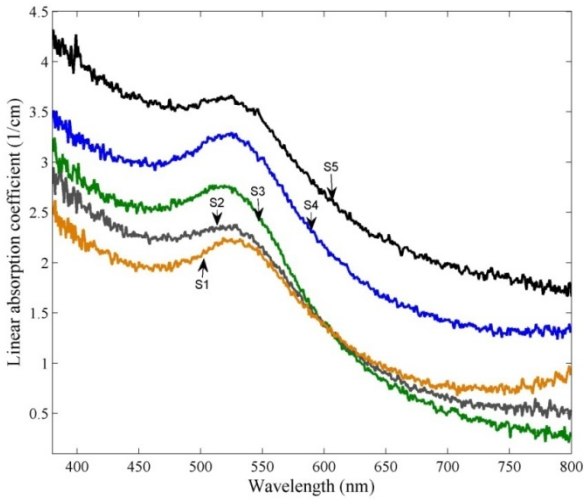
λ_p طول موج لیزر ردیاب، D و κ ضریب نفوذپذیری گرمایی و ضریب رسانندگی گرمایی، p_e توان لیزر برانگیزنده، α ضریب جذب ماده، l ضخامت نمونه و m، V پارامترهای هندسی دستگاه عدسی گرمایی می‌باشند. در معادله (۱) $I(t)$ شدت لحظه‌ای لیزر ردیاب در آشکارساز و I_o مقدار اولیهٔ شدت لیزر ردیاب است. ds/dT ضریب دمایی تغییرات طول اپتیکی در طول موج لیزر ردیاب است که به صورت زیر بیان می‌شود [۱۰]:

$$\frac{ds}{dT} = (n-۱)(۱+\nu)\alpha_T + \frac{dn}{dT} \qquad (۵)$$

که α_T ضریب انبساط خطی نمونه، ν نسبت پواسون و dn/dT تغییرات دمایی ضریب شکست دمایی ماده است.

۴. بحث و نتایج

در ابتدا تأثیر تابش گاما در دزهای مختلف بر تشکیل نانوذرات



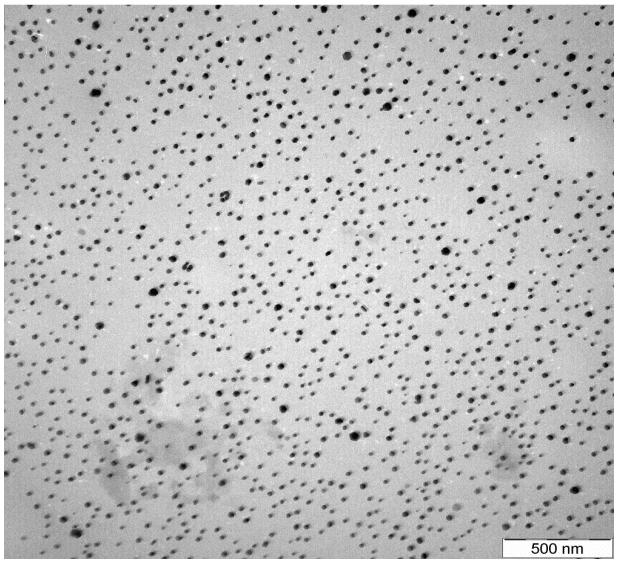
شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) طیف جذبی نانوذرات طلا در محلول PVA در اندازه‌ای متفاوت و غلظت ثابت که در جدول ۱ نشان داده شده است.

با اندازه‌های مختلف بررسی شد. شکل (۲) تغییرات اندازهٔ نانوذرات در بازهٔ ۷۰- ۱۰ کیلوگری نشان داده شده است.

همان گونه که مشاهده می‌شود با افزایش دز جذبی اندازهٔ ذرات تشکیل شده در محلول PVA کاهش می‌یابد. همچنین این رفتار کاهشی در این بازه تقریباً به صورت خطی صورت گرفته است. یکی از ویژگی‌های روش تابش گاما، کنترل‌پذیر کردن فرآیند تهیهٔ نانوذرات در اندازهٔ مورد نیاز می‌باشد.

با استفاده از اسپکتروسکوپی UV-Vis، طیف جذبی محلول‌های تهیه شده در اندازهای مختلف از ذرات نانو و در غلظت ثابت $۴٫۴۱۴ \times ۱۰^{-۴}$M به دست آمده است (شکل۳). مقادیر اندازه‌گیری شده نشان می‌دهد که قلهٔ جذب در طول موج ۵۲۵ nm قرار دارد، که به تشدید پلاسمونی سطحی نانوذرات طلا مربوط است [۱۱].

