

تأثیر پارامترهای هندسی بر خواص ترموپلاسمونیک نانو ذرات ستاره‌ای شکل طلا جهت استفاده در فوتوترمال تراپی

عباس آذریان^{۱*} و شقایق زمانی نجف آبادی^۱

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

پست الکترونیکی: Azarian@qom.ac.ir

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، نانو ذرات طلا، نانوذرات ستاره‌ای.

۱. مقدمه

از طریق تابش نور در محدوده مرئی و مادون قرمز نزدیک و ایجاد گرما در محل تومور تحت عنوان فوتوترمال تراپی شناخته می‌شود که یکی از روش‌های جدید درمان سرطان است و نانوذرات فلزی به عنوان عامل‌های جذب نور درون بافت سرطانی استفاده می‌شوند [۳]. زیرا این نانوذرات دارای قله جذب قوی در ناحیه مرئی و مادون قرمز نزدیک و در محدوده پنجره‌های درمانی می‌باشند [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 افزایش دمای آن‌ها گردد. در این حالت نانو ذرات به عنوان منابع گرما باعث تخریب موضعی سلول‌های سرطانی و آسیب بسیار کم به بافت اطراف

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 نموده است. توانایی آزادسازی گرما در مقیاس نانو در حال حاضر تأثیر گسترده‌ای 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 شدت متداول نور و تصویربرداری فوتوترمال پلاسمونی اشاره کرد [۳]. لازم به ذکر است که درمان سلول‌های سرطانی

شده و باعث می‌شود کارایی فوتوترمال تراپی افزایش یابد زیرا در محل تومور علی‌رغم شدت و مدت تابش کم، گرمای قابل ملاحظه‌ای ایجاد می‌شود. ضمن آنکه 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 σ_{abs} وابسته است که از رابطه زیر بدست می‌آید [۹ و ۱۰]:

$$\sigma_{abs} = \frac{k}{\epsilon_0 |E_0|^2} \int \text{Im}(\epsilon_\omega) |E(r)|^2 dr \quad (1)$$

که در این رابطه $k = \frac{n\omega}{c}$ بردار موج است، n ضریب شکست محیط اطراف، ϵ_ω تابع دی الکتریک نانو ذره، 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 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].

$$q(r) = \frac{\omega}{4} \epsilon_0 \text{Im}(\epsilon_\omega) |E(r)|^2 \quad (2)$$

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

$$Q = \int q(r) dr = \frac{\omega}{4} \epsilon_0 \text{Im}(\epsilon_\omega) \int |E(r)|^2 dr \quad (3)$$

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

$$Q = \sigma_{abs} I = \sigma_{abs} \frac{nc\epsilon_0}{4} |E_0|^2 \quad (4)$$

که در این رابطه $I = \frac{nc\epsilon_0 |E_0|^2}{4}$ شدت تابش موج فرودی است

[۱۳ و ۱۴]. اگر نانوذرات را در محیطی با رسانندگی گرمایی K ، چگالی ρ 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 بدست آورد [۱۱ و ۱۵]:

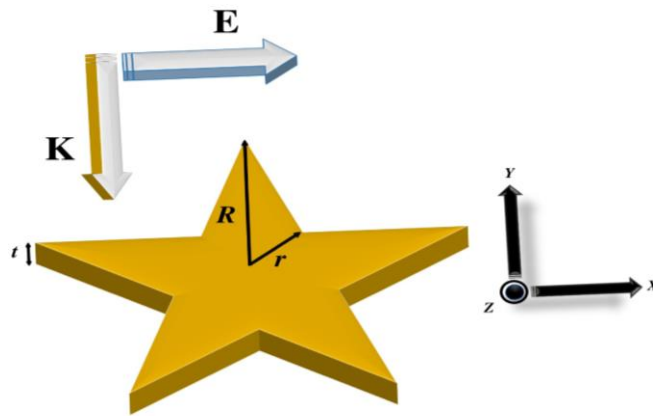
$$\rho c_p \delta_t T - k \nabla^2 T = q \quad (7)$$

با حل این معادله برای نانوذرات با اشکال هندسی مختلف توزیع دما در اطراف نانوذرات بدست می‌آید. لازم به ذکر است در این مقاله چنانکه 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 FDTD¹ Solutions در مازول

FDTD لومریکال محاسبه شده و سپس توزیع دما بر روی سطوح و محیط اطراف نانوذرات به ازای طول



موج تشدید پلاسمونی طیف جذب نانوذرات محاسبه شده تخت با طول موج بین ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ نانومتر با شدت

شکل ۱. شماتیک پارامترهای هندسی نانوذرات شبیه‌سازی شده، جهت تابش و قطبش نور فرودی.

