

## تأثیر پارامترهای هندسی بر خواص ترموپلاسمونیک نانوذرات ستاره‌ای شکل طلا جهت استفاده در درمان نورگرمایی

عباس آذریان و شقایق زمانی نجف آبادی\*

. گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه قم، قم

پست الکترونیکی: s.zamani@stu.qom.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۲/۲۴؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۳/۰۴/۰۶)

### چکیده

در سال‌های اخیر، علاقه فزاینده‌ای به استفاده از نانوذرات پلاسمونی به عنوان منابع حرارتی با قابلیت کنترل از راه دور توسط نور وجود داشته که منجر به ظهور زمینه ترموپلاسمونیک شده است. در این راستا نانوستاره‌های طلا، نانومواد بی‌نظیر با قابلیت ذاتی ایجاد یک اثر حرارتی محدود شده در مقیاس نانو هستند. لذا در این مقاله، خواص پلاسمونیک و ترموپلاسمونیک نانوستاره‌های طلا مورد بررسی قرار گرفته است. به علاوه تغییرات ناشی از برخی پارامترهای هندسی تأثیرگذار مانند اندازه نانوذرات و ضخامت آنها بر روی تقویت میدان الکتریکی موضعی و افزایش دمای سطحی نانوستاره‌ها گزارش شده است.

**واژه‌های کلیدی:** ترموپلاسمونیک، تشدید پلاسمون سطحی، نانوذرات طلا، نانوذرات ستاره‌ای

### ۱. مقدمه

شدت متداول نور و تصویربرداری نور گرمایی پلاسمونی اشاره کرد [۳]. لازم به ذکر است که درمان سلول‌های سرطانی از طریق تابش نور در محدوده مرئی و فروسرخ نزدیک و ایجاد گرما در محل غده تحت عنوان درمان نورگرمایی شناخته می‌شود که یکی از روش‌های جدید درمان سرطان است. در این روش نانوذرات فلزی به عنوان عامل‌های جذب نور درون بافت سرطانی استفاده می‌شوند [۳]؛ زیرا این نانوذرات قله جذب قوی در ناحیه مرئی و فروسرخ نزدیک و در محدوده پنجره‌های درمانی دارند [۴-۶]. در این محدوده تابشی، جذب و پراکندگی توسط بافت‌های سالم کم بوده و نور می‌تواند به راحتی به درون بافت نفوذ و نانوذرات مورد نظر را تحت تأثیر قرارداده و باعث

طی دو دهه گذشته، علاقه به استفاده از نانوذرات پلاسمونیک به عنوان منابع گرمایی که از راه دور توسط نور کنترل می‌شوند بسیار گسترده شده و توجه محققان را به حوزه ترموپلاسمونیک جلب کرده است. توانایی آزادسازی گرما در مقیاس نانو در حال حاضر تأثیرگسترده‌ای بر فعالیت‌های تحقیقاتی، از پزشکی گرفته تا تصویربرداری دارد [۱ و ۲]. در سال‌های اخیر محققان به برخی از فواید استفاده از نانوذرات فلزی اشاره کرده‌اند، که از جمله این مزایا می‌توان به افزایش اثر برهمکنش ماده با نور در حالت تشدید پلاسمونی، افزایش دمای بسیار بالای موضعی با

که در این رابطه  $I = \frac{(nc\varepsilon_0 |E_0|^2)}{2}$  شدت تابش موج فرودی است [۱۳ و ۱۴]. اگر نانوذرات را در محیطی با رسانندگی گرمایی  $K$ ، چگالی  $\rho$  و ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت  $c_p$  در نظر بگیریم، در چنین محیطی یک تغییر دمای موضعی  $\delta T(r, t)$  منجر به تغییر موضعی چگالی انرژی گرمایی  $\delta u(r, t)$  می‌شود. این کمیت‌ها مطابق رابطه زیر به هم مربوط هستند [۱۱]:

$$u_{th}(r, t) = \rho c_p \delta T, \quad (5)$$

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

$$J_{th}(r, t) = -k \nabla T, \quad (6)$$

می‌توان به کمک روابط بالا و پایستگی انرژی، رابطه تغییرات دما را به صورت زیر به دست آورد [۱۱ و ۱۵]:

$$\rho c_p \delta_t T - k \nabla^2 T = q, \quad (7)$$

با حل این معادله برای نانوذرات با اشکال هندسی مختلف، توزیع دما در اطراف نانوذرات به دست می‌آید. لازم به ذکر است در این مقاله چنانچه مرسوم است، 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 شده است [۸].

