

Research Paper

Thermodynamic Investigation of Nanosecond Nanobubble Creation due to Metallic Nanoparticle Excitation by Pulsed Laser¹

Hamid Reza Dehghanpour²

Received: 2020.06.13

Accepted: 2020.10.07

Abstract

Plasmonic production of the nanoparticles is an interesting field of research. A significant part of the plasmonic nanoparticle generation process is based on the creation of the nanobubbles by pulsed laser irradiation in the liquid medium. Here, the generation of Ag nanoparticles produced in vicinity of the nanobubbles created by pulsed femtosecond laser is investigated. This investigation is performed on theoretical and computer simulation procedures. Our simulation in comparison with empirical results in previous reports has an acceptable agreement. We investigate the parameters such as: relationship between specific heat of the nanoparticles and temperature, variation of the nanoparticles' volume expansion with the laser fluence, the temperature dependence of the nanoparticle average size and the ratio of nanoparticle/nanobubble volume versus the laser fluences. In the simulation we utilize the equations with spherical symmetry, the separation of the time and space parts and eventually solve the coupled equations in the Laplace space.

Keywords: *Nanoparticle, Heat Transfer, Nanobubble, Laser.*

¹ DOI: 10.22051/jap.2020.31779.1163

² Assistant Professor, Physics Group, Tafresh University, Tafresh, Iran.
Email: h.dehghanpour@aut.ac.ir

بررسی گرماپویایی تولید نانوحباب‌های نانوثانیه‌ای بر اثر برانگیزش نانوذرات با لیزر^۱

حمیدرضا دهقان پور^۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۳/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۷/۱۶

چکیده

تولید پلاسمونیک نانوذرات موضوعی مورد توجه و تحت پژوهش است. بسیاری از روش‌های تولید پلاسمونیک نانوذرات مبتنی بر تولید نانوحباب‌های ایجادشده با تابش لیزر پالسی در محیط مایع هستند. در این مقاله، تولید نانوذرات نقره در مجاورت نانوحباب‌های ایجادشده توسط لیزر پالسی فمتوثانیه‌ای به صورت نظری بررسی شده و مدل‌سازی شده است. نتایج این مدل‌سازی را با نتایج تجربی در مقالات موجود قیاس کرده و نزدیکی چشمگیری مشاهده کرده‌ایم. برخی مسائلی که بررسی شده است، عبارت است از: ارتباط میان گرمای ویژه نانوذرات با دما، مقدار انبساط گرمایی نانوذرات با شاریدگی لیزر، بستگی اندازه نانوذرات به دمای نانوذرات، رابطه شعاع نانوحباب‌ها با شاریدگی لیزر و نسبت حجم نانوحباب‌ها به حجم نانوذرات در برابر شاریدگی لیزر بوده است. در مدل‌سازی پدیده از معادلاتی برای سیستم‌هایی با تقارن کروی و جداسازی مقیاس‌های زمانی و حل معادلات جفت‌شده در فضای لاپلاس استفاده شده است.

واژگان کلیدی: نانوذره، انتقال حرارت، نانوحباب، لیزر.

^۱ DOI: 10.22051/jap.2020.31779.1163

^۲ استادیار، گروه فیزیک، دانشگاه تفرش، تفرش، ایران. Email: h.dehghanpour@aut.ac.ir