است. این روش که اولین بار در سال ۱۹۶۶ توسط کی ایی^۱ توصیف شد، به بررسی رفتارمیدانهای 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 محدود مرکزی می پردازد [۱۶-۱۸]. از آنجا که نانو ذرات فلزات نجیب مانند طلا دارای ویژگی های نوری منحصر به فرد، قله های جذب پلاسمونی قابل کنترل در محدوده مرئی و فروسرخ نزدیک، آلودگی شیمیایی کم و پایداری حرارتی خوب هستند، برای تشخیص و درمان سلول های سرطانی استفاده می شوند. استفاده از این نانو ذرات موجب افزایش جذب سلول های بیمار نسبت به سلول های سالم می شود، چون سلول های بیمار در محدوده مرئی و فروسرخ نزدیک جذب بیشتری نسبت به سلول های سالم دارند. در این پژوهش از ثوابت دی الکتریک تجربی طلا [۱۹]، برای شبیه سازی خواص اپتیکی نانو ذرات طلا استفاده شد. این نانو

شکل ۱. شماتیک پارامترهای هندسی نانوذرات شبیه‌سازی شده، جهت تابش و قطبش نور فرودی.

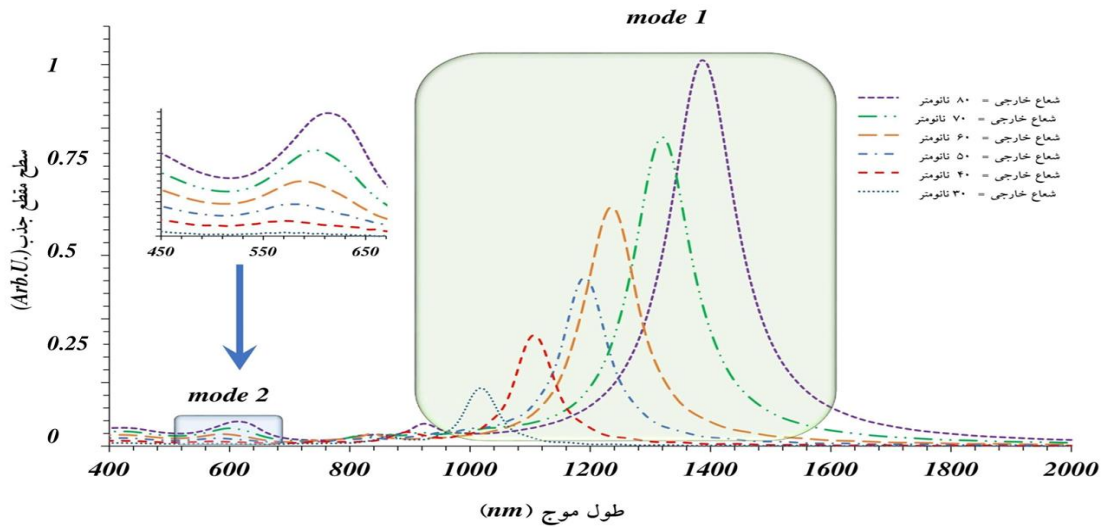
شکل ۱. شماتیک پارامترهای هندسی نانوذرات شبیه‌سازی شده، جهت تابش و قطبش نور فرودی.

شکل ۱. شماتیک پارامترهای هندسی نانوذرات شبیه‌سازی شده، جهت تابش و قطبش نور فرودی.

شکل ۱. شماتیک پارامترهای هندسی نانوذرات شبیه‌سازی شده، جهت تابش و قطبش نور فرودی.