### ۳. نتایج

در این مقاله، سطح مقطع جذب نانوذرات به روش المان محدود در حوزه زمان توسط زیر نرم افزار FDTD<sup>1</sup> Solutions در ماژول FDTD لومریکال محاسبه شده و سپس توزیع دما بر روی سطوح و محیط اطراف نانوذرات به ازای طول موج شدید پلاسمونی طیف جذب نانوذرات محاسبه شده است. این روش که اولین بار در سال ۱۹۶۶ توسط کی ایی<sup>۲</sup> توصیف شد، به بررسی رفتار میدان‌های الکترومغناطیسی در حوزه زمان، درون ساختارهای مورد نظر در ابعاد نانو و میکرو بر اساس جایگذاری مشتقات زمان و مکان در معادلات ماکسول و حل مستقیم آنها بدون نیاز به تعریف پتانسیل به روش تفاضل

افزایش دمای آنها شود. در این حالت نانو ذرات به عنوان منابع گرما باعث تخریب موضعی سلول‌های سرطانی و آسیب بسیار کم به بافت سالم اطراف شده و باعث می‌شود کارایی درمان نورگرمایی افزایش یابد؛ زیرا در محل غده علی‌رغم شدت و مدت تابش کم، گرمای قابل ملاحظه‌ای ایجاد می‌شود. در ضمن به دلیل کم شدن توان تابش و مدت زمان پرتودهی، آسیب کمتری به بافت‌های سالم اطراف می‌رسد [۷ و ۸].

### ۲. مبانی نظری

مقدار نور جذب شده توسط نانوذره به سطح مقطع جذب آن  $\sigma_{abs}$  وابسته است که از رابطه زیر به دست می‌آید [۹ و ۱۰]:

$$\sigma_{abs} = \frac{k}{\varepsilon_0 |E_0|^2} \int \text{Im}(\varepsilon_{\omega}) |E(r)|^2 dr, \quad (1)$$

که  $k = \frac{n\omega}{c}$  بردار موج،  $n$  ضریب شکست محیط اطراف،  $\varepsilon_{\omega}$  تابع دی‌الکتریک نانوذره،  $E_0$  دامنه میدان الکتریکی نور فرودی و  $E(r)$  میدان الکتریکی کل است. در ضمن انتگرال بر روی حجم نانوذره گرفته می‌شود. زمانی که نانوذرات فلزی در معرض میدان الکترومغناطیسی قرار می‌گیرند، بارهای آزاد نانوذرات با بسامد میدان الکتریکی نور فرودی، 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 [۱۰]. از این‌رو، چگالی توان گرمایی در نانوذرات فلزی در زمان  $t$  و در مکان  $r$  به صورت زیر خواهد بود [۱۱ و ۱۲]:

$$q(r) = \frac{\omega}{2} \varepsilon_0 \text{Im}(\varepsilon_{\omega}) |E(r)|^2, \quad (2)$$

بنابراین توان گرمایی کل نانوذره با رابطه زیر بیان می‌شود [۱۲]:

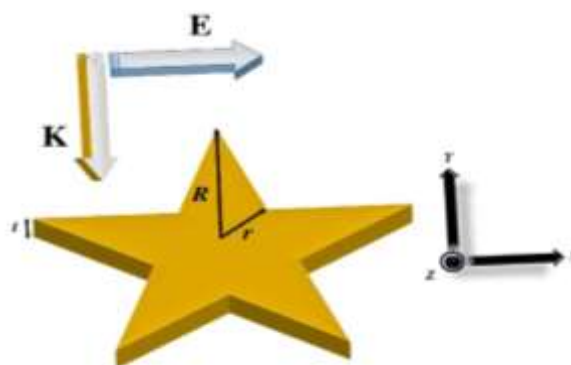
$$Q = \int q(r) dr = \frac{\omega}{2} \varepsilon_0 \text{Im}(\varepsilon_{\omega}) \int |E(r)|^2 dr, \quad (3)$$

از سوی دیگر گرما را می‌توان به صورت تابعی از سطح مقطع جذب بیان کرد [۱۰]:

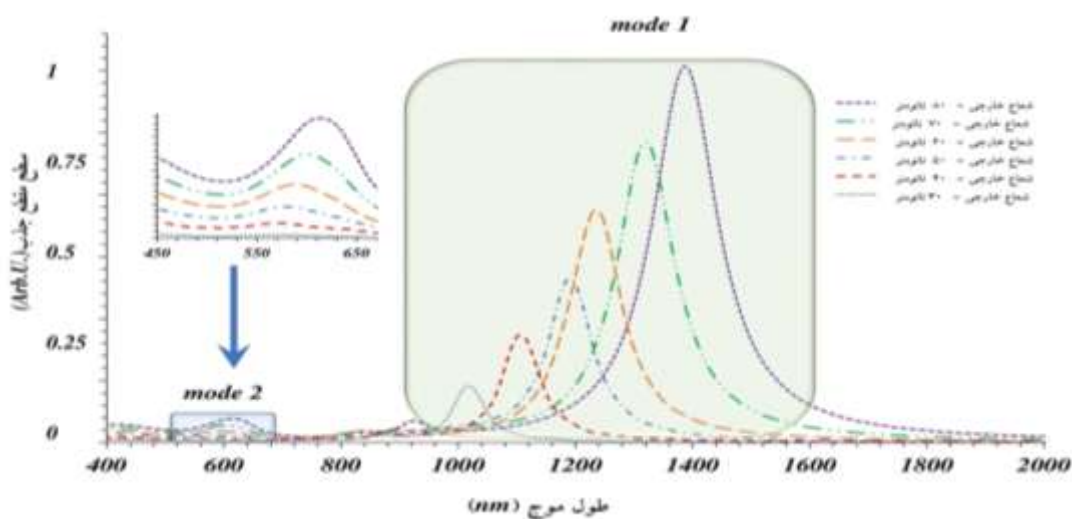
$$Q = \sigma_{abs} I = \sigma_{abs} \frac{nc\varepsilon_0}{2} |E_0|^2, \quad (4)$$

۱. Finite-Difference Time-Domain

۲. K. Yee



شکل ۱. طرحواره پارامترهای هندسی نانو ذرات شبیه‌سازی شده، جهت تابش و قطبش نور فرودی.

