



دانشکده علوم پایه
گروه فیزیک

پایان نامه کارشناسی ارشد
فیزیک بنیادی

عنوان

مطالعه گرمایش لیزری نانوذرات طلا در هدف گیری سلول

پژوهش و نگارش:
سمانه ملک

استاد راهنما:

دکتر رضا پور صالحی

شهریور ۱۳۹۱

چکیده

نانوذرات فلزی به عنوان ابزاری نوین و پرآتیه، در گستره‌ی وسیعی از کاربردهای زیست-پزشکی جلوه‌دار هستند. امروزه تشخیص و درمان تومورها به کمک نانوذرات فلزی در حال گسترش است. هدف انجام این پژوهش، بررسی گرمایش جایگزینده‌ی نانوذرات همگن طلا و مس که کروی فرض می‌شوند در اندازه‌های متفاوت، احاطه شده در محیطی شفاف (آب) و قرارگرفته در معرض تابش پالس‌های کوتاه لیزری با طول موج‌های مختلف، از نظر تئوری است. در آغاز با به کارگیری نظریه مای، عامل بهینه‌ی جذب نانوذرات طلا و مس محاسبه و سپس انرژی تابشی لیزر جذب شده و بیشینه‌ی دمایی نانوذرات تخمین زده شده است. در پایان، مدلی به منظور بیان چگونگی وابستگی دمای ذوب نانوذرات به اندازه‌ی ذره ارائه گشته است.

نشان داده شده که در هر طول موج لیزر، نانوذرات با چه اندازه‌ای باید مورد استفاده قرار گیرند تا با توجه به نوع کاربرد، نتیجه‌ای بهتر بدست آید. به طور مثال در هدف‌گیری سلولی، در صورت استفاده از مقادیر نامناسب پارامترهای اپتیکی نانوذرات، امکان آسیب نمونه‌های زیستی به دلیل بالا رفتن بیش از اندازه‌ی دما وجود دارد. پس می‌توان از انواع لیزر و نانوذرات فلزی در اندازه‌های مختلف برای گرمایش متفاوت نانوذرات استفاده کرد که کاربردهای بسیاری در زیست، نانوپزشکی و دیگر حوزه‌ها دارد.

کلید واژه: نانوذرات طلا، گرمایش لیزر، هدف‌گیری سلول

فهرست مطالب

فصل اول: برهمکنش لیزر و نانوذرات فلزی	1
۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ برهمکنش تابش الکترومغناطیسی با ماده	۴
۳-۱ تشدید پلاسمونی سطحی جایگزینه	۶
۴-۱ پراکندگی رامان	۹
۵-۱ پراکندگی الاستیک و غیر الاستیک	۱۰
۶-۱ نانوذرات طلا	۱۰
۷-۱ نانوذرات طلا، گرمکن‌های قوی، دقیق و کوچک	۱۱
۸-۱ نانوذرات طلا در پزشکی	۱۱
۹-۱ کاربردهای برهمکنش لیزر و نانوذرات	۱۲
۱۰-۱ تغییر شکل	۱۲
۱۱-۱ کاهش اندازه‌ی نانوذرات	۱۳
۱۲-۱ رشد نانوذرات	۱۴
۱۳-۱ کاربردهای احتمالی در زیست-پزشکی	۱۵
۱۴-۱ استفاده از نور (محرک خارجی) در رهایش دارو از نانوذرات	۱۵
۱۵-۱ درمان به روش فتوگرمایی	۱۵
فصل دوم: نظریه مای	۱۷
۱-۲ مقدمه	۱۸
۲-۲ پراکندگی و جذب توسط ذرهای دلخواه	۱۹
۳-۲ فرمول بندی عمومی مسئله	۱۹
۴-۲ شرایط مرزی	۲۰
۵-۲ برهم نهی	۲۲
۶-۲ جذب و پراکندگی توسط یک کره	۲۲
۷-۲ پاسخ‌های معادلات موج برداری	۲۳
۸-۲ بسط موج تخت بر حسب هارمونیک‌های کروی برداری	۲۸

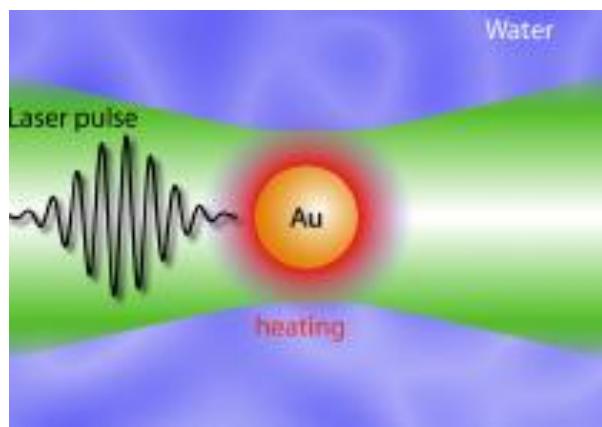
۲۹.....	۳-۳ میدان‌های پراکنده شده و داخلی
۳۰.....	۴-۳ توابع وابسته به زاویه
۳۱.....	۵-۳ ضرایب پراکنده‌گی
۳۳.....	۶-۳ سطح مقطع‌ها و عناصر ماتریس
۳۶.....	۷-۳ ماتریس پراکنده‌گی
۳۹.....	۴-۲ ذرات کوچک نسبت به طول موج
۳۹.....	۱-۴ کره‌ی کوچک نسبت به طول موج
۴۲.....	۲-۴ تقریب الکتروستاتیک
۴۶.....	۵-۲ تئوری رایله-گانز
۴۶.....	۱-۵ مولفه‌های ماتریس پراکنده‌گی دامنه
	فصل سوم: محاسبات و کاربردهای نظریه مای
۵۰.....	۵۰ ۱-۳ مقدمه
۵۱.....	۲-۳ محاسبه‌ی عامل بهینه‌ی جذب
۵۱.....	۳-۳ محاسبات انرژی و دما
۵۴.....	۴-۳ نتایج محاسبات مربوط به گرمایش نانوذرات طلا
۵۵.....	۵-۳ نتایج محاسبات مربوط به گرمایش نانوذرات مس
	فصل چهارم: محاسبه گرمایش نانوذرات در شرایط هدف‌گیری سلول
۷۲.....	۷۲ ۱-۴ مقدمه
۷۳.....	۲-۴ مدل‌سازی
۷۴.....	۱-۲-۴ محاسبه η و دمای ذوب نانوخوشه‌ها (نانوذرات)
۷۷.....	۳-۴ نتایج محاسبات اثر اندازه بر فرآیند گرمایش نانوذرات طلا
۸۲.....	۴-۴ نتایج محاسبات اثر اندازه بر فرآیند گرمایش نانوذرات مس
۸۵.....	۵-۴ خلاصه‌ی فصل
۹۰.....	۹۰ مراجع
۹۲.....	I چکیده انگلیسی
	II صفحه عنوان انگلیسی