همان طور که دیده می‌شود الگوی چگالی بار برای مد اول به صورت سه دوقطبی است که در مجموع منجر به ظهور یک دو قطبی خالص می‌گردد. چگالی بار مد دوم نیز از سه دوقطبی

ذرات بر روی زیر لایه‌ای از جنس آلومینا و در محیط آب در نظر گرفته شده اند. در تمام شبیه سازی ها از تابش موج



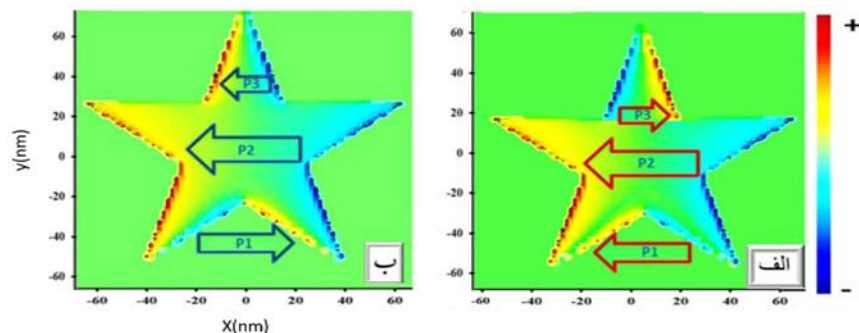
تغییرات بیشینه میدان الکتریکی موضعی نسبت به میدان الکتریکی نور فرودی (ضریب تقویت میدان الکتریکی) برای مُد اول و دوم به ازای اندازه‌های مختلف نانو ذرات ستاره‌ای نشان داده شده است. برای هر دو مُد پلاسمونی با افزایش اندازه نانو ذره ضریب تقویت میدان الکتریکی افزایش داشته است، ضمن

تشکیل شده است که دو قطبی‌های P_1 و P_3 در مجموع تشکیل یک چهار قطبی می‌دهد و لذا می‌توان مُد دوم را ناشی از برهمکنش یک چهار قطبی در نظر گرفت. از آنجا که تشکیل چهار قطبی به انرژی بیشتری در مقایسه با دو قطبی نیاز دارد لذا مُد دوم به ازای طول موج‌های کوتاه‌تری برانگیخته می‌شود. شکل ۴ الگوی توزیع میدان الکتریکی برای نوعی نانو ذره ستاره‌ای شکل برای مُد اول را به ازای شعاع خارجی ۷۰ نانومتر

این که افزایش ضریب تقویت میدان الکتریکی برای مُد اول بیشتر است. از آن جا که مطابق با رابطه ۲ چگالی توان گرمایی درون نانو ذره با مربع دامنه میدان الکتریکی متناسب است لذا با توجه به شکل ۵ انتظار داریم مُد اول دماهای بسیار بالاتری را

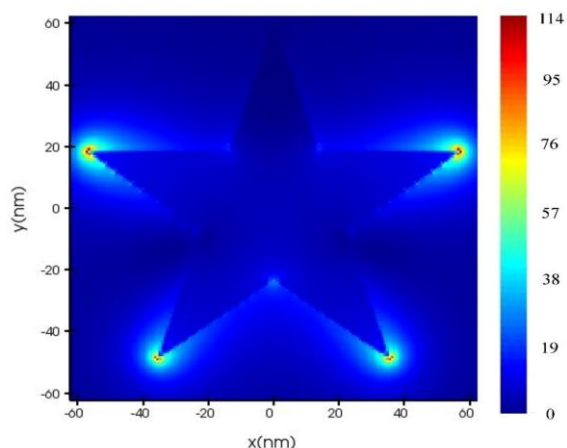
نشان می‌دهد. چنان که انتظار داریم نقاط با شدت بالا ناشی از افزایش شدید میدان الکتریکی در نوک‌های تیز شاخه‌ها در

مُد دوم به ازای شعاع خارجی $R = 70 \text{ nm}$.



نسبت به مُد دوم داشته باشد. در شکل ۶ الگوی توزیع دما بر روی سطح نانوذرات و محیط اطراف آن نمایش داده شده است. این الگوی توزیع دما مربوط به مُد اول پلاسمونی نانو ستاره‌ها

جهت قطبش میدان الکتریکی نور فرودی شکل گرفته است. این نکته حائز اهمیت است که میدان الکتریکی موضعی نسبت به میدان الکتریکی اولیه ۱۱۴ برابر افزایش یافته است. در شکل ۵