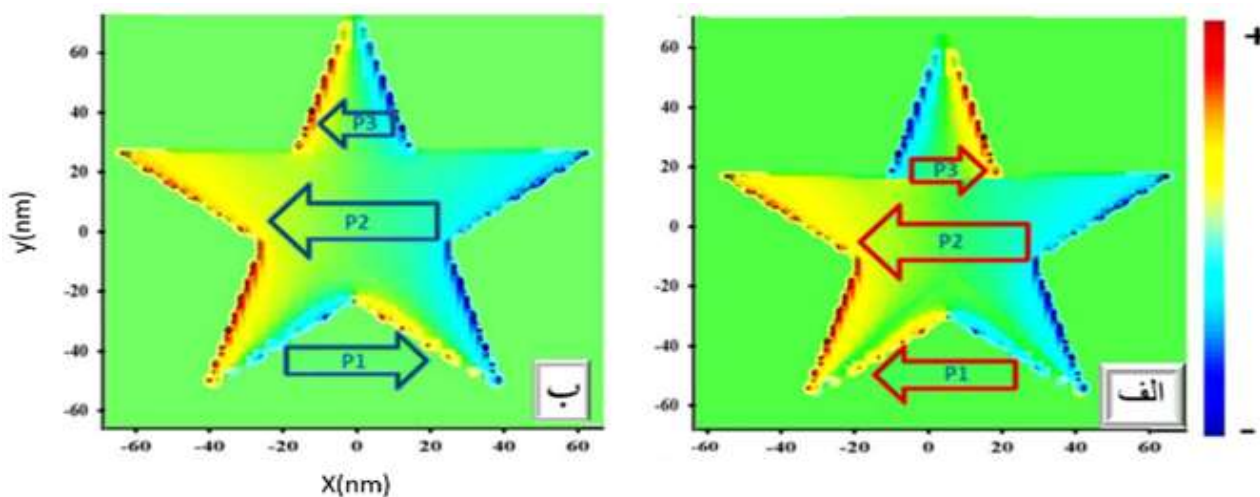


شکل ۲. سطح مقطع جذب نوعی نانو ذرات به ازای اندازه‌های مختلف نانو ذره.

گرفته شده‌اند. در تمام شبیه‌سازی‌ها، از تابش موج تخت با طول موج بین ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ نانومتر با شدت  $I = 1 \text{ kw/m}^2$  استفاده شده است. تحقیقات نشان داده است که نانو ذرات ستاره‌ای شکل به دلیل داشتن شاخه‌های تیز و نسبت سطح به حجم بالا می‌توانند موجب افزایش میدان الکتریکی موضعی و در نتیجه مطابق رابطه (۳) افزایش دمای موضعی بیشتری شوند [۲۰]. در شکل ۱، نانو ذرات شبیه‌سازی شده به شکل ستاره‌ای پنج پر (پنتاگرام) با نسبت شعاع خارجی  $R$  به شعاع داخلی  $r$  برابر با عدد فیبوناچی  $1 \approx (2/618)$  در نظر گرفته شده است [۲۱]. ضخامت این نانو ستاره‌ها  $t$ ، ۱۰ نانومتر و قطبش میدان الکتریکی در جهت محور  $x$ ها است. شکل ۲ کمیت بدون بُعد نسبت سطح مقطع جذب به سطح مقطع

محدود مرکزی می‌پردازد [۱۶-۱۸]. از آنجا که نانو ذرات فلزات نجیب همچون طلا، ویژگی‌های نوری منحصر به فرد مانند قله‌های جذب پلاسمونی قابل کنترل در محدوده مرئی و فروسرخ نزدیک، آلودگی شیمیایی کم و پایداری حرارتی خوب دارند، برای تشخیص و درمان سلول‌های سرطانی استفاده می‌شوند. به کاربردن این نانو ذرات موجب افزایش جذب سلول‌های بیمار نسبت به سلول‌های سالم می‌شود؛ چون سلول‌های بیمار در محدوده مرئی و فروسرخ نزدیک جذب بیشتری نسبت به سلول‌های سالم دارند.