۱. مقدمه

نانوذرات را می‌توان به طور گذرا تا دمای بالای شبکه‌ای تحریک کرد، به این علت که سطح مقطع جذبی آن‌ها بزرگ است و تلفات حرارتی آن‌ها کم است، که نتیجه آن انبساط شبکه و تشکیل حباب بخار یا ذوب نانوذره است [۱، ۲]. معادلات انتقال گرما را می‌توان برای دو حالت انتهایی یعنی تپ‌های گرمایی کوچک‌تر و بزرگ‌تر از زمان سرمایش مشخصه آنها حل کرد. برهمکنش نور با نانوذرات فلزی نشان‌دهنده دسته‌ای از رفتارهای غیرخطی است که هم از دیدگاه بنیادی و هم از نظر کاربردی جالبند. شرایط غیرخطی مربوط به تحریک نامتوازن و قوی الکترون‌های گازی است، که با تحریک شبکه‌ای دنبال می‌شود [۳، ۴]. تپ‌های فمتوثانیه‌ای به گرم شدن الکترون‌های گازی در مدت چند صد فمتوثانیه می‌انجامد، که سپس در شبکه با چند پیکوثانیه دنبال می‌شود اما انتقال به ماده مجاور مانند آب دو برابر کندتر صورت می‌گیرد. این محلی‌سازی انرژی در ذرات نقطه شروع برای یک فرایند آستانه‌ای غیرخطی است، که این فرایند جوشیدن انفجاری در نزدیکی نانوذرات است. هنگامی که گرما در طول چند نانوثانیه در نزدیکی نانوذرات به صورت محلی وارد می‌آید دمای آب به سادگی بالا می‌رود و به شکل‌گیری حباب‌های نانومتری می‌انجامد [۵-۱۰]. حباب‌های بخار به عنوان مراکز پراکنندگی برای فرایند تشخیص مثلاً در طول تصویربرداری به کار می‌روند [۱۱-۱۴]. هنگامی که یک مایع به طور خیلی سریع گرم می‌شود حالت نیمه‌پایداری به وجود می‌آید که می‌تواند تا حد جوشیدن در دماهای خیلی بالاتر از دماهای معمول نقطه جوش ادامه پیدا کند. واکنش تبخیر باعث ایجاد حالت انفجاری و سریع می‌شود [۱۵-۱۷]. وقتی که با لیزر پالسی به نانوذرات فلزی در سوسپانسیون گرما می‌دهیم، در سطح مشترک جامد و مایع نانوحباب‌هایی ایجاد می‌شود، که حاصل جوشیدن ناگهانی است [۱۸].

در این کار بر اساس روابط ترمودینامیکی، فرآیند مدل‌سازی شده و نتایج با نتایج تجربی [۱۹] مقایسه شده است.

۲. مبانی نظری

اولین ساده‌سازی که باید در اینجا انجام شود انتقال خالص حرارت نفوذی در یک فاز است. انتقال حرارت تشعشعی را در اینجا در نظر نمی‌گیریم، هر چند به سادگی می‌توان نشان داد که برای مقیاس‌های زمانی نانوثانیه‌ای و دماهایی در محدوده ۱۰۰-۱۵۰ درجه سلسیوس ناچیز است. معادله انتقال حرارت به صورت زیر خواهد بود [۲۰]،

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k \Delta T) + Q(T) \quad (1)$$

که در آن، T دما، C ظرفیت گرمایی، ρ چگالی، K هدایت حرارتی و $Q(t)$ گرمای خارج شده است و ناشی از این حقیقت است که دو سازوکار انتقال حرارت باید در نظر گرفت، یکی انتقال در سطح مشترک آب و ذره و دومی انتقال حرارت نفوذی در فاز آبی. غالباً، انتقال در سطح مشترک که به آن مقاومت کاپیتزا می‌گوییم، سریع‌تر از انتقال در محیط آب است. اگر گرم کردن ذره خیلی سریع‌تر از رسانش گرما به محیط اطراف باشد، سیستم از دو معادله گرمایی جفت‌شده برای ذره و محیط اطراف در دماهای معین که در آنجا فرض می‌کنیم که توزیع دمایی درون ذره ثابت است، در نظر گرفته می‌شود. برای سیستم‌های دارای تقارن کروی و جداسازی مقیاس‌های زمانی می‌توان معادلات جفت‌شده را در فضای لاپلاس حل کرد،

$$MC_p \cdot (S \cdot T_p(S) - T_0) + 4\pi R^2 G \cdot (T_p(S) - T_f(r=R, S)) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d}{dr} T_f(r, S) \Big|_{(r=R)} + \frac{G}{K} \cdot T_p(S) - T_f(r, S) = 0 \quad (3)$$

