

ОПТИКА КЛАСТЕРОВ, АЭРОЗОЛЕЙ И ГИДРОЗОЛЕЙ

УДК 535.3

Управление поглощением оптического излучения сферическими микрокапсулами при добавлении буферных наночастиц

Ю.Э. Гейнц[✉], Е.К. Панина*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 15.02.2023 г.;
после доработки 5.04.2023 г.;
принята к печати 15.05.2023 г.

С помощью численного FDTD-моделирования исследована динамика поглощения ближнего инфракрасного излучения сферической микрокапсулой в окружении твердых золь с наночастицами различных оптических свойств (металл, биосовместимый диэлектрик). Подобная модельная частица является аналогом микроконтейнера, используемого в современных био- и медицинских технологиях для адресной доставки нанодоз терапевтических веществ в целевую область биологического организма. Установлено, что вследствие дифракции света на наночастицах возникает суперлокализация оптического поля с появлением «горячих областей» на поверхности микрокапсулы. Поглощение света увеличивается до трех раз при добавлении наночастиц.

Ключевые слова: микрокапсула, поглощающие наночастицы, FDTD-моделирование; microcapsule, absorbing nanoparticle, FDTD-calculations.

Введение

Создание полых микрочастиц (микрокапсул) [1] является одним из важнейших достижений современных инженерных технологий. Существует несколько перспективных направлений использования микрокапсул [2–4], например в медицине в качестве миниатюрных портативных систем для транспортировки и адресной доставки биологически активных компонентов к клеткам и тканям. Основными задачами здесь являются не только создание микрокапсул с заданными свойствами и дистанционное управление их транспортировкой, но и контролируемое вскрытие оболочки для высвобождения содержимого, в частности посредством оптического излучения вследствие фототермического эффекта [5, 6]. В то же время слишком высокий нагрев транспортируемого вещества в микроконтейнере может оказаться нежелательным для его активации и последующего функционирования, что требует минимизации тепловыделения в определенных областях частицы. Для решения этой задачи необходимо знание точной пространственной конфигурации областей тепловыделения и поля температур внутри капсулы, облученной оптическим излучением.

Одним из перспективных способов манипулирования уровнем поглощения светового излучения микрокапсулами может быть использование вспомогательных (буферных) нано- или микрочастиц в качестве катализатора, влияющего на пространственное распределение источников тепловыделения в оболочках целевых микроконтейнеров. Следует отметить, что в настоящее время плазмонные частицы субмикронных размеров в форме примеси или наножидкости активно применяют в фотовольтаике как эффективную схему захвата светового излучения на поверхности солнечных элементов, что способствует лучшему переносу носителей заряда [7–10]. Для этих целей также используются и непоглощающие диэлектрические микрочастицы (например, кремний SiO₂), которые дают направленное светорассеяние и концентрацию излучения в тонкопленочных ячейках [11], действуя как микролинзы и микрорезонаторы Ми. Важно отметить и применение таких микролинз в оптогенетике для усиления активации специфических светочувствительных мембранных рецепторов (опсинов) нейронной и клеточной биотканей [12].

Цель настоящей работы — изучение динамики поглощения оптического излучения ближнего ИК-диапазонов в условиях, когда сферическая микрокапсула окружена специально добавленными буферными наночастицами (НЧ) с различными оптическими свойствами. Вспомогательный нанозоль служит

* Юрий Эльмарович Гейнц (ygeints@iao.ru); Екатерина Константиновна Панина (pek@iao.ru).

для локализации оптической энергии вблизи своей поверхности и последующей ее передачи в форме концентрированного фотонного потока, что должно привести к бустерному нагреву целевой микрокапсулы. В качестве такого зольного «буфера» рассмотрен сильно поглощающий металлический (золото) нанозоль, а также непоглощающие наносферы из биосовместимого материала (SiO_2 , CaCO_3 , TiO_2). Оказалось, что мощность поглощения микрокапсулой при добавлении вспомогательных НЧ может увеличиваться в несколько раз и становится тем больше, чем крупнее частицы вспомогательного аэрозоля и выше их коэффициент преломления (для диэлектрика).

Компьютерная модель микрокапсулы в окружении наночастиц

Численное моделирование рассеяния и поглощения оптического излучения проводилось на основе решения системы дифференциальных уравнений Максвелла для электромагнитного поля вблизи микрокапсулы с использованием метода конечных разностей во временной области (Lumerical FDTD [13]). Дискретизация пространства выполнялась штатным сеточным генератором Lumerical при задании адаптивного алгоритма с минимальным шагом сетки в пределах микрочастицы 2 нм, что существенно меньше рассматриваемых в настоящей работе минимальных размеров наночастиц и толщины оболочки микрокапсулы. Временной шаг схемы составлял порядка 0,01 фс.