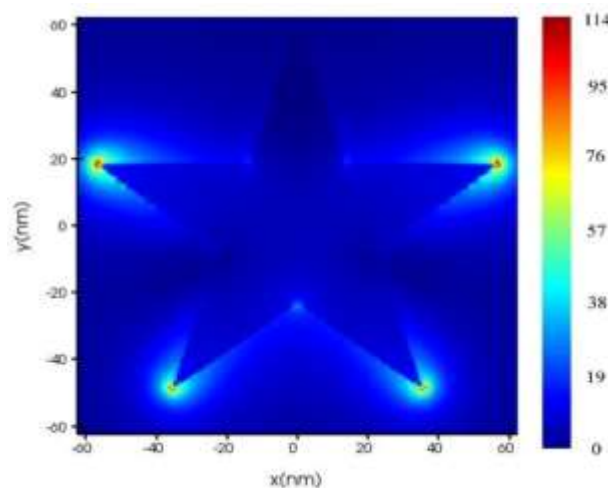
در این پژوهش، از ثوابت دی‌الکتریک تجربی طلا [۱۹]، برای شبیه‌سازی خواص اپتیکی نانو ذرات طلا استفاده شد. این نانو ذرات بر روی زیرلایه‌ای از جنس آلومینا و در محیط آب در نظر



شکل ۳. توزیع چگالی بار مربوط به (الف) مد اول و (ب) مد دوم به ازای شعاع خارجی  $R = 70 \text{ nm}$ .

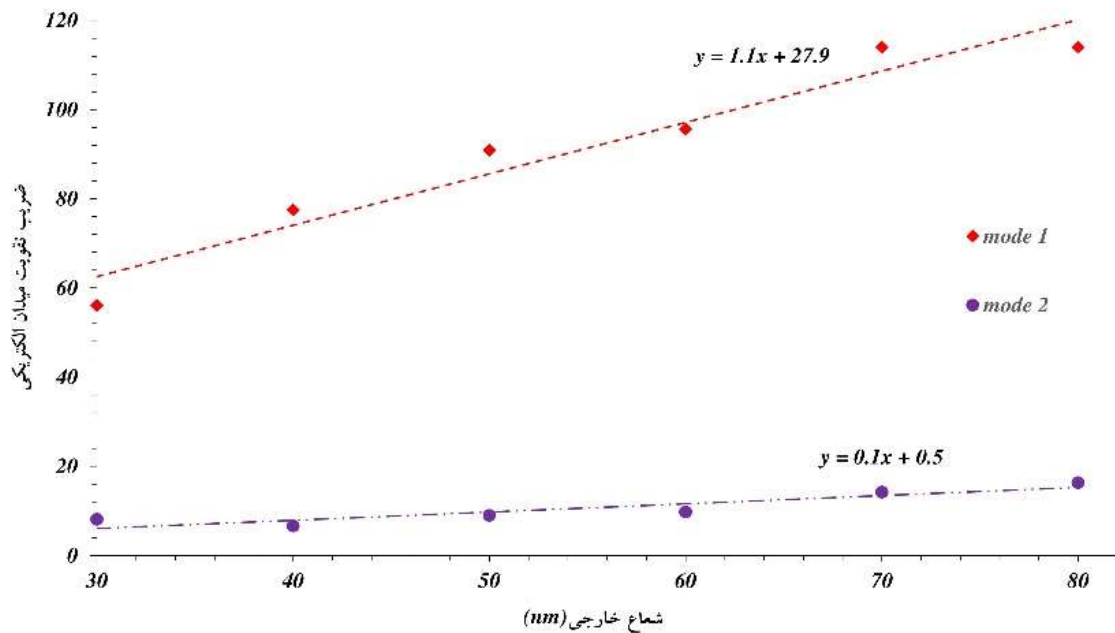
تشکیل شده است که دو قطبی‌های  $P1$  و  $P3$  در مجموع تشکیل یک چهارقطبی می‌دهد و لذا می‌توان مد دوم را ناشی از برهمکنش یک چهارقطبی در نظر گرفت. از آنجا که تشکیل چهارقطبی به انرژی بیشتری در مقایسه با دوقطبی نیاز دارد لذا مد دوم به ازای طول موج‌های کوتاه‌تری برانگیخته می‌شود.

شکل ۴، الگوی توزیع میدان الکتریکی برای نوعی نانوذره ستاره‌ای شکل برای مد اول را به ازای شعاع خارجی  $70 \text{ nm}$  نشان می‌دهد. چنان‌که انتظار داریم نقاط با شدت بالا ناشی از افزایش شلید میدان الکتریکی در نوک‌های تیز شاخه‌ها در جهت قطبش میدان الکتریکی نور فرودی شکل گرفته است. این نکته حائز اهمیت است که میدان الکتریکی موضعی نسبت به میدان الکتریکی اولیه  $114$  برابر افزایش یافته است. در شکل ۵، تغییرات بیشینه میدان الکتریکی موضعی نسبت به میدان الکتریکی نور فرودی (ضریب تقویت میدان الکتریکی) برای مد اول و دوم به ازای اندازه‌های مختلف نانوذرات ستاره‌ای نشان داده شده است. برای هر دو مد پلاسמוنی، با افزایش اندازه نانوذره ضریب تقویت میدان الکتریکی افزایش داشته است، ضمن این که افزایش ضریب تقویت میدان الکتریکی برای مد اول بیشتر است. از آنجا که مطابق با رابطه (۲)، چگالی توان گرمایی درون نانوذره با مربع دامنه میدان الکتریکی متناسب است لذا با توجه به شکل ۵، انتظار داریم مد اول دماهای بسیار بالاتری را نسبت به مد دوم داشته باشد. در شکل ۶، الگوی توزیع دما بر