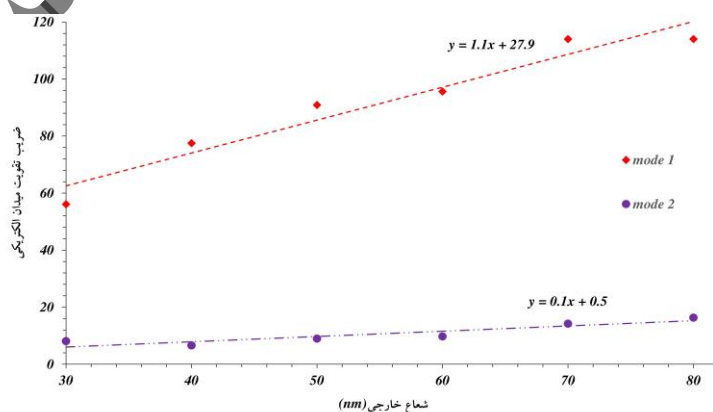


برای شعاع‌های خارجی مختلف است. مشاهده می‌شود بیشترین تمامی حالت‌ها در نوک‌های تیز در جهت میدان الکتریکی

شکل ۴. توزیع میدان الکتریکی اطراف نانوذره برای مُد اول و شعاع خارجی ۷۰ نانومتر، با بیشترین مقدار ضریب تقویت میدان الکتریکی موضعی ۱۱۴.

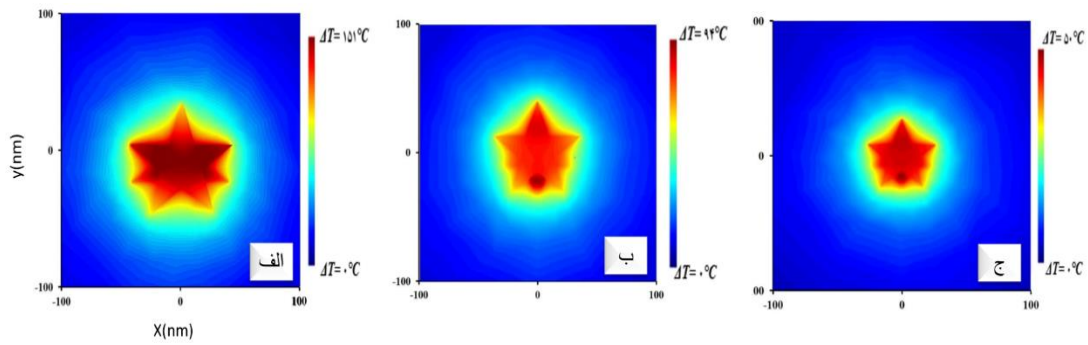
افزایش دما ۱۵۱°C مربوط به مُد اول با شعاع خارجی ۸۰ نانومتر بوده که ناشی از بزرگتر بودن قله جذب تشدید پلاسمونی این

افزایش دما بیشتر از سایر نقاط است و بیشترین افزایش دما مربوط به نانوذره با شعاع بیشتر است چرا که افزایش مساحت نانوذره 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 آن‌ها است. شکل ۸ تغییرات سطح مقطع جذب مُد در مقایسه با مُد دیگر است. ضمن آن که به دلیل قرار گرفتن این مُد در طول موج‌های بلندتر (ناحیه فروسرخ) شاهد دماهای بالاتر در این مُد هستیم. بررسی توزیع دما نشان می‌دهد که در



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

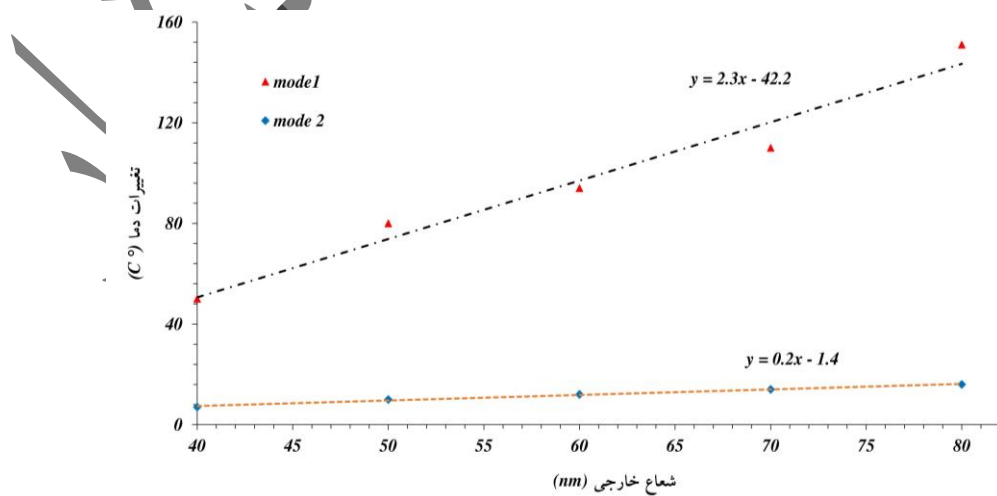
را به ازای مقادیر مختلف ضخامت نانو ذرات نشان می دهد. مختلف ضخامت نانو ذره را نشان می دهد. برای مُد اول پلاسمونی با