که در آن، S نشان‌دهنده مزدوج زمانی تغییرات در حوزه لاپلاس، T_0 دمای درونی نانوذره با شعاع R و جرم M و گرمای ویژه C_p هستند. $T_f(r, t)$ دمای محیط مایع اطراف با رسانندگی گرمایی K و چگالی ρ و گرمای ویژه C_l است. دمای T_p ذره در زمان t بعد از تحریک از رابطه وارون لاپلاس به صورت زیر به دست می‌آید:

$$T_p(t) = \frac{2kR^2 g^2 T_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{\exp[-ku^2 t/R^2] u^2 du}{(u^2(1+Rg) - kRg)^2 + (u^3 - kRgu)^2} \quad (4)$$

اختصاراً، $K = \pi R^3 \rho_l C_l / MC_p$ و $g = \frac{G}{K}$ به کار گرفته می‌شود. انتگرال را می‌توان به روش

عددی با ثابت‌ها برای آب و فلز سازنده نانوذرات حل کرد. دما در فاز آبی از رابطه زیر به دست می‌آید،

$$(5)$$

$$T_{f,r>R}(r) = \frac{2a}{r\sqrt{\pi}} \int_{\frac{r-a}{2\sqrt{kt}}}^\infty T_f\left(t - \frac{(r-a)^2}{4k\mu^2}\right) e^{-\mu^2} d\mu$$

در هنگام تحریک لیزری شبکه ذرات، انبساط شبکه اتفاق می‌افتد که انبساط شبکه را می‌توانیم با به کارگیری سطح مقطع جذب σ_{abs} ، ضریب انبساط α و ظرفیت گرمایی C_p مدل کنیم [۲۱]،

$$\frac{\Delta a(\tau)}{a_0} = \alpha(T) \Delta T(t) \quad (6)$$

محاسبه افزایش دمای ذره بر اساس حل معادلات انتقال گرما توصیف می‌شود. همچنان که دما به نقطه ذوب نزدیک می‌شود، انبساط بر حسب تابعی از شار لیزر ارتباطی تقریباً خطی دارد [۲۲]، یعنی:

$$m \int_0^{\Delta T(0)} c_p dt = \sigma_{\text{abs}} F_{\text{las}} \quad (7)$$

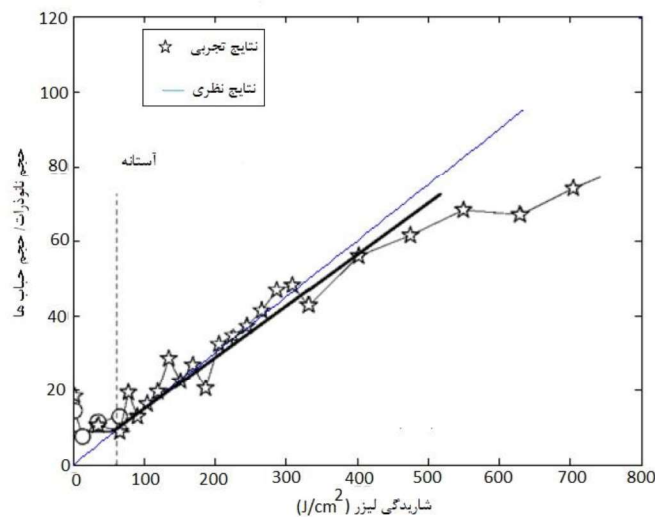
وقتی گرمای ویژه نانوذرات فلزی در ناحیه‌ای است که مدل گاز الکترونی صادق است، می‌توانیم از قانون دمای استفاده کنیم. در این ناحیه، گرمای ویژه از رابطه زیر مشخص می‌شود [۲۱]،