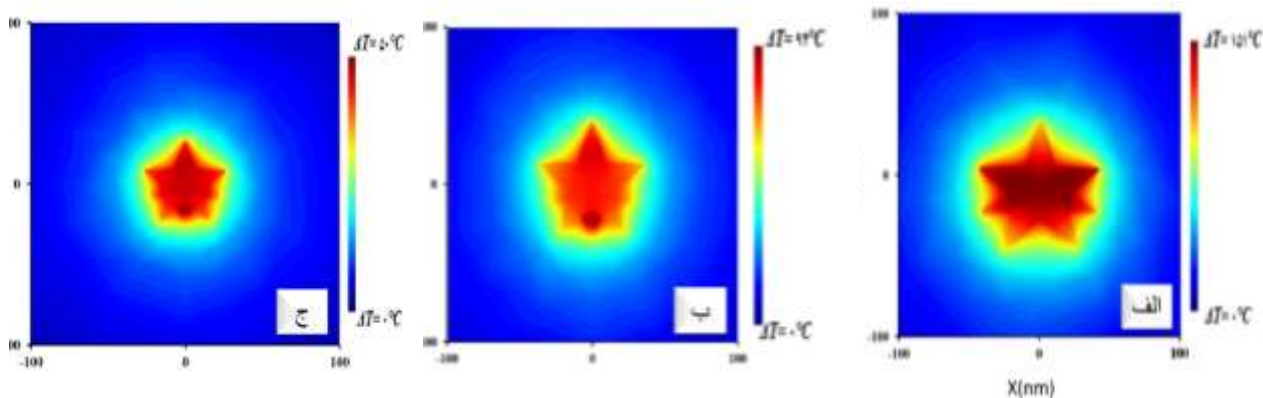


شکل ۴. توزیع میدان الکتریکی اطراف نانوذره برای مد اول و شعاع خارجی  $70 \text{ nm}$ ، با بیشترین مقدار ضریب تقویت میدان الکتریکی موضعی  $114$ .

هندسی نانوذرات ستاره‌ای شکل را که به اختصار سطح مقطع جذب نامیده می‌شود به ازای مقادیر مختلف اندازه آنها نشان می‌دهد. چنان‌که مشخص است دو مد پلاسمونی، یکی در محدوده  $500$  تا  $700 \text{ nm}$  دیگری در محدوده  $1000$  تا  $1400 \text{ nm}$  مشاهده می‌شود. چگالی بار به ازای هر یک از قله‌ها محاسبه شد که نتایج در شکل ۳ آورده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود الگوی چگالی بار برای مد اول به صورت سه دوقطبی است که در مجموع منجر به ظهور یک دوقطبی خالص می‌شود. چگالی بار مد دوم نیز از سه دوقطبی



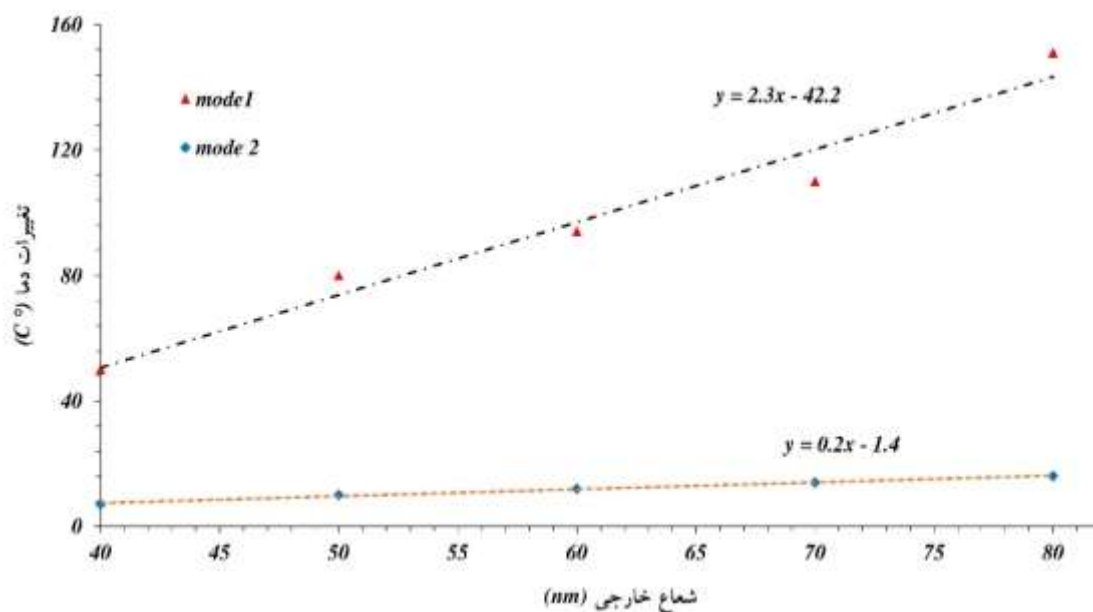
شکل ۵. تغییرات بیشینه نسبت میدان الکتریکی موضعی به میدان الکتریکی نور فرودی برای مُدهای اول و دوم به ازای اندازه‌های مختلف نانوذرات ستاره‌ای شکل.