فصل اول

برهمکنش لیزر

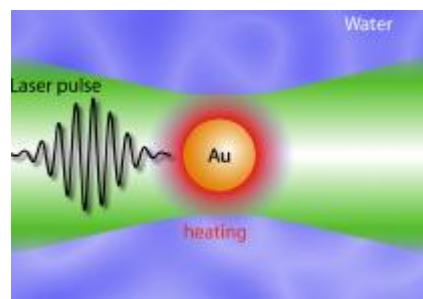
و

نانوذرات فلزی



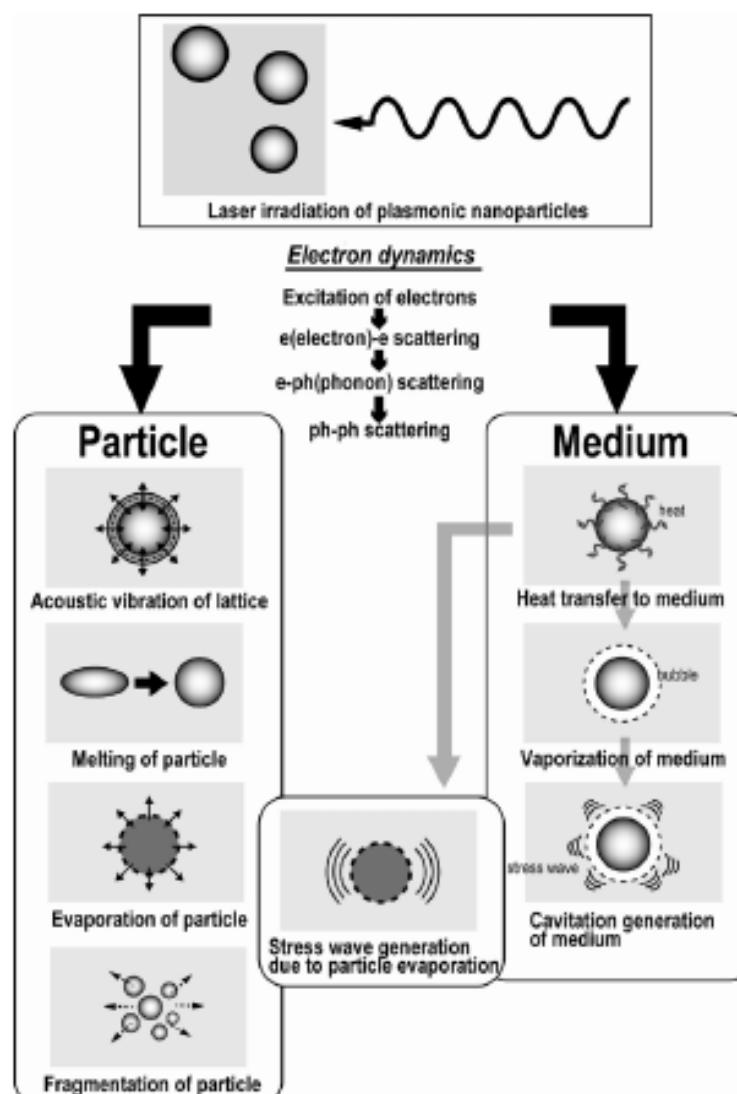
۱-۱ مقدمه

لیزرها توانایی انتقال مقادیر زیادی انرژی به نواحی محدود یک ماده به منظور دستیابی به پاسخی مطلوب را دارا هستند. این انرژی در مواد کدر، نزدیک سطح جذب شده و منجر به تغییر شیمی سطح و ساختار بلوری می‌شود. در چند سال اخیر برهمکنش لیزر و نانوذرات فلزی توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۱-۵]. دلایل زیادی برای این توجه روزافزون وجود دارد. نانوذرات فلزی به دلیل ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی وابسته به اندازه‌ی خود در بسیاری از حوزه‌ها مانند شیمی، فیزیک، علم مواد، پزشکی و فوتونیک به کار گرفته می‌شوند. مطالعه‌ی گرمایش لیزری نانوذرات در محیطی شفاف (شکل ۱-۱) امری ضروری در کاربردهای مختلف است. در آغاز، جذبیت این مسئله مربوط به آسیب محیط شفاف، آغاز شده توسط چنین ذراتی بود [۶]. حوزه‌ی کاربردهای گرمایش لیزری بسیار گسترده شده است. به عنوان مثال در تشخیص و درمان سرطان [۷-۸]، انتقال و رهایش ژن و دارو [۹] و کنترل توزیع دمایی در مقیاس نانو [۱۰] استفاده می‌شود. دلیل کاربرد فراوان گرمایش ذره توسط پالس‌های لیزر در امکان تبدیل موثر انرژی الکترومغناطیسی پالس‌های لیزر به گرما توسط نانوذره‌ی فلزی برانگیخته شده از طریق پالس لیزر با فرکانسی نزدیک به تشدید پلاسمونی ذره و افزایش شدید دما در محیط پیرامون نهفته است. در نتیجه این مسئله یا بخشی از آن، موضوع کاربردهای بسیاری در فیزیک، زیست، پزشکی و شیمی شده است. گرمایش لیزری می‌تواند در کنترل اندازه، شکل و ساختار نانوذرات فلزی مورد استفاده قرار گیرد.



شکل ۱-۱: طرحی از نانوذرهای گرم شده توسط باریکه‌ی لیزر در مایع [۱]

در دهه‌های گذشته مطالعات فراوانی روی ویژگی‌های اپتیکی نانوذرات و نانوساختارها [۱۱-۱۲]، که تاثیر شگرفی بر اپتیک، الکترونیک، زیست-پزشکی، شیمی تجزیه و فتووشیمی داشته، انجام شده است. پدیده‌هایی که با برهمکنش لیزرها با نانوذرات پلاسمونی آغاز می‌شوند (شکل ۱-۲)، علوم را غنی تر می-سازند.



شکل ۱-۲: برهمکنش لیزرهای پالسی با نانوذرات پلاسمونی [۱۳]

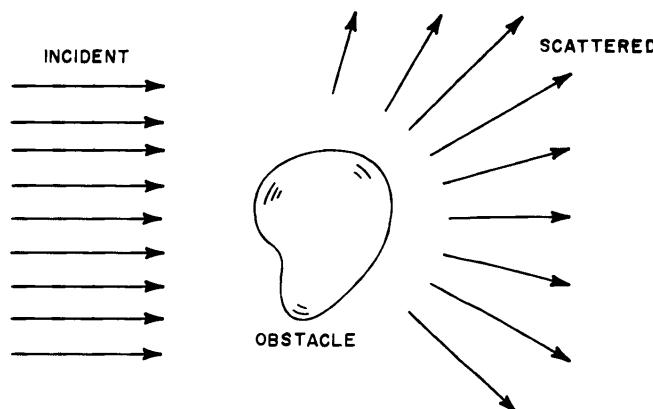
تمرکز بیشتر مطالعات روی ویژگی‌های اپتیکی نانوذرات فلزی، جذب و پراکندگی به دلیل تشدید پلاسمونی است که به کاربردهایی مانند درمان سرطان و لیتوگرافی [۱۴] منجر می‌شود. ویژگی‌های اپتیکی نانوذرات فلزی به شدت به اندازه، شکل، محیط پیرامون و ثابت دی الکترویک بستگی دارند. در فلزات پاسخ‌های وابسته به بسامد توابع دی الکترویک بسیار مهم اند. میدان پدیدار شده از برهمکنش نانوذرهای پلاسمونی-لیزر منجر به کنترل ماهراهنه‌ی نور، مهار گرما و تولید در مقیاس نانو^۱ می‌شود. کار روی بهینه‌سازی گرمایش پلاسمونیک نانوذرات بر اساس اندازه و شکل به خوبی پایه‌گذاری شده است [۱۵]. اغلب تمرکز روی عامل بهینه‌ی جذب کره‌ها به عنوان تابعی از اندازه و عنصر است. در متون علمی اغلب توانایی کره‌ی فلزی برای جذب به عنوان فقدان اتلاف‌ها در گذردهی فلز بیان نمی‌شود.