$$\frac{c_p}{T} = \left(\frac{125}{\theta}\right)^3 T^2 + \gamma' \quad (8)$$

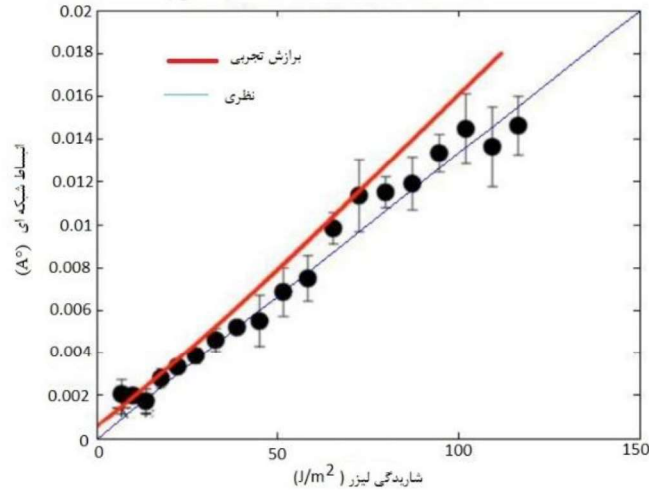
۳. نتایج و بحث

شکل ۱ نتیجه مدل‌سازی برهمکنش لیزر پالسی با طول موج ۴۰۰nm و نانوذرات نقره به اندازه متوسط ۱۰nm است، که با نتایج تجربی مرجع [۱۹] مقایسه شده است و نشان‌دهنده وابستگی نسبت حجم نانوحباب‌ها به حجم نانوذرات به شاریدگی لیزر است. نتایج نظری پیشی‌بینی افزایش خطی این نسبت را با افزایش شاریدگی لیزر نشان می‌دهد، که منحنی برازش‌شده تجربی نیز چنین نتیجه‌ای را تأیید می‌کند. شکل‌گیری حباب نشان‌دهنده فرایند آستانه‌ای است، که هنگامی رخ می‌دهد که دمای آب اطراف نانوذره به ۸۵٪ دمای بحرانی برسد. با گذشت زمان برای شعاع معینی دمای نانوذره افزایش می‌یابد و نانوذره تقریباً به دمای ذوب می‌رسد.

شکل ۲ انبساط شبکه‌ای نانوذرات را در برابر شاریدگی لیزر نشان می‌دهد که هر دو منحنی تجربی و مدل‌سازی شده وابستگی خطی انبساط شبکه‌ای را به شاریدگی لیزر نشان می‌دهند. این نتیجه از ساده‌سازی‌های معادلات انتقال گرما حاصل شده است.

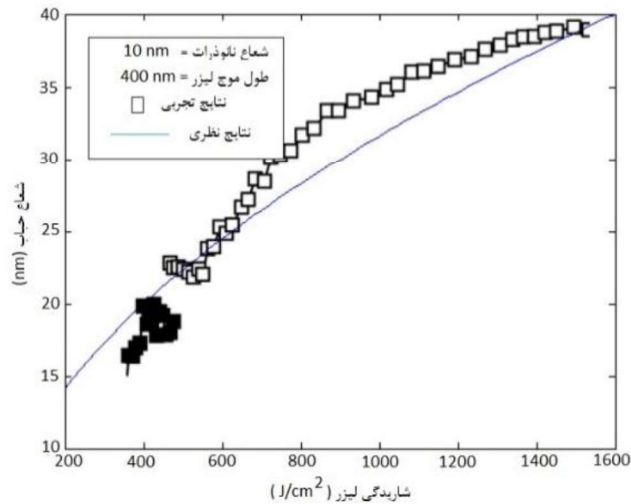


شکل ۱ وابستگی نسبت حجم نانوحباب‌ها به حجم نانوذرات به شاریدگی لیزر.

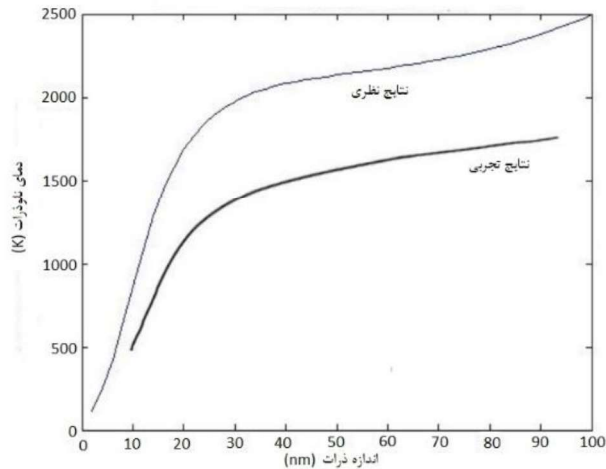


شکل ۲ وابستگی انبساط شبکه‌ای نانوذرات به شاریدگی لیزر.