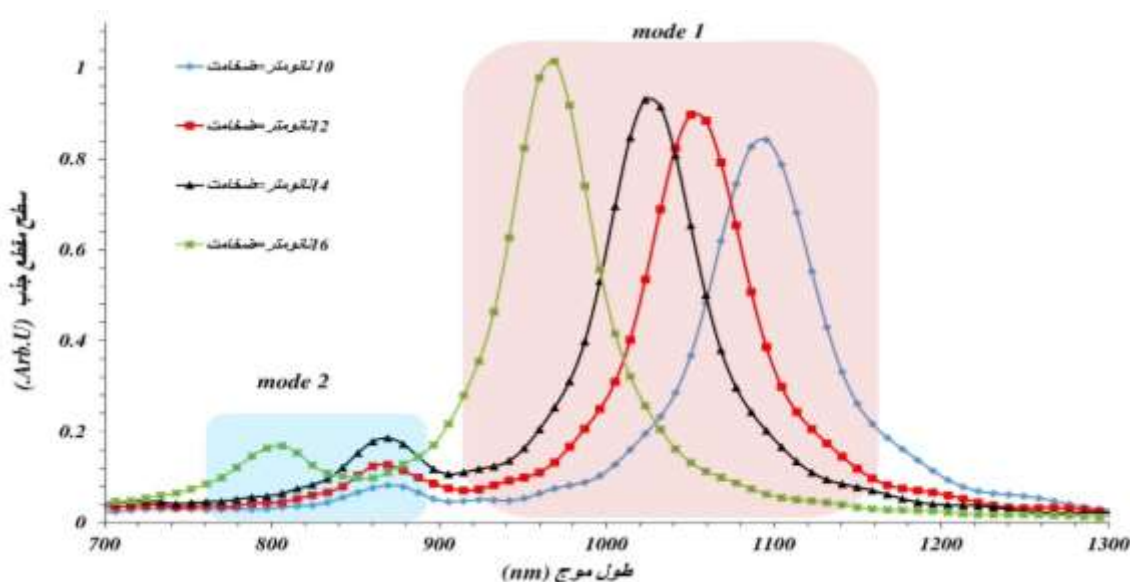
شکل ۶. الگوی توزیع دما مربوط به اندازه‌های مختلف نانوذره (الف) مربوط به شعاع خارجی  $R = 80\text{ nm}$  با بیشترین تغییرات دمای  $\Delta T = 151^\circ\text{C}$  (ب) مربوط به شعاع خارجی  $R = 60\text{ nm}$  با بیشترین تغییرات دمای  $\Delta T = 94^\circ\text{C}$  و (ج) مربوط به شعاع خارجی  $R = 40\text{ nm}$  با بیشترین تغییرات دمای  $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ .

در نوک‌های تیز در جهت میدان الکتریکی، افزایش دما بیشتر از سایر نقاط است و بیشترین افزایش دما مربوط به نانوذره با شعاع بیشتر است؛ چرا که افزایش مساحت نانو ذره منجر به افزایش قابلیت دریافت نور توسط نانوذره و در نتیجه افزایش دما می‌شود. یکی دیگر از پارامترهای تأثیرگذار روی خواص ترموپلاسمونیک نانوذرات ستاره شکل، ضخامت  $t$  آنها است. شکل ۸، تغییرات سطح مقطع جذب را به ازای مقادیر مختلف ضخامت نانوذرات نشان می‌دهد.

روی سطح نانوذرات و محیط اطراف آن نمایش داده شده است. این الگوی توزیع دما مربوط به مُد اول پلاسمونی نانو ستاره‌ها برای شعاع‌های خارجی مختلف است. مطابق شکل ۷ مشاهده می‌شود بیشترین افزایش دما  $151^\circ\text{C}$  مربوط به مُد اول با شعاع خارجی  $80\text{ nm}$  نانومتر بوده که ناشی از بزرگ‌تر بودن قله جذب تشدید پلاسمونی این مُد در مقایسه با مُد دیگر است. ضمناً به دلیل فرارگرفتن این مُد در طول موج‌های بلندتر (ناحیه فرورسرخ) شاهد دماهای بالاتر در این مُد هستیم. بررسی توزیع دما نشان می‌دهد که در تمامی حالت‌ها