تشدید پلاسمونی سطح که پدیده ای منحصر به فرد در نانوذرات پلاسمونی (فلزات نجیب مانند طلا، مس و نقره) است، میدان‌های الکترومغناطیسی قوی را در سطح ذره ایجاد کرده و در نتیجه تمامی ویژگی‌های تابشی مانند جذب و پراکندگی را تقویت می‌کند. همچنین نور جذب شده از طریق فرآیندهایی غیرتابشی به سرعت تبدیل به گرما می‌شود.

۲-۱ برهمکنش تابش الکترومغناطیسی با ماده

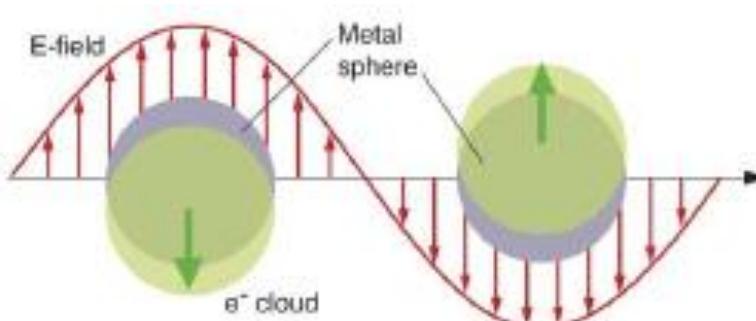
کمان‌های چند رنگ رنگین کمان‌های اولیه و ثانویه در هنگامه‌ی رگباری ناگهانی، رنگ‌هایی از طبیعت مانند سبز تیره‌ی شاخ و برگ درختان جنگل و رنگ قرمز و نارنجی آسمان در صبح زود یا مناطق تاریک در نوار روشن کهکشان راه شیری که در هوای تمیز بالای کوه و در بیابان به وضوح دیده می‌شود، همه‌ی این پدیده‌های بصری و بسیاری دیگر، نمایانگر پراکندگی و جذب نور توسط ذرات کوچک هستند. تابش الکترومغناطیسی محدود به نور مرئی نیست. مطالعه‌ی پراکندگی نور و کاربردهای آن حوزه ای بسیار گسترده است. پراکندگی توسط یک ذره را می‌توان در قالب تئوری کلاسیکی الکترومغناطیسی و اپتیک خطی بیان کرد. تاباندن موجی الکترومغناطیسی به یک مانع، که می‌تواند یک الکترون تنها، اتم، مولکول و یک ذره‌ی مایع یا جامد باشد، منجر به حرکت نوسانی بارهای الکترویکی در مانع از طریق میدان الکترویکی موج تابشی می‌شود. بارهای الکترویکی شتابدار در تمام جهات انرژی الکترومغناطیسی تابش می‌کنند (تابش ثانویه، تابش پراکنده شده توسط مانع). پراکندگی، برانگیختگی و تابش دوباره است (شکل ۳-۱). احتمال تبدیل بخشی از انرژی الکترومغناطیسی تابشی به شکل‌های دیگر (مانند انرژی گرمایی) توسط بارهای اولیه-ی برانگیخته (فرآیند جذب)، علاوه بر انرژی الکترومغناطیسی دوباره تابیده شده وجود دارد.

^۱ nanofabrication

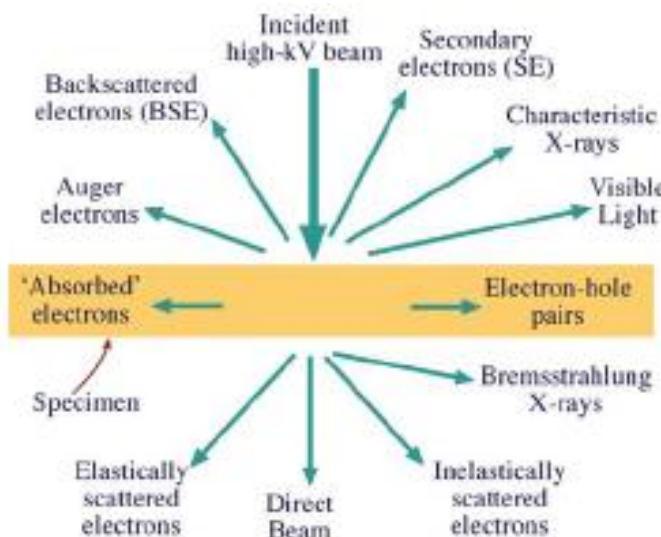


شکل ۱-۳: پراکندگی توسط یک مانع [۱۲]

تابش لیزر یک تابش الکترومغناطیسی است که می‌تواند به صورت یک میدان الکتریکی و مغناطیسی نمایش داده شود. بخشی از تابش یک موج الکترومغناطیسی (باریکه لیزر) به سطح ماده، تراگسیل، بازتاب و بخشی جذب می‌شود. برهمکنش تابش الکترومغناطیسی با ماده بر ویژگی‌های اپتیکی آن اثر می‌گذارد. تابش الکترومغناطیسی فقط با الکترون‌های اتم‌های ماده برهمکنش می‌کند (شکل ۱-۴). الکترون‌های آزاد شتابدار هستند و می‌توانند انرژی جذب کنند که این انرژی دوباره گسیل می‌شود یا به شبکه انتقال می‌یابد (شکل ۱-۵).



شکل ۱-۴: طرحی از برهمکنش نانوکره فلزی با نور. میدان الکترومغناطیسی نور، نوسان دوقطبی همدوس الکترون‌های رسانش فلز را در سراسر نانوذره القا می‌کند [۱۶].

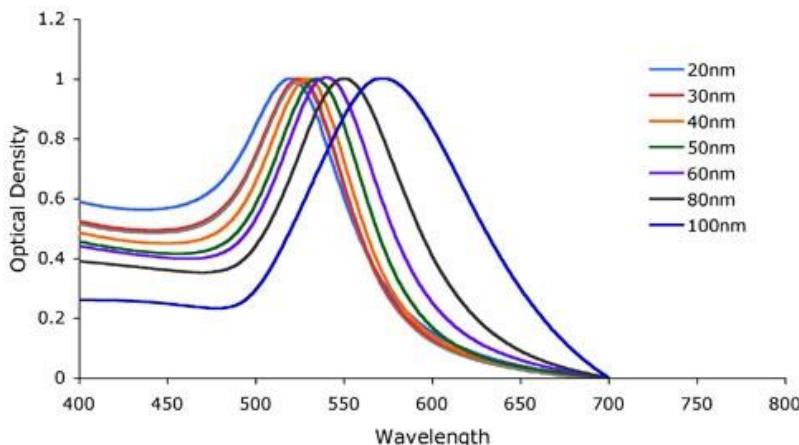


شکل ۱-۵: سیگنال‌های تولید شده در برهمکنش باریکه ای از الکترون‌های پر سرعت با نمونه ای نازک [۱۷]

۱-۳ تشدید پلاسمونی سطحی جایگزیده^۱

ویژگی‌های اپتیکی قابل ملاحظه‌ی نانوذرات فلزی به دلیل برهمکنش منحصر به فردشان با نور است. در حضور میدان الکترومغناطیسی نوسانی نور، الکtron‌های آزاد نانوذرات فلزی با توجه به شبکه فلزی مثبت، دستخوش نوسان جمعی همدوسی می‌شوند. این فرآیند، تشدید در فرکانس خاصی از نور است که نوسان تشدید پلاسمونی سطحی جایگزیده نامیده می‌شود. این نوسان به سادگی به صورت فوتونی محبوس در اندازه‌ی کوچکی از نanosاختار (میدان الکتریکی قوی پیرامون ذره) پدیدار می‌شود. نوسان پلاسمونی سطح با تابش انرژی خود (پراکندگی نور) یا با تبدیل نور جذب شده به گرمای (غیر تابشی) از بین می‌رود. شدت میدان الکتریکی، پراکندگی و سطح مقطع‌های جذب همگی در فرکانس تشدید پلاسمونی سطحی که برای طلا، نقره و مس در ناحیه‌ی مرئی قرار می‌گیرد، به شدت افزایش می‌یابند. از آنجایی که مس به راحتی اکسید می‌شود، نanosاختارهای طلا و نقره بیشتر مورد توجه هستند. بیشینه‌ی جذب تقریبی نانوذرات کروی طلای ۱۰ نانومتری به طور تقریبی ۵۲۰ نانومتر در آب به دلیل تشدید پلاسمونی سطحی است. با افزایش قطر نانوکره، مقداری انتقال سرخ تشدید پلاسمونی سطحی به دلیل تاخیر (کندی) الکترومغناطیسی در ذرات بزرگتر وجود دارد (شکل ۱-۶). ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مواد در مقیاس نانو تغییر می‌کنند و در واقع ویژگی‌های گرمایی، الکتریکی و الکترونیکی آنها به صورت تابعی از اندازه بررسی می‌شوند.