شکل۴ یک تصویر نمونهٔ TEM از نانوذرات با اندازهٔ ۲۰ nm را نشان می‌دهد که در واقع چگونگی توزیع شکل ذرات و اندازهٔ آنها را نشان می‌دهد. همچنین اندازه‌گیری‌های انجام شده با نتایج اندازه‌گیری دستگاه نانوفوکس توافق دارد. به عنوان نمونه شکل‌های ۵ تا ۷ سیگنال عدسی گرمایی را به صورت تابعی از زمان برای نانوذرات طلا توزیع شده در محلول پلی وینل الکل تحت تابش گاما با دز جذبی۱۰، ۳۰ و

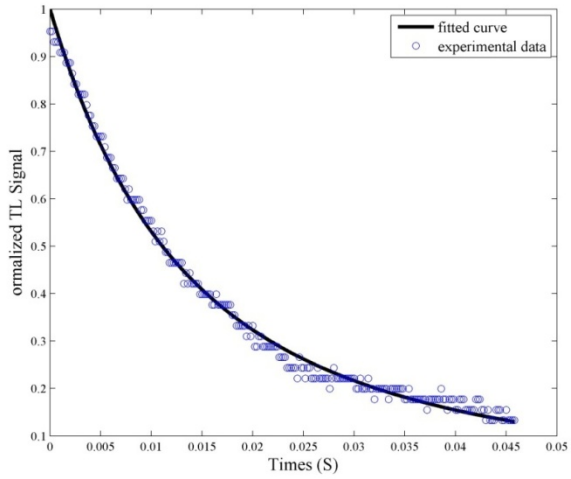


شکل ۴. تصویر شکل و توزیع نانوذرات طلا با اندازهٔ ۲۰ nm در محلول PVA با استفاده از دستگاه TEM.

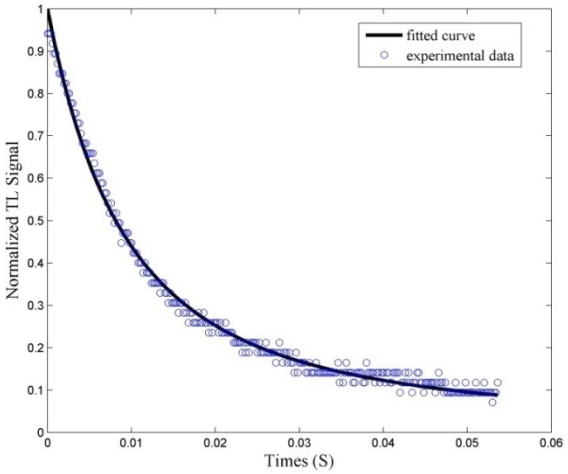
۵۰ کیلوگری نشان می‌دهند.

با استفاده از عدسی گرمایی دوباریکه‌ای، که اجزای آن در شکل ۱ نشان داده شده است، و برازش داده‌های تجربی با رابطهٔ نظری (۱)، می‌توان پارامترهای مجهول رابطه را بدست آورد. بر این اساس مقدار ضریب نفوذپذیری گرمایی نمونه $S_۳$ برابر $۲٫۳۶ \times ۱۰^{-۳}$ $cm^۲/s$ است. برای سایر نمونه‌ها که در دزهای جذبی دیگر تهیه شده‌اند، به محاسبات مشابهی انجام شده، که در جدول ۱ فهرست شده‌اند. تغییرات ضریب نفوذپذیری گرمایی محلول نانوذرات طلا برحسب اندازهٔ نانوذرات در شکل ۷ نشان داده شده است.

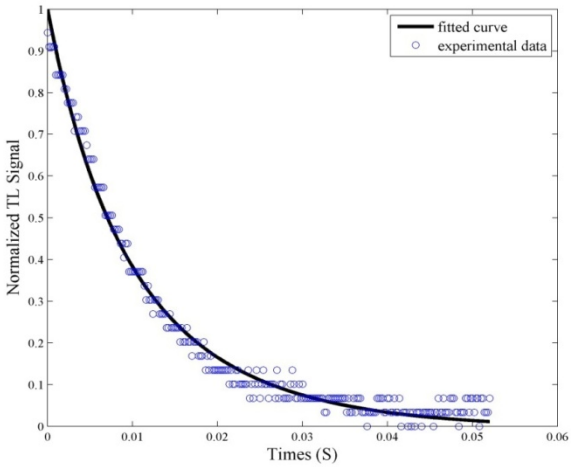
مقادیر به دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش اندازهٔ نانوذرات در محلول، ضریب نفوذپذیری گرمایی افزایش می‌یابد. این رفتار که مورد انتظار می‌باشد با مدل‌های نظری سازگاری دارد. زمانی که ابعاد ذرات به متوسط پویش آزاد فونونها نزدیک می‌شوند پراکندگی‌های فونونی به گونه‌ای است که ضریب نفوذپذیری گرمایی افزایش می‌یابد [۱۲]. همچنین آهنگ انتقال فونون در مرزهای دو مادهٔ متفاوت با یک مقاومت حرارتی مواجه خواهند شد، که منجر به تغییر ضریب نفوذپذیری حرارتی خواهد شد [۱۳].