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 $\Delta T = 94^\circ\text{C}$ ، ج) مربوط به شعاع خارجی $R = 40\text{ nm}$ با بیشترین تغییرات دمای $\Delta T = 50^\circ\text{C}$.

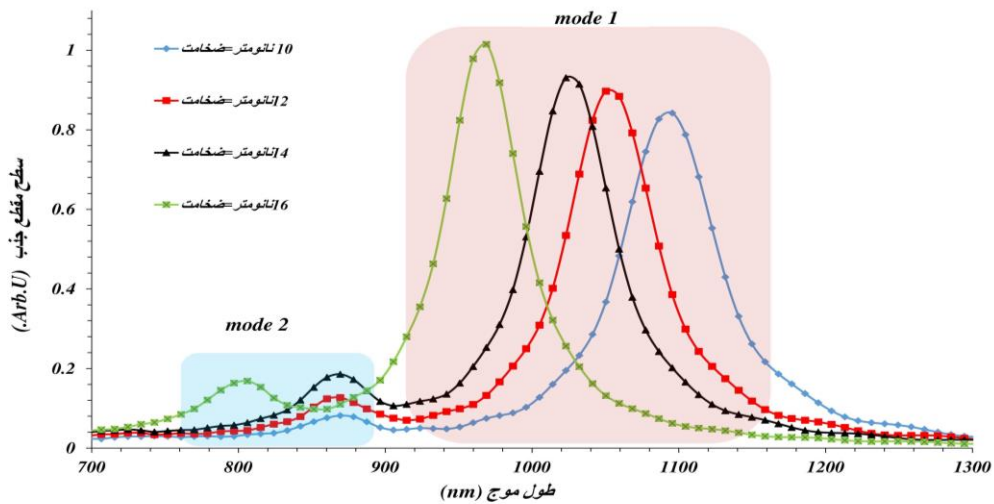
افزایش ضخامت نانوذره، ضریب تقویت میدان الکتریکی تغییر چندانی را نشان نمی دهد ولی برای مُد دوم با افزایش ضخامت نانو ذره ضریب تقویت میدان افزایش می یابد. علاوه بر آن به ازای هر مقدار ضخامت، مُد اول مقدار ضریب تقویت میدان الکتریکی بیشتری نسبت به مُد دوم دارا است. شکل ۱۰ تغییرات بیشینه دما بر حسب ضخامت های مختلف نانوذرات ستاره‌ای را برای هر دو مُد نشان می دهد. چنانکه مشهود است در هر دو مُد شاهد وجود یک بیشینه به ازای ضخامت حدود ۱۴ نانومتر هستیم. با مراجعه به شکل ۸ متوجه

طول موج تشدید پلاسمونی مربوط به هر دو مُد جابجایی آبی نشان می دهد چنان که مشاهده می شود برای مقادیر مختلف t دو مُد پلاسمونی در طیف جذب وجود دارد. به ازای تمامی ضخامت‌ها مُد اول بیشترین مقدار جذب را داشته و افزایش ارتفاع قله جذب رابطه مستقیم با افزایش مقدار ضخامت دارد و پهنای قله مُد اول پلاسمونی رابطه معکوسی با افزایش مقدار ضخامت نشان می دهد. شکل ۹ تغییرات بیشینه نسبت میدان الکتریکی موضعی به میدان الکتریکی نور فرودی برای مُدهای اول و دوم به ازای مقادیر



شکل ۷. تغییرات بیشینه دما بر حسب اندازه‌های مختلف شعاع خارجی نانو ذره برای مُدهای اول و دوم.