^۱ Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR)



شکل ۱-۶: تشدید پلاسمونی سطحی وابسته به اندازه‌ی نانوذره‌ی طلا. به انتقال به سرخ بیشینه‌ی جذب با افزایش اندازه‌ی نانوذره دقت کنید [۱۸].

نانوذرات پلاسمونی، نور در ناحیه‌ی فرابنفش تا نزدیک فروسرخ را جذب و پراکنده می‌کنند. برهمکنش کلاسیکی نانوذرات با نور و ویژگی‌های اپتیکی حاصله به کمک تابع دی الکتریک، ϵ ، توضیح داده می‌شوند. ϵ معمولاً تابعی از بسامد زاویه ای ($\omega = 2\pi c / \lambda$) نور نشان داده می‌شود. تابع دی الکتریک طلا جمع جمله‌ی درون نواری، ϵ_{IB} ، که پاسخ الکترون‌های d به نوار رسانش sp را به حساب می‌آورد و جمله‌ی درود^۱، ϵ_D ، که الکترون‌های آزاد رسانش را در نظر می‌گیرد، است.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{IB}(\omega) + \epsilon_D(\omega) \quad (1-1)$$

تشدید پلاسمونی سطحی، مشخص کننده‌ی ماهیت ویژگی‌های اپتیکی نانوذرات طلا، از جمله‌ی دوم ناشی می‌شود (مانند الکترون‌های آزاد برانگیخته شده به وسیله‌ی نور^۲). نوسان جمعی الکترون‌های آزاد برانگیخته شده توسط نور روی سطح نانوذرات طلا از طریق برهمکنش نانوکره‌های طلا با میدان الکترومغناطیسی نور، نشان دهنده‌ی فرکانس تشدیدی در بازه‌ی ۵۱۰ تا ۵۵۰ نانومتر وابسته به شعاع ذره (اثر اندازه‌ی بیرونی)، اتفاق می‌افتد. گذار درون نواری (فاقد حساسیت به اندازه‌ی ذره) آستانه‌ای را در ۵۱۸ نانومتری می‌دهد (۴/۲ الکترون ولت). هر جمله‌ی تابع دی الکتریک دارای دو قسمت حقیقی $n^2 - \kappa^2$ و موهومی $\epsilon_1(\omega) = n^2 - \kappa^2$ است که ضریب شکست و ضریب جذب فلز هستند (ضریب شکست مختلط: $\bar{n} = n + i\kappa$).

نانوذرات پلاسمونی با قطر کمتر از مسیر آزاد میانگین (~ 40 نانومتر برای طلا) محبوس شدن الکترون‌های آزاد را ممکن می‌سازند. بر اساس ساده‌ترین مدل، الکترون‌ها از طریق پراکنندگی غیر الکتریک در سطح داخلی نانوذرات میرا می‌شوند. افزایشی در بسامد آرامش^۳ یا ثابت میرایی ($\Gamma(s^{-1})$) ایجاد می‌شود،

^۱ Drude

^۲ photoexcited

^۳ relaxation frequency

زمان آرامش گاز الکترون آزاد کاهش می‌یابد. براین اساس تابع دی الکتریک $(\epsilon(\omega))$ فلز در حالت حجیم^۱ باید تعديل شود (اثر اندازه‌ی درونی)، (افزایش تابع دی الکتریک (R, ω) ^۲ وابسته به اندازه)،

$$\epsilon(\omega, R) = \epsilon^{bulk}(\omega) - \epsilon_D^{bulk}(\omega) + \epsilon_D(\omega, R) \quad (2-1)$$

$\epsilon^{bulk}(\omega)$ تابع دی الکتریک فلز در حالت حجیم را نشان می‌دهد که از n و κ (بدست آمده به صورت تجربی) محاسبه می‌شود [۱۹]. جمله‌ی دوم در معادله‌ی (۲-۱)، تابع دی الکتریک درود گاز الکترون آزاد، تعریف شده با معادله‌ی (۳-۱ الف) و عبارت سوم تابع دی الکتریک نانوذره با شعاع R ، تعریف شده با معادله‌ی (۳-۱ ب) هستند. بررسی معادله‌ی (۲-۱) نشان می‌دهد که تابع دی الکتریک گاز الکترون آزاد $\epsilon^{bulk}(\omega)$ (تعیین شده به صورت تجربی) به وسیله‌ی جمله‌ی وابسته به اندازه ای که اثر اندازه‌ی درونی نانوذرات را در نظر می‌گیرد، در واقع از طریق کسر کردن $\epsilon_D^{bulk}(\omega)$ فلز حجیم و اضافه کردن تابع دی الکتریک تعديل شده‌ی $\epsilon_D(\omega, R)$ ، تغییر داده می‌شود:

$$\epsilon_D^{bulk}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (3-1 \text{ الف})$$

$$\epsilon_D(\omega, R) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma(R)\omega} \quad (3-1 \text{ ب})$$

$\omega_p (s^{-1})$ بسامد پلاسمای گاز الکترون آزاد، $(n_e e^2 / \epsilon_0 m_e^*)^{1/2} = 1.38 \times 10^{16} s^{-1}$ برای طلا، که n_e چگالی الکترون‌های آزاد ($5.9 \times 10^{28} m^{-3}$ ، e بار الکترون (آمپر ثانیه یا کولن)، ϵ_0 گذردهی خلا ($A^2 s^4 kg^{-1} m^{-3}$) و m_e^* جرم موثر یک الکترون (کیلوگرم) می‌باشند. $\Gamma = v_F / l$ ، ثابت میرایی ($1.07 \times 10^{14} s^{-1}$ برای فلز طلا) در حالت حجیم و $\Gamma(R) = v_F (1/l + A.1/R)$ ، برای نانوکره‌های فلزی با قطری کوچکتر از مسیر آزاد میانگین الکترون، v_F سرعت فرمی ($1.4 \times 10^6 ms^{-1}$ برای طلا)، l مسیر آزاد میانگین الکترون ($3.8 \times 10^{-8} m$ برای طلا)، $R(m)$ شعاع نانوذره و $A=1$ برای پراکندگی الکترون همسانگرد) تعریف می‌شوند.

