

Generación de nanoburbujas inducidas por láser en nanopartículas metálicas: efectos térmicos y de dispersión de luz

Laser-induced nanobubbles generation on gold nanoparticles: thermal and light scattering effects

M.G. González^{a, b*}, E. Acosta^a, P.A. Sorichetti^a, G. D. Santiago^a

^a Grupo de Láser, Óptica de Materiales y Aplicaciones Electromagnéticas (GLOMAE),
Departamento de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires
Paseo Colón 850 – (C1063ACV) Ciudad de Buenos Aires – Argentina
^b Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
Godoy Cruz 2290 – (C1425FQB) Ciudad de Buenos Aires – Argentina

Recibido:13/10/16; aceptado:11/01/17

La generación de nanoburbujas por irradiación láser de nanopartículas presenta gran interés para diversas aplicaciones en biofotónica. En un trabajo previo presentamos un modelo que describe adecuadamente el fenómeno para bajas concentraciones de nanopartículas (< 0.1 nM) y bajas tasas de repetición de pulsos láser (< 0.5 Hz). El mismo está basado en la teoría de nucleación clásica y las ecuaciones de evolución dinámica para condensación y evaporación. En este trabajo se discuten las diferencias entre la señal acústica generada por la nanoburbuja predicha por el modelo y los resultados experimentales para los casos cuando se aumenta la tasa de repetición de los pulsos y la concentración de nanopartículas. Éstas se atribuyen al calentamiento del fluido en el entorno de las nanopartículas y a la dispersión de la radiación producida por las nanoburbujas. Estos resultados son relevantes para la estimación de la temperatura de la nanopartícula y el tamaño de la nanoburbuja.

Palabras clave: nanoburbujas, nanopartículas de oro, efectos térmicos.

The generation of nanobubbles by laser irradiation of nanoparticles is of great interest in various applications in biophotonics. In a previous work we presented a model that adequately describes the phenomenon at low concentration of nanoparticles (< 0.1 nM) and low repetition rate laser pulses (< 0.5 Hz). The model is based on the classical nucleation theory and the equations of dynamic evolution for condensation and evaporation. In this paper we discuss the differences between the acoustic signal generated by the nanobubble as predicted by the model and the experimental results for cases when the repetition rate of the pulses and the concentration of nanoparticles are increased. These are attributed to the heating of the fluid surrounding the nanoparticles and to the scattering of the radiation produced by nanobubbles. These results are relevant to estimate the temperature of the nanoparticle and the size of the nanobubble.

Keywords: nanobubbles, gold nanoparticles, thermal effects.

I. INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas (NPs) metálicas pueden ser usadas como componentes activos en muchas aplicaciones en biofotónica^{1,2}. Cuando una NP, inicialmente en equilibrio térmico con su entorno, es calentada a través de un pulso láser, el fluido en contacto térmico con la NP aumenta su temperatura. Para una fluencia láser crítica F_c , el fluido se aproxima a la temperatura cinética y se alcanzan las condiciones para un cambio de fase. Fluencias mayores que F_c permiten la formación de una nanoburbuja (NB). Se ha demostrado que este fenómeno posee un gran potencial para la fototermólisis selectiva utilizada para matar células cancerígenas³ y bacterias⁴. En las aplicaciones mencionadas es necesario poseer el conocimiento de cómo se relacionan los parámetros fluencia, tamaño de la NB, temperaturas de la NP y el entorno.

En un trabajo previo⁵ se presentó un modelo termodinámico de primer orden que permite predecir el fenómeno de generación de NB en NPs de oro. Sin embargo, en ese análisis se considera la irradiación de

una sola NP por un único pulso, y no se tuvo en consideración el efecto que produce la frecuencia de repetición de los pulsos láser y tampoco la respuesta del sistema cuando son irradiadas varias NPs.

En este trabajo se presenta un estudio sobre los efectos térmicos y de dispersión de luz que afectan el fenómeno de formación de NB en NPs de oro.

II. MODELO

En [5] se detalla un modelo para la generación de NBs inducidas por láser en NPs de oro en solución acuosa. El modelo supone que el cambio de fase del fluido comienza en algún punto de la superficie de la NP y luego la NB crece adyacente a ésta (modelo asimétrico, MA). El MA describe todas las etapas de la formación y evolución de la NB con la conductividad térmica superficial como único parámetro libre. Para determinar las condiciones que dan inicio a la formación de la NB se utiliza la teoría de nucleación clásica. En la etapa de nucleación se aplica la *Statistical Rate Theory*⁶ que provee una forma simple de describir los procesos

* mggonza@fi.uba.ar

de evaporación y condensación en la superficie de la NB.