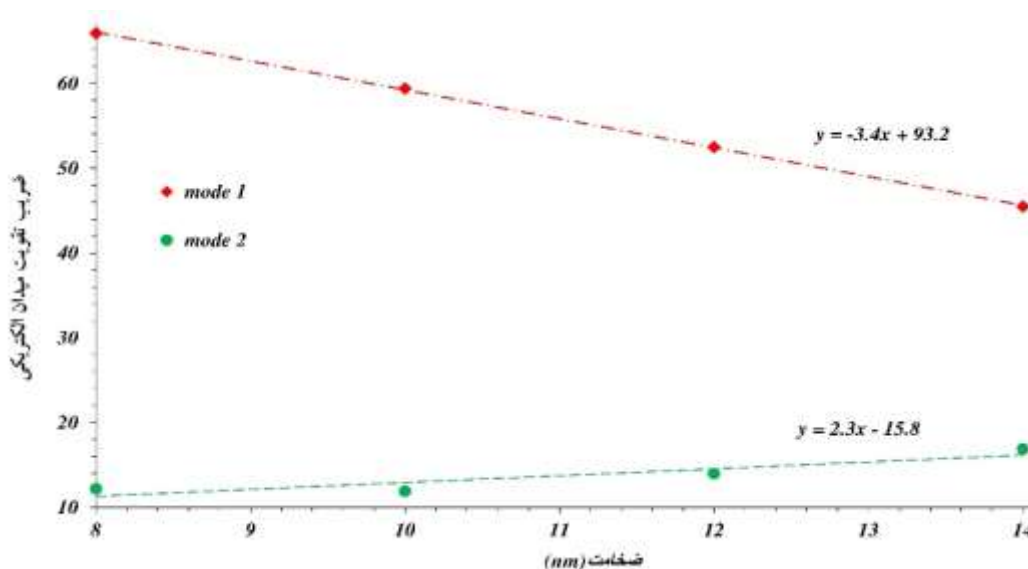
شکل ۷. تغییرات بیشینه دما بر حسب اندازه‌های مختلف شعاع خارجی نانوذره برای مدهای اول و دوم.



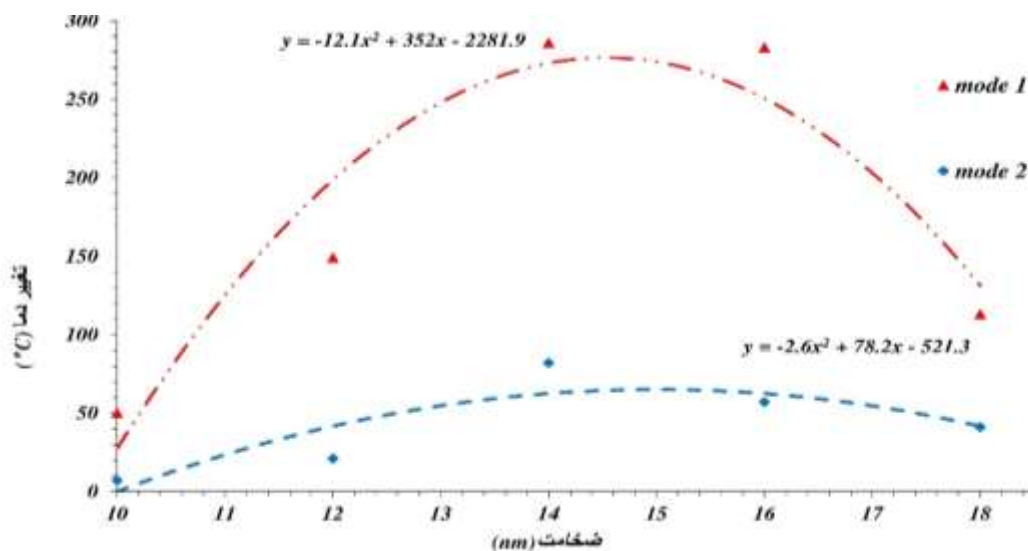
شکل ۸. سطح مقطع جذب نوعی نانوذرات به ازای مقادیر مختلف ضخامت نانوذره.

شکل ۹، تغییرات بیشینه نسبت میدان الکتریکی موضعی به میدان الکتریکی نور فرودی را برای مدهای اول و دوم به ازای مقادیر مختلف ضخامت نانو ذره نشان می‌دهد. برای مد اول پلاسمونی، با افزایش ضخامت نانوذره، ضریب تقویت میدان الکتریکی تغییر چندانی را نشان نمی‌دهد ولی برای مد دوم، با افزایش ضخامت نانوذره ضریب تقویت میدان افزایش می‌یابد. علاوه بر آن به ازای هر مقدار ضخامت، مد اول مقدار

طول موج تشدید پلاسمونی مربوط به هر دو مد جابه‌جایی آبی نشان می‌دهد. چنان که مشاهده می‌شود برای مقادیر مختلف  $t$ ، دو مد پلاسمونی در طیف جذب وجود دارد. به ازای تمامی ضخامت‌ها، مد اول بیشترین مقدار جذب را داشته و افزایش ارتفاع قله جذب رابطه مستقیم با افزایش مقدار ضخامت دارد و پهنای قله مد اول پلاسمونی رابطه معکوسی با افزایش مقدار ضخامت نشان می‌دهد.



شکل ۹. تغییرات بیشینه نسبت میدان الکتریکی موضعی به میدان الکتریکی نور فرودی برای مُد اول و مُد دوم به ازای مقادیر مختلف ضخامت نانوذره.



شکل ۱۰. تغییرات بیشینه دما برای مُد اول و دوم به ازای ضخامت‌های مختلف نانوذره.