ویژگی‌های جذب و پراکندگی نانوذرات فلزی (کروی) با استفاده از نظریه‌ی مای^۳ به خوبی توصیف می‌شوند [۲۰]. این نظریه پاسخ‌های تحلیلی دقیق معادلات ماکسول را برای کره‌هایی با شعاع‌های مختلف ارائه می‌کند: احتمال‌های جذب و پراکندگی را با سطح مقطع جذب ($C_{abs}(m^2)$ ، سطح مقطع پراکندگی ($C_{ext} = C_{sca} + C_{abs}$ ، $C_{sca}(m^2)$ و سطح مقطع خاموشی C_{ext} که جمع این دو است، نشان می‌دهند. سطح مقطع، C ، هر رویداد اپتیکی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$I = I_0 \exp(-N.C.x) \quad (4-1)$$

^۱ bulk

^۲ Mie theory

I_0 شدت نور فرودی، I شدت نور عبوری، $N(m^{-3})$ چگالی عددی ذرات و $x(m)$ طول مسیر عبور نور تعریف می‌شوند. معادله‌ی (۱-۴) قانون بیر-لامبرت^۱ را بیان می‌کند. در چارچوب نظریه‌ی مای، جذب و پراکندگی نور از نوسان‌های الکترون آزاد (به حرکت درآمده از طریق میدان‌های الکترومغناطیسی نوسان کننده‌ی نور تابشی) ناشی می‌شوند. با افزایش قطر کره‌ی فلزی، احتمالاً نوسان‌هایی از مرتبه‌های بالاتر مانند نوسان‌های چهارقطبی یا هشت قطبی نیز به همراه مددوقطبی اتفاق می‌افتد. این نوسان‌ها در حال حاضر به عنوان مدهای پلاسمون تعریف می‌شوند. در محاسبات مای، پارامترهای ورودی، تابع دی الکتریک ذره $\epsilon(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ ، شاعع R و گذردهی محیط پیرامون ϵ_m هستند. روش حل پیچیده است و در اینجا داده نخواهد شد [۲۱]. در نظام شبه استاتیک که شاعع R به میزان قابل ملاحظه‌ای کوچکتر از طول موج نور فرودی است، تاخیر فاز و ترکیبی از نوسان‌های چندقطبی مرتبه‌ی بالاتر ناجیز هستند. در این حالت می‌توان از بیانی ساده‌تر براساس تقریب دوقطبی استفاده کرد که در ادامه آمده است،

$$C_{ext} = \frac{12\pi\omega R^3}{c_0} \frac{\epsilon_m^2 \epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (5-1\text{ الف})$$

$$C_{sca} = \frac{128\pi^5 R^6 \epsilon_m^2}{3\lambda^4} \left[\frac{(\epsilon_1(\omega) - \epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2(\omega)} \right] \quad (5-1\text{ ب})$$

c_0 سرعت نور در خلا است. اگر $\epsilon_2(\omega)$ کوچک یا اندکی وابسته به ω باشد، شرط تشدید (بیشینه‌ی نوار تشدید پلاسمونی سطح)، به طور تقریبی در $= 2\epsilon_m - \epsilon_1(\omega)$ تحقق پیدا می‌کند. معادلات (۱-۵ الف) و (۱-۵ ب) نمی‌توانند انتقال بیشینه‌ی وابسته به اندازه‌ی نوار تشدید پلاسمونی سطحی را دوباره تولید کنند زیرا تقریب دوقطبی محدود است.

تشدید پلاسمونی سطح، تمامی ویژگی‌های تابشی مانند جذب و پراکندگی را تقویت می‌کند. همچنین نور جذب شده از طریق فرآیندهایی غیر تابشی به سرعت تبدیل به گرمایش می‌شود. فرکانس تشدید پلاسمونی سطح نانوذرات به عواملی مانند اندازه و شکل ذره، ویژگی‌های دی الکتریک، مورفولوژی حالت حجیم و ضریب شکست محیط پیرامون بستگی دارد.

۱-۳-۱ پراکندگی رامان

جایی که اندازه ذره نانومتری از طول موج نور بسیار کمتر است، در حالی که تاثیرات امواج الکترومغناطیسی آنقدر بزرگ نیستند که در یک جای بسیار محدود قرار بگیرند (کمتر یا معادل نصف طول موج که برای امواج نور مرئی حدود ۲۰۰ نانومتر است)، محققان مشاهده کرده اند که خود نانوذرات در میدان‌های الکتریکی با فرکانس‌های نوری نوسان می‌کنند و تاثیری مانند امواج الکترومغناطیسی دارند. میدان‌های الکتریکی موضعی باعث افزایش شدید پدیده‌های نوری می‌شوند. پراکندگی سطوح تشدید شده‌ی رامان یکی از مشهورترین این پدیده‌ها است. وقتی نور از یک اتم یا مولکول پراکنده می‌شود، بیشتر فوتون‌ها بدون تغییر در انرژی جنبشی به اطراف پراکنده می‌شوند. این فوتون‌های پراکنده شده، طول موج‌هایی برابر با فوتون‌های پیرامونشان دارند.

^۱ Beer-Lambert

پراکندگی رامان زمانی رخ می‌دهد که مولکول‌ها فوتون‌هایی را جذب کنند و در اثر سازوکارهای برهمکنش فونونی فوتون‌هایی با طول موج‌هایی بلندتر یا کوتاه‌تر از طول موج فوتون فرودی گسیل شود. تنها نسبت کمی از نور (۱ تا ۱۰۰ فوتون) می‌تواند در فرکانس‌هایی کمتر از فرکانس‌های فوتون‌های پیرامون پراکنده شود. در یک گاز، پراکندگی رامان با یک تغییر مولکولی در انرژی ارتعاشی یا چرخشی رخ می‌دهد. در مواردی که اندازه‌های ذره کوچکتر از چند نانومتر باشد، پلاسمون‌های سطحی بر طیف‌های نوری غالب می‌شوند. برای ذرات با اندازه‌های بزرگتر، پراکندگی نور می‌تواند تاثیر بالاتری داشته باشد. در طیف‌های فوق، پیک‌های جذبی مربوط با تشديد پلاسمون‌های سطحی مطابقت دارند.

۲-۳-۱ پراکندگی الاستیک و غیر الاستیک

مفهوم الاستیک و غیر الاستیک در مکانیک برخورد مطرح می‌شود. وقتی که یک پرتوی الکترونی به هدفی برخورد می‌کند، الکترون‌ها توسط اتم‌های هدف پراکنده می‌شوند. دو گونه پراکندگی الکترون وجود دارد: غیرالاستیک و الاستیک (E_0 ، انرژی الکترون برخوردی و E_1 ، انرژی الکترون پس از برخورد است). پراکندگی الاستیک مسیر پرتو الکترونی را درون نمونه بدون آنکه انرژی جنبشی خیلی تغییر کند، تغییر می‌دهد. پراکندگی غیرالاستیک شامل جابه‌جایی انرژی از الکترون‌های پرتو به اتم‌های نمونه است. مسیر پرتوی الکترونی انحراف چندانی ندارد.

۴-۱ نانوذرات طلا

نانوذرات کلوئیدی طلا به رنگ قرمز اند. از زمان‌های قدیم در صنایع دستی مثل ظروف شیشه‌ای رنگی استفاده می‌شدند. نانوذرات طلا امروزه دوباره مورد توجه قرار گرفته اند. یک نانوذره‌ی طلا با قطر ۱۵ نانومتر حدود صد هزار اتم طلا دارد. تصور می‌شود که تغییر در شیوه‌ی کنار هم قرارگیری اتم‌های طلا منجر به تغییر شکل نانوذره می‌شود اما در واقع رنگ آن است که حتی برای تعداد مساوی اتم‌های طلا تغییر می‌کند. رنگ نانوذره با تغییر شکل، اندازه، محیط پیرامون (محلول) و حالت تجمع تغییر می‌کند. علت این رفتار تشديد پلاسمونی سطحی جایگزینده است. الکترون‌های رسانش روی سطح هر نانوذره با تابش نور در طول موج خاصی برانگیخته و مرتعش می‌شوند که رنگ‌های تقریباً روشنی ایجاد می‌کند و با تغییر شکل و اندازه‌ی ذره قابل تنظیم اند. برای مثال نانوذرات طلای ۱۳ نانومتری بیشتر فوتون‌های سبز و آبی را جذب و نور قرمز را گسیل می‌کنند و به این رنگ دیده می‌شوند. نور سفید با ذرات کوچک طلا برهمکنش می‌کند، نانوذرات طول موج‌های خاصی از نور مرئی را جذب و پراکنده می‌کند. وقتی نور را جذب می‌کنند، ناظر رنگ مقابله رنگ جذب شده را مشاهده می‌کند.