می‌شویم که با افزایش ضخامت، میزان جذب نور توسط نانو نتایج نشان داد که به دلیل نامتقارن بودن شکل

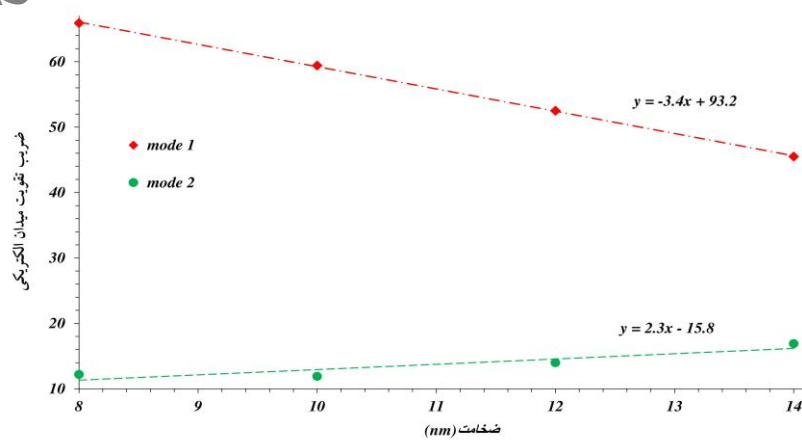


نانوستاره شاهد برانگیخته شدن مدهای مختلف چند قطبی الکتریکی در ناحیه مرئی و فروسرخ نزدیک هستیم. از آنجا که عواملی چون دارا بودن گوشه‌های تیز منجر به افزایش شدید دمای موضعی می‌شود، لذا در این تحقیق نانوذرات ستاره‌ای طلا مورد بررسی قرار گرفت. توزیع چگالی بار و میدان الکتریکی بر روی سطح و در مجاورت نانو ذرات ستاره‌ای محاسبه شد. نتایج به دست آمده حاکی از افزایش شدید نسبت میدان الکتریکی موضعی به میدان الکتریکی نور فرودی (در حدود ۱۱۴ برابر) است. که این امر منجر به افزایش شدید دما در حدود 151°C به ازای

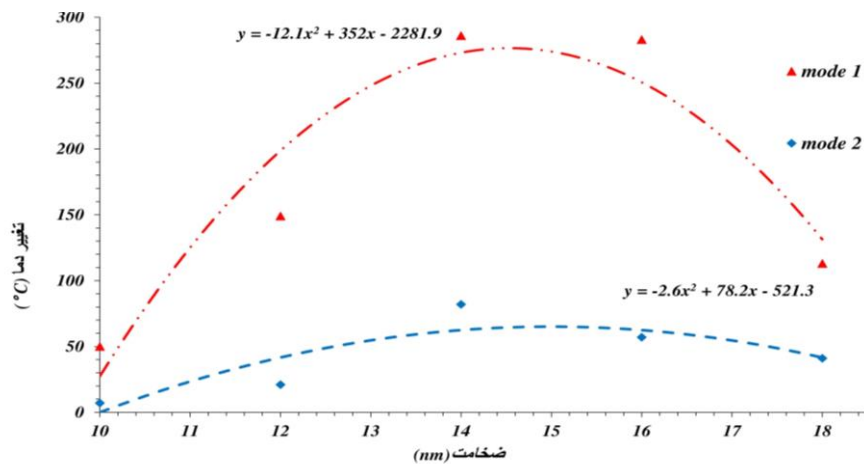
ذرات افزایش می‌یابد (بیشینه جذب زیاد میشود). لذا انتظار داریم که بیشینه دمای موضعی نیز افزایش یابد. اما از طرف دیگر افزایش ضخامت منجر به افزایش فرآیند رسانش حرارتی یعنی انتقال انرژی به محیط اطراف می‌گردد و لذا این عامل دوم در جهت عکس عامل اول (افزایش دما به دلیل افزایش جذب نور) عمل کرده و در نتیجه منجر به ظهور یک قله می‌گردد.

۴. نتیجه‌گیری

در مقاله حاضر خواص پلاسمونیک و ترموپلاسمونیک نانو ذرات طلا با شکل هندسی ستاره‌ای مورد مطالعه قرار گرفت و



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



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

است ضمن این که با افزایش ضخامت تا حدود ۱۴ نانومتر در هر دو مُد شاهد یک بیشینه افزایش دمایی به علت افزایش میزان جذب نور و بعد از آن با افزایش ضخامت شاهد کاهش دما بدلیل فرآیند رسانش حرارتی هستیم.