La versión en este trabajo difiere de la empleada en [5] en el cálculo de la sección eficaz de absorción de la NP para tener en cuenta el calentamiento del entorno. El código empleado es una modificación del desarrollado para sistemas multicapas implementado por Peña y Pal⁷.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

Se sintetizaron NPs de oro por la reducción del ácido cloroáurico (HAuCl₄) con citrato de sodio siguiendo el procedimiento descrito en [8]. Los tamaños y concentraciones de las NPs resultantes se determinaron mediante un espectrómetro UV/Visible (Shimadzu UV-1800) y usando las ecuaciones (11) y (14) detalladas en [9], obteniéndose $R_{np} = (6.5 \pm 0.7)$ nm y $C_{np} = (13 \pm 0.8)$ nM. Los tamaños fueron verificados a través de imágenes tomadas con microscopía TEM en las instalaciones del LANAIS-MIE (Zeiss EM109T). En la figura 1 se muestra una de las imágenes TEM tomadas. Es necesario agregar que en las mediciones realizadas en este trabajo siempre se utilizaron concentraciones menores a 1 nM.

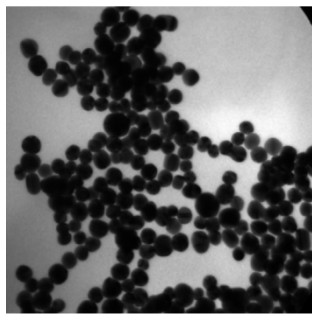


Figura 1: Imagen TEM de NPs de oro de 6.5 nm de radio.

Para las medición de las señales acústicas generadas por las NB se utilizó el mismo esquema experimental (ver figura 2) detallado en [5].

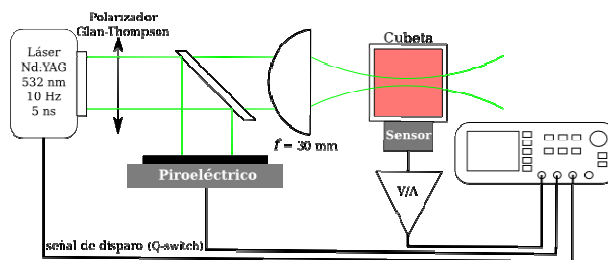


Figura 2: Esquema experimental.

Un láser Nd:YAG *Q-switched* con generador de segunda armónica (Continuum Minilite I, 532 nm, 10 Hz) es utilizado para irradiar la muestra. Su intensidad es ajustada a través de un polarizador Glan-Thompson. Luego, una lente plano-convexa (30 mm de distancia focal) enfoca el haz en una cubeta de 1 cm de lado equipada con un sensor piezoeléctrico calibrado^{10,11}. Las señales amplificadas (Femto HCA-100M-50K-C) son capturadas y digitalizadas por un osciloscopio (Tektronix TDS 2024, 2 GS/s, 200 MHz). La energía láser es monitoreada por un detector piroeléctrico y con

un fotodiodo se midió el ancho temporal del pulso láser (4.8 ns \pm 2 ns).

El sistema de ecuaciones del MA fue resuelto con el método de las diferencias finitas. Las propiedades termodinámicas del agua como función de la temperatura y densidad fueron calculadas de acuerdo a IAPWS (2009)¹². Las propiedades del oro fueron obtenidas de [13]. El valor de las conductancias térmicas sólido-sólido (G_s) y sólido-líquido (G_L) fueron determinadas a partir del ajuste del MA a los datos experimentales⁵.

IV. RESULTADOS

En la figura 3 se muestra la señal entregada por el sistema de detección en función de la fluencia normalizada a F_c . Los puntos denotan las mediciones realizadas para dos frecuencias de repetición de la fuente láser. En el mismo gráfico se puede apreciar la curva calculada usando el MA con $G_s = 180$ MW/m²K y $G_L = 980$ MW/m²K. Se puede observar una buena concordancia en los valores obtenidos con el MA y las mediciones realizadas con frecuencias de repeticiones de 0.2 Hz. Por otro lado, los valores obtenidos a 10 Hz presentan un apartamiento a fluencias normalizadas mayores a 10.

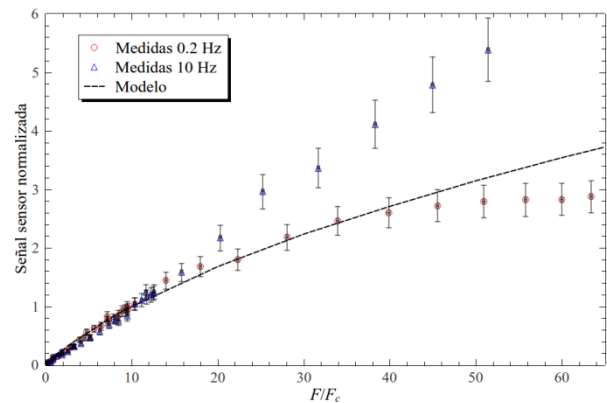


Figura 3: Señal captada por el sensor vs. F/F_c .

Esta diferencia puede ser explicada a partir del MA. Este predice que, conforme aumenta la temperatura inicial del fluido, tienen lugar varios efectos: a) F_c disminuye, b) para cada fluencia mayor a F_c , la señal acústica aumenta, c) el tamaño máximo de las NB aumenta y d) la temperatura máxima alcanzada por la NP disminuye.