شکل ۳ نشان‌دهنده متوسط شعاع نانوحباب‌ها در برابر شاریدگی لیزر است. منحنی‌های تجربی و مدل‌سازی شده نزدیکی معناداری دارند. شکل ۴ منحنی‌های تجربی و مدل‌سازی تغییرات دمای نانوذرات تحت تابش شاریدگی ثابت 50 J/cm^2 بر حسب اندازه نانوذرات است. الگوی تغییرات هر دو منحنی تقریباً یکسان بوده و با افزایش اندازه نانوذرات دمای آنها افزایش می‌یابد تا به دمای اشباع می‌رسند.

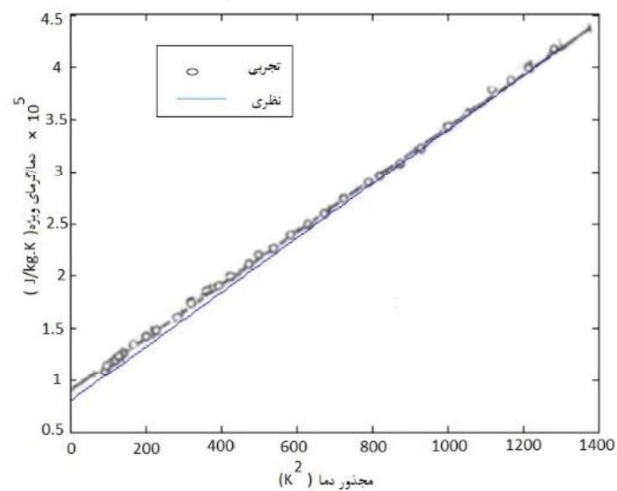


شکل ۳ وابستگی شعاع نانوحباب‌ها به شاریدگی لیزر.



شکل ۴ وابستگی دمای نانوذرات به اندازه آن‌ها.

شکل ۵ نمایانگر نتایج تجربی و نظری نسبت گرمای ویژه به دمای مطلق در برابر مجذور دمای مطلق است. همان‌گونه که مشاهده می‌کنید هر دو منحنی رفتار خطی از خود بروز داده‌اند. برای نانوذرات با شعاع‌های مختلف، با افزایش شعاع، دمای نانوذره نیز بیشتر است که این می‌تواند به دلیل بالاتر بودن سطح مقطع جذب نانوذرات با شعاع بزرگ‌تر باشد. افزایش سریع دمای نانوذرات در تحریک لیزری نشان‌دهنده به وجود آمدن حباب در سطح ذره است، که مقاومت گرمایی در سطح مشترک ذره و محیط اطراف را افزایش می‌دهد.



شکل ۵ وابستگی نسبت گرمای ویژه به دما به مجذور دمای نانوذرات.

۴. نتیجه گیری

با استفاده از معادلات انتقال حرارت در فضای لاپلاس، ویژگی های گرمایی برهمکنش لیزر تپی با نانوذرات فلزی در محیط مایع و تولید نانوحباب هایی با عمر نانو ثانیه مدل سازی شد و نتایج این مدل پیشنهادی با نتایج تجربی گزارش های پیشین مقایسه شد. وابستگی ویژگی های گرمایی و اندازه نانوذرات و نانوحباب های ایجاد شده به عوامل مؤثر در آزمایش که مهمترین آن ها شاریدگی لیزر بود، نشان دهنده توافق مطلوبی میان نتایج تجربی و مدل پیشنهادی داشت.