شعاع خارجی ۸۰ نانومتر بر روی سطح نانوذرات می شود که امکان استفاده عملی از این نانوذرات را در حوزه درمان فوتوترمال نشان می دهد. بررسی تأثیر ضخامت بر روی خواص پلاسمونی نشان می دهد که با افزایش ضخامت، تمامی مُدهای پلاسمونی جابه جایی آبی نشان می دهند. از طرف دیگر با افزایش ضخامت، میدان الکتریکی موضعی برای مُد اول تغییر چندانی نشان نمی دهد ولی برای مُد دوم افزایش یافته

مراجع

- Ruhoff, V. T., Arastoo, M. R., Moreno-Pescador, G., & Bendix, P. M. (2024). Biological Applications of Thermoplasmonics. *Nano Letters*, 24(3), 777-789.
- Akouibaa, A., Masrou, R., Mordane, S., Benhamou, M., El Assyry, A., & Derouiche, A. (2024). Optical and thermo-plasmonic properties of spherical and hollow gold nanoparticles injected in cell organelles. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 95, 105559.
- Kim, D., & Kim, H. (2024). Effectiveness of photothermal therapy using various noble-metal photothermal agents. *International Journal of Thermal Sciences*, 200, 108998.
- Das, A., Tsai, H. C., Sen, T., & Moirangthem, R. S. (2023). Plasmonic nanoparticle-based surface-enhanced Raman spectroscopy-guided photothermal therapy: emerging cancer theranostics. *Nanomedicine*, 18(6), 555-576.
- Smith, A. M., Mancini, M. C., & Nie, S. (2009). Second window for in vivo imaging. *Nature nanotechnology*, 4(11), 710-711.
- He, S., Song, J., Qu, J., & Cheng, Z. (2018). Crucial breakthrough of second near-infrared biological window fluorophores: design and synthesis toward multimodal imaging and theranostics. *Chemical Society Reviews*, 47(12), 4258-4278.
- G Carleo, et al., *Rev. Mod. Phys.* 91 (2019) 045002.
- Taylor, M. L., Wilson Jr, R. E., Amrhein, K. D., & Huang, X. (2022). Gold nanorod-assisted photothermal therapy and improvement strategies. *Bioengineering*, 9(5), 200.
- C F Bohren and D R Huffman, "Absorption and scattering of light by small particles", John Wiley & Sons (2008).
- Chernykh, E. A., Filippov, A. N., Alekseev, A. M., Makhaboroda, M. A., & Kharintsev, S. S. (2021, November). Optical heating controlled with a thermoplasmonic metasurface. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 2015, No. 1, p. 012029).

11. G Baffou, "Thermoplasmonics", Cambridge University Press (2017).
12. G Baffou and R Quidant, *Laser & Photonics Reviews* 7, 2(2013)171
13. Amendola, V., Pilot, R., Frascioni, M., Maragò, O. M., & Iatì, M. A. (2017). Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(20), 203002.
14. J S Donner, "Thermo-plasmonics: controlling and probing temperature on the nanometer scale", Ph.D. Thesis, Universitat Politècnica de Catalunya (2014).
15. Yacoob, S. M., & Hassan, N. S. (2012). FDTD analysis of a noninvasive hyperthermia system for brain tumors. *Biomedical engineering online*, 11, 1-22.
16. Cheng, L., Zhu, G., Liu, G., & Zhu, L. (2020). FDTD simulation of the optical properties for gold nanoparticles. *Materials Research Express*, 7(12), 125009.
17. Sullivan, D. M. (2013).
18. Taflov A, Hagness SC, Picket-May M. Computational electromagnetics: the finite-difference time-domain method. *The Electrical Engineering Handbook*. 2005 Jan 1;3:629-70.
19. P B Johnson and R Christy *Physical review B* 6, 12 (1972) 4370.
20. Chung, T., & Lee, S. H. (2022). Quantitative study of plasmonic gold nanostar geometry toward optimal SERS detection. *Plasmonics*, 17(5), 2113-2121.
21. Weisstein, E. W. (2003). Pentagram. <https://mathworld.wolfram.com/>.

پست
از انتشار