کلوئیدهای نانوذرات فلزی که ذرات در آنها پخش و پراکنده اند، با نور در ناحیه مرئی یا نزدیک فروسرخ برهمکنش می‌کنند، به همین دلیل برای کاربردهای پزشکی عکس برداری و حسگری به شدت مورد توجه هستند. نانوذرات به اندازه‌ی کافی برای محبوس کردن الکترون‌هایشان و تولید اثرات کوانتموی کوچک اند که ویژگی‌های خاصی را ایجاد می‌کند. نسبت سطح به حجم بالای آنها نیروی پیش رونده‌ی فوق العاده‌ای

را برای پخش به خصوص در دماهای بالا فراهم می‌کند و دمای ذوب نانوذرات را کاهش می‌دهد. جذب تابش خورشید در سلول‌های فوتوفولتایی در مواد متشکل از نانوذرات خیلی بیشتر از فیلم‌های نازک در ورقه‌های پیوسته‌ی مواد است. نانوذرات فلزی، دی الکتریک و نیمه رسانا به صورت ساختارهای چندگانه مانند هسته-پوسته وجود دارند.

نانوذرات طلا به دلیل تشدید پلاسمونی سطح، نور را به شدت به خود جذب می‌کنند. جذب تشدید پلاسمونی سطح وابسته به اندازه و شکل ذره، ثابت دی الکتریک فلز و محیط پیرامون است. با افزایش در قطر نانوکره مقداری انتقال سرخ تشدید پلاسمونی سطح به دلیل تاخیر الکترومغناطیسی در ذرات بزرگتر اتفاق می‌افتد (شکل ۶-۱) [۲۲]. به عنوان مثال تشدید پلاسمونی سطح برای نانوکره‌های ۴۰ نانومتری، حدود ۵۳۰ نانومتر است [۲۳].

تشدید پلاسمونی سطح از محبوس شدن فوتون در اندازه‌ی کوچک ذره نتیجه می‌شود که تمامی ویژگی‌های تابشی و غیر تابشی را تقویت می‌کند. در سال‌های اخیر نانوذرات طلا به دلیل تولید و تعدیل سطح آسان، ویژگی‌های اپتیکی به شدت تقویت شده و قابل تنظیم و همچنین سازگاری زیستی مناسب در طرح‌های کلینیکی، در صدر تحقیقات روی بیماری‌ها قرار گرفته‌اند.

۱-۴-۱ نانوذرات طلا، گرمکن‌های قوی، دقیق و کوچک

قطعه‌ای یخ را تحت تابش لیزر با شدت پایین قرار می‌دهیم، فرآیند ذوب اتفاق نمی‌افتد مگر با استقرار نانوذره‌ی طلا در یخ (در حدود ۵ نانومتر). این فرآیند، نه فقط مقدار قابل ملاحظه‌ای گرما در مقیاسی بسیار بزرگتر از نانوذره تولید می‌کند بلکه دقیق هم عمل می‌کند. برانگیختگی مجموعه‌ای کوچک از نانوذرات فلزی مانند طلا با فرکانس مناسب نور لیزر می‌تواند منطقه را تا هزار برابر اندازه‌ی آن گرم کند [۲۴].

۱-۴-۲ نانوذرات طلا در پزشکی

بر روی سیستمی که می‌تواند سلول‌های سرطانی را با تابش نور به نانوذرات طلا از بین برد، کار شده است اما چه اتفاقی می‌افتد اگر سلول‌های سرطانی در مکانی باشند که نمی‌توان به آن نور تاباند؟ برای حل این مشکل به طلا ماده ای شیمیایی که آن را وارد هسته‌ی سلول سرطانی کرده و مانع تقسیم شدن آن می‌شود، اضافه می‌کنند. در سلطان هسته‌ی سلول بسیار سریعتر از حالت عادی تقسیم می‌شود، به مجرد توقف فرآیند تقسیم شدن، فرآیند خودکشی یا مرگ سلولی آغاز می‌شود که فرآیندی طبیعی است و مشکل حل خواهد شد. به کارگیری سلولی نانوذرات طلا به دو گونه است، با تابش لیزر، نانوذرات طلا سلول‌های داخلی بافت را از میان می‌برند و راه رسیدن غذا (خون) را به تومور می‌بندند یا غشاء سلولی را به منظور رهایش و انتقال دارو به صورت موثر باز می‌کنند.

در حال حاضر نانوذرات طلا به صورت گستردگی در بیوتکنولوژی و زیست-پزشکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. ویژگی‌های اصلی آنها که باعث می‌شود در تشخیص و درمان بیماری‌ها به کار گرفته شوند، طیف جذبی اپتیکی و بی ضرر بودن آنها از نظر سم شناسی است. از طریق پیوندهای هم ظرفیت (کوالان)، پادتن‌ها و یا مولکول‌های گیرنده‌ی خاصی را به نانوذرات طلا مقييد می‌کنند.

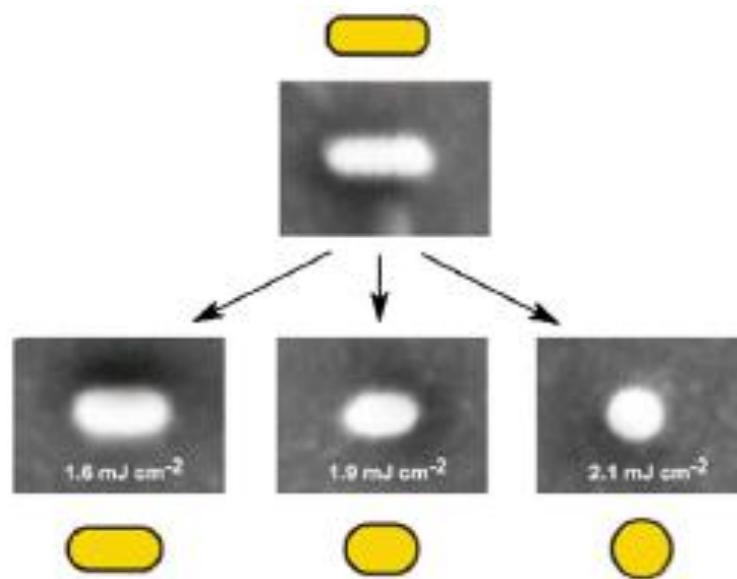
۱-۵ کاربردهای برهمکنش لیزر و نانوذرات

۱-۵-۱ تغییر شکل

تابش لیزر پالسی به نانومیله‌های طلای احاطه شده با آب منجر به تغییر شکل به ذرات کروی شده است. گذار شکل نانومیله‌ها با تاباندن لیزرهای ۶ نانوثانیه‌ای، ۵۳۲ و ۱۰۶۴ نانومتری، بررسی شده است [۲۵]. دگرگونی میله به کره‌ی مشاهده شده را به فرآیندهای گرمایش و سرد سازی آرام با تابش^۱ نسبت داده اند. کارهای مشابه با لیزرهای فمتوثانیه (۸۰۰ نانومتر، ۱۰۰ فمتوثانیه) و نانوثانیه (۳۵۵ نانومتر، ۷ نانوثانیه) انجام شده است [۲۶-۲۸]. هر دو لیزر در تغییر شکل فوتوگرمایی نانومیله‌های طلا در محلول آبی دخیل بودند. مشاهده شد که لیزرهای فمتوثانیه بهتر عمل می‌کنند زیرا آستانه انرژی برای ذوب کامل نانومیله‌ها با ضریب ۱۰۰ کاهش می‌یابد. این لیزرهای شدت بالایی دارند، میزان جذب و در نتیجه گرمایش شبکه بسیار سریع است.