طرف دیگر، افزایش ضخامت منجر به افزایش فرایند رسانش حرارتی یعنی انتقال انرژی به محیط اطراف می‌شود و لذا این عامل دوم در جهت عکس عامل اول (افزایش دما به دلیل افزایش جذب نور) عمل کرده و در نتیجه منجر به ظهور یک قله می‌شود.

#### ۴. نتیجه‌گیری

در مقاله حاضر، خواص پلاسمونیک و ترموپلاسمونیک

ضریب تقویت میدان الکتریکی بیشتری نسبت به مُد دوم دارد. شکل ۱۰، تغییرات بیشینه دما بر حسب ضخامت‌های مختلف نانوذرات ستاره‌ای را برای هر دو مُد نشان می‌دهد. چنان‌که مشهود است در هر دو مُد شاهد وجود یک بیشینه به ازای ضخامت حدود ۱۴ نانومتر هستیم. با مراجعه به شکل ۸ متوجه می‌شویم که با افزایش ضخامت، میزان جذب نور توسط نانو ذرات افزایش می‌یابد (بیشینه جذب زیاد می‌شود). لذا انتظار داریم که بیشینه دمای موضعی نیز افزایش یابد. اما از



شعاع خارجی  $80^\circ$  نانومتر بر روی سطح نانوذرات می‌شود که امکان استفاده عملی از این نانوذرات را در حوزه درمان نور گرمایی نشان می‌دهد. بررسی تأثیر ضخامت بر روی خواص پلاسمونی بیانگر آن است که با افزایش ضخامت، تمامی مدهای پلاسمونی جابه‌جایی آبی نشان می‌دهند. از طرف دیگر با افزایش ضخامت، میدان الکتریکی موضعی برای مد اول تغییر چندانی نشان نمی‌دهد، ولی برای مد دوم افزایش یافته است. در ضمن با افزایش ضخامت تا حدود  $14$  نانومتر در هر دو مد، شاهد یک بیشینه افزایش دمایی به علت افزایش میزان جذب نوریم و بعد از آن با افزایش ضخامت شاهد کاهش دما به دلیل فرایند رسانش حرارتی هستیم.

نانوذرات طلا با شکل هندسی ستاره‌ای مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج نشان داد که به دلیل نامتقارن بودن شکل نانوستاره، شاهد برانگیخته شدن مدهای مختلف چندقطبی الکتریکی در ناحیه مرئی و فروسرخ نزدیک هستیم. از آنجا که عواملی چون داشتن گوشه‌های تیز منجر به افزایش شدید دمای موضعی می‌شود، لذا در این تحقیق نانوذرات ستاره‌ای طلا مورد بررسی قرار گرفت. توزیع چگالی بار و میدان الکتریکی بر روی سطح و در مجاورت نانو ذرات ستاره‌ای محاسبه شد. نتایج به دست آمده حاکی از افزایش شدید نسبت میدان الکتریکی موضعی به میدان الکتریکی نور فرودی (در حدود  $114$  برابر) است. این امر منجر به افزایش شدید دما در حدود  $151^\circ\text{C}$  به ازای

## مراجع

1. V T Ruhoff, et al., *Nano Lett.* **24**, 3 (2024) 777.
2. A Akouibaa, et al., *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* **95** (2024) 105559.
3. D Kim & H Kim, *Int. J. Therm. Sci.* **200** (2024) 108998.
4. A Das et al., *Nanomed.* **18**, 6 (2023) 555.
5. A M Smith, M C Mancini, and S Nie, *Nat. Nanotechnol.* **4**, 11 (2009) 710.
6. S He, et al., *Chem. Soc. Rev.* **47**, 12 (2018) 4258.
7. G Carleo, et al., *Rev. Mod. Phys.* **91** (2019) 045002.
8. M L Taylor, et al., *Bioeng.* **9**, 5 (2022) 200.
9. C F Bohren and D R Huffman, "Absorption and scattering of light by small particles", John Wiley & Sons (2008).
10. E A Chernykh, et al., "Journal of Physics: Conference Series", 2015, 1 (2021) 012029.
11. G Baffou, "Thermoplasmonics", Cambridge University Press (2017).
12. G Baffou and R Quidant, *Laser Photonics Rev.* **7**, 2 (2013) 171.
13. V Amendola, et al., *J. Condens. Matter Phys.* **29**, 20 (2017) 203002.
14. J S Donner, *Ph.D. Thesis*, Universitat Politècnica de Catalunya (2014).
15. S M Yacoob & N S Hassan, *Biomed. Eng. Online*, **11** (2012) 1.
16. L Cheng, et al., *Mater. Res. Express* **7**, 12 (2020) 125009.
17. D M Sullivan, "Electromagnetic simulation using the FDTD method", John Wiley & Sons (2013).
18. A Taflove and S C Hagness, "The Electrical Engineering Handbook", **3** (2005) 629.
19. P B Johnson and R Christy, *Phys. Rev. B* **6**, 12 (1972) 4370.
20. T Chung & S H Lee, *Plasmonics* **17**, 5 (2022) 2113.
21. E W Weisstein, *Pentagram*. (2003) <https://mathworld.wolfram.com/>.