Al aplicar una secuencia rápida de pulsos, la temperatura del fluido en el entorno de la NP no vuelve a la del estado de equilibrio y la señal acústica generada es mayor a la predicha porque las NBs son de mayor tamaño. Esta interpretación es consistente con [14] donde se reporta una dependencia lineal entre la señal acústica y la fluencia para frecuencias de repetición del orden de 10 Hz.

En la figura 3 también se puede apreciar que para fluencias normalizadas mayores que 40 las mediciones a 0.2 Hz se apartan de lo predicho por el modelo. Esta discrepancia se debe a que el MA está formulado para

una única NP, mientras que experimentalmente se irradian varias NPs simultáneamente.

Para ilustrar este fenómeno, en la figura 4 se presenta un esquema del contorno del haz láser (trazos verdes) interactuando con las NPs (puntos rojos). La circunferencia punteada muestra la región sensada por el detector que aproximadamente coincide con el rango de Rayleigh del haz.

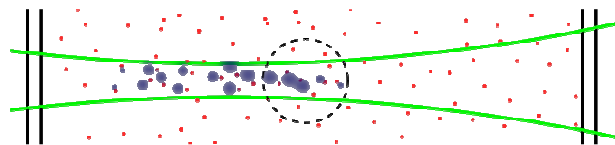


Figura 4: Efecto de dispersión de luz por formación de NBs. Círculos rojo: NPs de oro. Círculos azules: NBs. Línea sólida verde: haz láser. Línea de trazos negra: región de enfoque del sensor piezoeléctrico.

Acorde con esto, fuera de esa región la fluencia es mucho menor y por ende para muchos valores de intensidad láser, la fluencia allí no alcanza el valor crítico. Sin embargo, a intensidades mayores, se producen NBs (círculo azules) que, aunque son en tamaño inferiores a las inducidas en la región sensada, producen dispersión y absorción de la luz. Esto genera una disminución de la fluencia en la zona de observación y con esto un decremento del tamaño de las NBs, en la señal acústica y en la temperatura de las NPs.

V. CONCLUSIONES

En este trabajo se mostró el efecto de la repetición de pulsos láser y la concentración de NPs sobre la señal acústica generada por NBs.

El MA desarrollado para una única partícula ajusta los resultados experimentales para fluencias normalizadas inferiores a 40 y frecuencias de repetición bajas (del orden 0,1Hz).

A frecuencias de repetición de 10 Hz se observa un aumento de la señal asociado con el calentamiento local residual ya que el medio no tiene suficiente tiempo para retornar a la condición de equilibrio.

Al iluminar múltiples partículas la luz sufre procesos de dispersión y atenuación que se manifiestan en una disminución de la intensidad en el punto de observación

y, por consiguiente, una menor señal acústica. Este fenómeno se hace evidente a concentraciones elevadas.

Estos resultados son relevantes para diseño de aplicaciones en biofotónica que se basan en este fenómeno.

VI. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Buenos Aires y al CONICET por la financiación de este trabajo a través de los subsidios UBACyT 20020120100025BA y 20020130100346BA, y PIP-112-201101-00676.

VII. REFERENCIAS

- 1 - V. P. Zharov, E. N. Galitovskaya, C. Johnson, T. Kelly, *Lasers Surg. Med.* **37**, 219-226 (2005).
- 2 - D. Pissuwan, S. M. Valenzuela, M. Cortie, *Trends Biotechnol.* **24**, 62-67 (2006).
- 3 - C. Pitsillides, E. Joe, X. Wei, R. Anderson, C. Lin, *Biophys. J.* **84**, 4023-4032 (2003).
- 4 - V. Zharov, V. Galitovsky, M. Viegas, *Proc. SPIE* **5319**, 291-300 (2004).
- 5 - E. Acosta, M. G. González, P. A. Sorichetti, G. D. Santiago, *Phys. Rev. E* **92**, 062301 1-5 (2015).
- 6 - C. A. Ward and G. Fang, *Phys. Rev. E* **59**, 429 (1999).
- 7 - O. Peña, U. Pal, *Comput. Phys. Commun.* **180**, 2348-2354 (2009).
- 8 - J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, *J. Phys. Chem. B* **110**, 15700-15707 (2006).
- 9 - W. Haiss, N. Thanh, J. Aveyard, D. Fernig, *Anal. Chem.* **79**, 4215-21 (2007).
- 10 - M. G. Gonzalez, P. Sorichetti, G. Santiago, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 115005-1-6 (2014).
- 11 - M. G. Gonzalez, P. Sorichetti, G. Santiago, *Proceedings of the 2nd IEEE Biennial Congress of Argentina (ARGENCON 2014)*, San Carlos de Bariloche; Argentina, 6868553, pp. 576-581.
- 12 - Revised Release on the IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use, September 2009.
- 13 - E. Sassaroli, K. Li, and B. O'Neill, *Phys. Med. Biol.* **54**, 5541-60 (2009).
- 14 - M. G. Gonzalez, X. Liu, R. Niessner, C. Haisch, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 174104 (2010).