مشاهده تغییر شکل تدریجی میله‌ای نازک و بلند به میله‌ای کوتاه‌تر و عریض‌تر که در نهایت به صورت یک کره جمع می‌شود، فرض تبدیل میله به کره را به گونه‌ای مبهم تایید می‌کند (شکل ۱-۷). در این حالت محاسبه‌ای ساده نشان داد که دمای ذوب طلا (۱۳۳۷ کلوین) برای تبدیل کامل نانومیله‌ها ($2/1 mJ/cm^2$) با بعد ۹۲ در ۳۰ نانومتر (صرفه نظر از اتلاف گرما) بدست آمده است. دمای ذوب نانوذرات بدلیل اثر نسبت سطح به حجم، وابسته به اندازه‌ی ذره است. کاهشی قابل ملاحظه در دمای ذوب ذرات با قطر کوچکتر از ۵ نانومتر مشاهده شده [۲۹] که برای این ذرات، دمای ذوب با معکوس شعاع ذره متناسب است. ذوب برای ذرات بزرگتر در نزدیکی نقطه‌ی ذوب طلای حجیم اتفاق می‌افتد. دمای ذوب نانوذره‌ی طلای ۳۸ نانومتری به طور تجربی تقریباً ۱۶۰۷ کلوین بدست آمده است. جدا از ذوب کامل ذره در دمایی بالای نقطه‌ی ذوب، تغییر شکل‌های ایجاد شده توسط ذوب سطحی در دماهای بسیار کمتر از نقطه‌ی ذوب طلای حجیم رخ می‌دهد [۳۰].

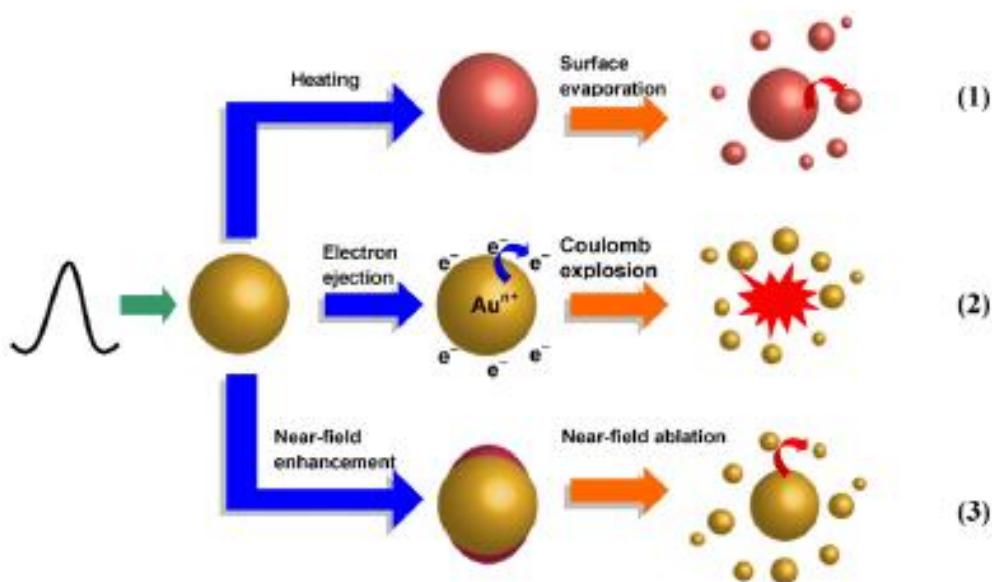
^۱ photoannealing



شکل ۷-۱: شکل‌های لحظه به لحظه‌ی ذره با چگالی انرژی پالسی متفاوت (تابش لیزر با طول پالس ۱۰۰ فمتوثانیه و طول موج ۸۰۰ نانومتر) [۱۳]

۲-۵-۱ کاهش اندازه‌ی نانوذرات

تاباندن پالس‌های لیزری به نانوذرات طلا یا نقره منجر به کاهش اندازه می‌شود که توجه محققان در حوزه‌های مرتبط را به خود جلب کرده است. این پدیده شامل جنبه‌های اساسی برهمکنش لیزرها با نانوذرات مانند چگونگی شارش انرژی فوتون درون نانوذرات که منجر به رویدادی مخرب می‌شود و چگونگی شارش سریع انرژی است. این روش می‌تواند برای کنترل اندازه‌ی ذره و توزیع سایز در تولید نانوذره بر اساس ذوب لیزری نیز به کار گرفته شود. سه نوع مکانیسم برای بررسی کاهش اندازه شناخته شده است (شکل ۸-۱) [۳۱].



شکل ۸-۱: مکانیسم‌های کاهش سایز نانوذرات پلاسمونی در محلول کلوئیدی [۱۳]

به منظور بررسی کاهش اندازه‌ی مشاهده شده در نانوذرات طلای تهیه شده به روش شیمیایی در آب، با قطر ۱۹ تا ۴۷ نانومتر، مکانیسم گرمایش-ذوب-تبخیر ارائه شده است (مکانیسم ۱ در شکل ۱-۸) [۳۲]. در آزمایشات انجام شده، نوار تشیدی پلاسمنوی سطح در معرض تعدادی پالس لیزر (نانوثانیه) ۵۳۲ نانومتر با شدت‌های مختلف قرار گرفت. صرفه نظر از گرمای منتقل شده به محیط پیرامون، کاهش اندازه با فراتر رفتن دمای ذره از نقطه‌ی جوش طلای حجیم آغاز می‌شود. مطالعه‌ی دیگری روی لیزر پیکوثانیه ۵۳۲ نانومتری انجام شد که نشان داد کاهش اندازه‌ی نانوذرات طلا از طریق مکانیسم لایه به لایه و بر اساس مشاهده‌ی توزیع دو مدلی اندازه‌های ذره که کمی کوچکتر و بسیار کوچکتر از مقادیر اولیه هستند، اتفاق می‌افتد [۳۳]. تاباندن پالس‌های لیزر پیکوثانیه بهینه‌ترین روش برای ایجاد کاهش اندازه‌ی نانوذرات طلا عنوان شده است. محاسبه‌ای به منظور بررسی ذوب و کاهش اندازه‌ی نانوذرات طلا انجام شده که بر اساس آن مکانیسم فتوگرمایی در شدت‌های پایین لیزر غالب است [۳۴].

در مقایسه با مکانیسم فتوگرمایی تبخیر^۱، مدل انفجاری کولونی ارائه شده است (مکانیسم ۲ شکل ۱-۸). در این مدل فرض می‌شود که بیرون اندازی تعداد زیادی از الکترون‌ها برای تولید نانوذرات یونیزه شده‌ی چندگانه، قرارگرفته در معرض شکافت^۲ خود به خودی به دلیل دفع بار، رخ می‌دهد. این مدل برای توضیح جدا شدن نانوذرات نقره به وسیله‌ی لیزر پیکوثانیه ۳۵۵ نانومتری اتخاذ شده است زیرا الکترون‌های هیدراته در سنجه‌ی جذب گذرا، مشاهده شدند [۳۵].