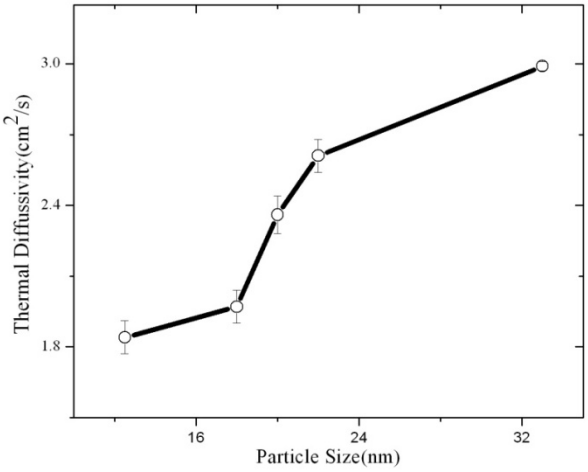
شکل ۵. مقایسهٔ تغییرات نسبی سیگنال TL اندازه‌گیری شده برحسب زمان با محاسبات نظری در نمونه $S_۲$.



شکل ۶. مقایسهٔ تغییرات نسبی سیگنال TL اندازه‌گیری شده برحسب زمان با محاسبات نظری در نمونه $S_۴$.



شکل ۷. مقایسهٔ تغییرات نسبی سیگنال TL اندازه‌گیری شده بر حسب زمان با محاسبات نظری $S_۵$.



شکل ۸. تغییرات ضریب نفوذپذیری گرمایی محلول نانوذرات طلا بر حسب اندازهٔ ذرات.

۵. جمع بندی

تاثیر اندازهٔ نانوذرات طلا در محلول PVA، که با روش تابش گاما تهیه شده است، به طور موفقیت‌آمیزی با روش عدسی گرمایی دو باریکهٔ لیزری بررسی شده است. نتایج ما نشان می‌دهند که با افزایش اندازهٔ نانوذرات از ۱۲٫۵ تا ۳۳ نانومتر، افزایشی در ضریب نفوذپذیری محلول نانوذرات در حدود ۶۷٪ مشاهد می‌شود. دلیل آن می‌تواند به کاهش پراکندگی‌های فونونی مربوط باشد. بنابراین مشخصهٔ اندازهٔ نانوذرات یک پارامتر تأثیرگذار در مقدار ضریب نفوذپذیری حرارتی محلول نانوذرات طلا است. با توجه به کاربرد روزافزون نانوذرات، محلول نانوذرات طلا به دلیل داشتن خواص خوب اپتیکی می‌تواند گزینه‌های خوبی برای کاربردهای آتی در داروسازی، صنعت کشاورزی و انتقال حرارتی سیالات باشد.

۶. تشکر و قدردانی

از همکاری صمیمانه پژوهشکده نانو دانشگاه شهرکرد جهت فراهم کردن تجهیزات تحقیقاتی جهت انجام این پروژه و همکاری پروفسور وان محمود به خاطر حمایت‌های علمی ایشان تشکر می‌نماییم.

مراجع

1. D Compton, L Cornish, and E van der Lingen, *Gold Bull.* **36** (2003) 51.
2. P N Prasad, "*Nanophotonics*", Wiley, New York (2004).
3. S E Maiga, C T Nguyen, and N Galanis, *Int. J. Numer. Methods* H **16** (2006) 275.
4. Q Xue, and W M Xu, *Mat. Chem. Phys*. **90** (2005) 298.
5. C V Bindhu, S S Harilal, V P N Nampoori, and C P G Vallabhan, *Mod. Phys. Lett*. B **13** (1999) 563.
6. E Shahriari, W M M Yunus, K Naghavi, and Z A Talib, *Opt. Commun*. **283** (2010) 1929.
7. J Shen, M L Baesso, and R D Snook, *J. Appl. Phys*. **75** (1994) 37388.
8. J M Harris and N J Dovichi, *Anal. Chem*. **52** (1980) 695.
9. N J Dovichiand and J M Harris, *Anal. Chem.* **53** (1981) 106.
10. J Shen, A J Soroka, and R D Snook, *J. Appl. Phys*. **78** (1995) 700.
11. J Turkevich, *Gold Bull.* **18** (1985)125.
12. D G Cahill, W K Ford, and K E Goodson, *J. Appl. Phys*. **93** (2003) 793.
13. C W Nan, R Birringer, and D R Clarke, *J. Appl. Phys*. **81** (1997) 6692.