منابع

- [1] Perner, M., Bost, P., Lemmer, U., Von Plessen, G., Feldmann, J., Becker, U., Mennig, M., Schmitt, M. and Schmidt, H., 1997. "Optically Induced Damping of the Surface Plasmon Resonance in Gold Colloids ". *Physical Review Letters*, 78, pp. 2192.
- [2] Link, S. and El-Sayed, M. A., 2000. "Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals". *International Reviews in Physical Chemistry*, 19, pp. 409.
- [3] Hodak, J. H., Henglein, A. and Hartland, G. V., 2000. "Electron-phonon coupling dynamics in very small (between 2 and 8 nm diameter) Au nanoparticles". *Journal of Chemical Physics*, 112 5942.
- [4] Del Fatti, N., Voisin, C., Achermann, M., Tzortzakis, S., Christofilos, D., Christofilos, D. and Valleé, F. 2000. "Nonequilibrium electron dynamics in noble metals". *Physical Review B*, 61, pp. 16956.
- [5] Pitsillides, C. M., Joe, E. K., Wei, X., Anderson, R. R. and Lin, C. P. 2003. "Selective cell targeting with light-absorbing microparticles and nanoparticles", *Biophysical Journal*, 84, pp. 4023.
- [6] Hirsch, L. R., Stafford, R. J., Bankson, J. A., Sershen, S. R., Rivera, B., Price, R. E., Hazle, J. D., Halas, N. J. and West, J. L. 2003. "Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance". *Proceeding of National Academy of Sciences of USA*, 100, pp.13549.
- [7] Lapotko, D. O., Lukianova, E. and Oraevsky, A. A. 2006. "Selective laser nanothermolysis of human leukemia cells with microbubbles generated around clusters of gold nanoparticles". *Lasers in Surgery and Medicine*, 38, pp. 631.
- [8] Jain, P. K., El-Sayed, I. H. and El-Sayed, M. A. 2007. "Au nanoparticles target cancer". *Nanotoday*, 2, pp. 18.
- [9] Tong, L., Zhao, Y. T., Huff, B. Hansen, M. N., Wei, A. and Cheng, J. X. 2007. "Gold Nanorods Mediate Tumor Cell Death by Compromising Membrane Integrity". *Advanced Materials*, 19, pp. 3136.
- [10] Yao, C., Qu, X., Zhang, Z., Hüttmann, G. and Rahmzadeh, R. 2009. "Influence of laser parameters on nanoparticle-induced membrane permeabilization", *Journal of biomedical optics*, 14, pp. 054034.
- [11] Francois, L. "Optical limitation induced by gold clusters: Mechanism and efficiency". 2001. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3, pp. 4965.
- [12] Hu, M. and Hartland, G. V. "Heat dissipation for Au particles in aqueous solution: relaxation time versus size". 2002., *Journal of Physical Chemistry B*, 106, 7029.

- [13] Ge, Z., Cahill, D. G. and Braun, P. V. "AuPd metal nanoparticles as probes of nanoscale thermal transport in aqueous solution". 2004., *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 18870.
- [14] Hu, M., Petrova, H. and Hartland, G. V. 2004. "Investigation of the properties of gold nanoparticles in aqueous solution at extremely high lattice temperatures". *Chemical Physics Letters*, 391, 220.
- [15] Neumann, J. and Brinkmann, R. 2005. "Boiling nucleation on melanosomes and microbeads transiently heated by nanosecond and microsecond laser pulses". *Journal of Biomedical Optics*, 10, pp. 24001.
- [16] Debenedetti, P. G., 1996. *Metastable Liquids: Concepts and Principles*. Princeton University Press, Princeton, USA.
- [17] Glod, S., Poulidakos, D., Zhao, Z., and Yadigaroglu, G. 2002. "An investigation of microscale explosive vaporization of water on an ultrathin Pt wire". *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 45, 367.
- [18] Avedisian, C. T. 1985. "The homogeneous nucleation limits of liquids". *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14, 695.
- [19] Siems, A., Weber, S. A. L., Boneberg, J. and Plech, A. 2011. "Thermodynamics of nanosecond nanobubble formation at laser-excited metal nanoparticles". *New Journal of Physics*, 13, 043018.
- [20] Carslaw, H. S. and Jaeger, J. C., 2001. *Conduction of Heat in Solids*. Oxford University Press, Oxford, UK.
- [21] Kittel, C., 2005. *Introduction to Solid State Physics*, 8th Ed., John Wiley & Sons, USA.
- [22] Allmen, M., Blatter, A., 1995. *Laser-Beam Interactions with Materials*. Springer, Berlin, Germany.