مکانیسم‌های فتوگرمایی و انفجار کولونی به صورت جداگانه بررسی شده‌اند. روشی یگانه به منظور تفکیک این دو موجود نیست. مشخص نشده است که تحت چه شرایطی از پهنه‌ی پالس و انرژی لیزر، یک مکانیسم بر دیگری پیشی می‌گیرد. در انفجار کولونی دینامیک الکترون و در دیگری، تبخیر از سطح ذره نقش اصلی را دارند. اخیرا محاسبات دقیقی به صورت تئوری برای تعیین آستانه‌های تبخیر سطحی و انفجار کولونی که برای شناسایی مکانیسم دقیق بسیار مهم است، در دسترس نبوده است. علاوه بر این دو مکانیسم، برای برانگیختگی لیزر فمتوثانیه با شدت‌های بالا، صرفاً مکانیسم فرسایش میدان نزدیک^۳ بدیهی فرض شده است (مکانیسم ۳ شکل ۱-۸). فرض بر این گرفته می‌شود که جداسازی قطعات از سطح^۴ نانوذرات صلب طلا به وسیله‌ی عمل میدان قوی لیزر که از طریق تقویت میدان نزدیک پلاسمنوی ایجاد شده، صورت می‌گیرد. اثبات تجربی این مکانیسم هنوز متقادع کننده نیست. فرض بر این است که فرسایش میدان نزدیک نانوذرات طلا در آب قبل از ذوب نانومیله‌ها به خوبی انجام می‌شود. اگرچه نشان داده شده است که نانومیله‌های طلا به آسانی ذوب شده و نانوذرات کروی را بدون تقسیم شدن، تشکیل می‌دهند (بخش ۱-۱، ۵, ۶ را ببینید) [۳۶, ۲۷]. فرسایش میدان نزدیک، مشاهدات ذوب بدون تقسیم شدن را نقض می‌کند [۳۷].

۱-۵-۳ رشد نانوذرات

^۱ photothermal evaporation mechanism

^۲ fission

^۳ near-field ablation

^۴ spallation

رشد نانوذرات طلا به وسیله‌ی پالس‌های لیزری مشاهده شده است. نانوذرات طلای کروی بزرگ (با قطری در حدود ۲۰ تا ۳۰ نانومتر) را می‌توان با تابش پالس لیزر (۵۳۲ نانومتر، ۸-۶ هرتز) به گروههای نانوذرهای طلای چند بار مثبت^۱ (با قطر ۱۰ نانومتر) در محلول آبی تهیه کرد [۳۸]. این شیوه برای تهیه ذرات کروی زیر میکرونی^۲ با یک توزیع سایز همگن نیز به کار برده می‌شود [۳۹]. ذرات کروی بزرگ نیز قابل تهیه هستند [۴۰].

۱-۶ کاربردهای احتمالی در زیست-پزشکی

۱-۶-۱ استفاده از نور (محرك خارجی) در رهایش دارو از نانوذرات

شکل‌های مختلف نانوذرات طلا می‌توانند دستخوش یک تشدید پلاسمونی قوی با نور شوند. در نتیجه این نانوذرات برای استفاده در برنامه‌های درمانی فوتوگرمایی، هدف گیری انواع سلول‌های سرطانی، باکتری‌ها و انگل‌ها در نظر گرفته می‌شوند. گرمایش پلاسمونی ایجاد شده با نور، می‌تواند برای رهایش ماده‌ی شیمیایی که به نانوذرهای طلا متصل شده، استفاده شود. همچنین می‌تواند به عنوان شیوه‌ای جالب برای انتقال مستقیم ماده درون هسته‌ی سلول‌های هدف به کاربرده شود. رهایش داروی فعال شده با نور از طریق ذراتی که از نظر پلاسمونی فعال هستند، اولین بار در سال ۲۰۰۰ میلادی ارائه شد [۴۱]. اگرچه تشدید پلاسمونی نانوذرات کروی طلای اولیه در میانه‌ی طول موج مرئی است، قله‌ی تشدید می‌تواند با استفاده از شکل‌های مرکب بیشتر مانند نانومیله‌ها یا نانوپوسته‌های طلا به ناحیه‌ی نزدیک فروسرخ (~۱۲۰۰-۸۰۰ نانومتر) انتقال یابد.

۱-۶-۲ درمان به روش فوتوگرمایی

با توسعه‌ی لیزرهای مورد استفاده در پزشکی، دانشمندان به تابش الکترومغناطیسی برای درمان برخی از بیماری‌ها روی آوردند. چندین روش برای این کار وجود دارد. درمان فوتوگرمایی یکی از این روش‌هاست. تابش لیزر (نزدیک فروسرخ) می‌تواند برای نفوذ بیشتر از طریق پوست استفاده شود زیرا نور کمتر توسط کروموفور^۳ بافت و آب جذب می‌شود. گرمایی جذب شده از تابش، منجر به اختلال گرمایی و لخته شدن سلول‌های بیمار می‌شود. به علاوه، گرمایش موجب تبخیر شاره‌های پیرامون، تولید ساختاری حبابی و چیزی که قابل مقایسه با انفجار زیر آبی البته در مقیاسی بسیار کوچکتر است، می‌شود. شکل گیری ناگهانی حباب‌ها، تنشی مکانیکی در سلول‌ها ایجاد می‌کند که باعث نابودی آنها می‌شود. در حالیکه از بین بردن سلول‌ها با استفاده از تابش الکترومغناطیسی امکان پذیر است، صدمه نرسیدن به سلول‌های سالم مجاور در فرآیند اهمیت زیادی دارد. در اینجا نانوتکنولوژی، نانوفیزیک، شیمی و زیست برای ایفای نقشی اساسی در کنار هم قرار می‌گیرند. نانوذرات طلا قابل اتصال به سلول‌های بیمار هستند. یک لیزر نزدیک فروسرخ با شدت بسیار

^۱ polycation-Au

^۲ submicron-sized

^۳ chromophore

پایین به منظور نابودی سلول‌ها در ناحیه‌ای شامل سلول‌های سالم به علاوه‌ی سلول‌های سرطانی متصل به نانوذرات طلا عمل می‌کند.

پایداری در برابر نور و زیست سازگاری نانوذرات طلا منجر به کاربرد آنها در درمان بیماری‌ها به روش فوتوگرمایی می‌شود. انرژی فوتون به گرما که برای ایجاد آسیب سلولی از طریق اثرات گرمایی مانند از بین-بردن به وسیله‌ی گرمای زیاد^۱، لخته شدن و تبخیر کافی است، تبدیل می‌شود. استفاده از نانوذرات کروی طلا و لیزرهای پالسی می‌تواند درمانی مناسب برای بیماری‌هایی مانند سرطان پوست باشد. اولین مطالعه روی نانوکره‌های طلا و لیزر پالسی در سال ۲۰۰۳ میلادی برای هدف گیری سلول‌های لامفوسيت^۲ به شدت جایگزیده و انتخابی به روش فوتوگرمایی انجام شد. استفاده از لیزر نانوثانیه‌ی پالسی برای درمان به روش فوتوگرمایی، آسیبی به شدت جایگزیده و انتخابی، قابل کنترل از چند نانومتر تا ده ها میکرومتر و وابسته به طول پالس لیزر و اندازه‌ی ذره، به همراه دارد.

^۱ hyperthermia
^۲ lymphocytes