В качестве модельной рассматривалась двухслойная частица с непоглощающим световое излучение водным ядром, имитирующим полезный груз, и поглощающей свет твердофазной оболочкой (рис. 1). В качестве материала оболочки использовался технический силикон, легированный золотыми наночастицами цилиндрической формы – наностержнями, обеспечивающими оптическое поглощение. Согласно оценкам [13], такая форма частиц наноприближенно обеспечивает повышенное поглощение света оболочкой микрокапсулы в ближней ИК-области спектра (рис. 2). Радиус капсулы $R_c = 0,5$ мкм; толщина

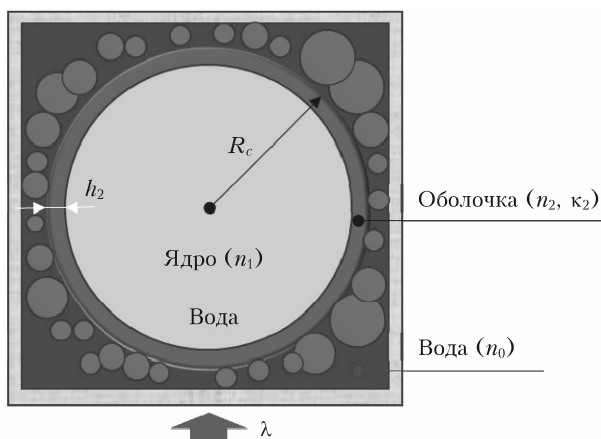


Рис. 1. Модель поглощающей микрокапсулы с водным ядром и нанокомпозитной оболочкой

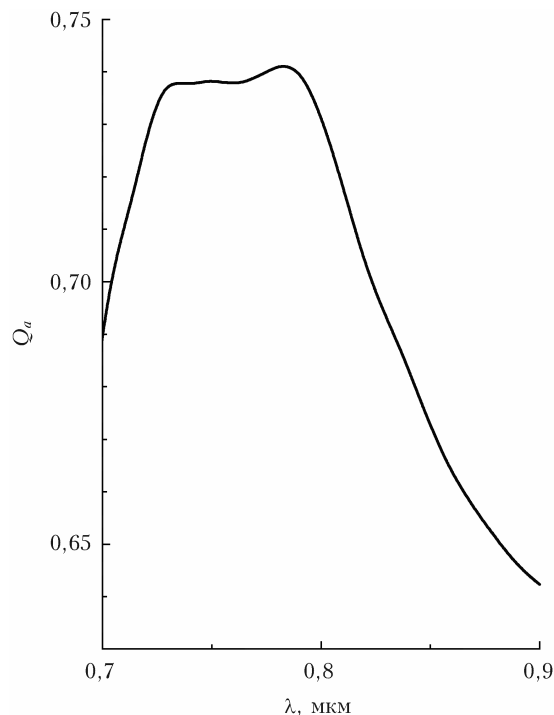


Рис. 2. Спектральный ход нормированного сечения оптического поглощения Q_a микрокапсулы с объемной долей золотых наностержней 10% [13]

оболочки $h_2 \sim 0,08\lambda$, что составляет 64 нм для длины волны излучения $\lambda = 800$ нм. Для упрощения расчетов микроструктурный состав оболочки капсулы не учитывался, а рассматривалась некоторая однородная среда с эффективным комплексным показателем преломления $m_2 = n_2 + ik_2$, вычисленным по модели эффективной среды Бругемана при объемной доле наночастиц в оболочке 10%. Для выбранной длины волны расчет эффективных оптических характеристик оболочки дал значение $m_2 = 3,6 - i \cdot 0,07$ [13]. Ядро микрокапсулы и окружающая среда считались водой с показателем преломления $n_0 = 1,33$.

По результатам расчетов распределения электромагнитного поля $\mathbf{E}(\mathbf{p})$ в каждой точке с радиус-вектором $\mathbf{p}$ вычислялось интегральное поглощение света в объеме микрокапсулы V_c

$$P_a = \frac{\pi c \epsilon_0}{\lambda} \int_{V_c} d\mathbf{r} \epsilon''(\mathbf{p}) |\mathbf{E}(\mathbf{p})|^2 = P_0 \int_{V_c} d\mathbf{r} q_a(\mathbf{p}),$$

где $q_a(\mathbf{p}) = \epsilon''(\mathbf{p}) B(\mathbf{p}) / 2\lambda S$ – приведенная плотность поглощения, $B(\mathbf{p}) = |\mathbf{E}(\mathbf{p})|^2 / E_0^2$ – фактор подъема интенсивности поля, S – площадь миделя капсулы, зависящая от ее ориентации относительно направления падения излучения; P_0 – мощность излучения, падающего на медианное сечение капсулы; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; $\epsilon''(\mathbf{p})$ – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости вещества оболочки частицы; c – скорость света в вакууме.

Для задания ансамбля вспомогательных наноразмерных рассеивателей вокруг микрокапсулы использовался программный алгоритм, позволяющий

генерировать массив координат центров наночастиц, распределенных по случайному (нормальному) закону. Для этого внутри счетного домена выделялся шаровой слой, охватывающий капсулу. Считалось, что массив НЧ целиком находится внутри этого слоя. В результате микрокапсула оказывалась окруженной ансамблем наносфер, случайным образом расположенных непосредственно вблизи ее поверхности.

Характеристики поглощения светового излучения микрокапсулой в окружении диэлектрических наночастиц

Если около капсулы появляется рассеивающая частица, то вблизи нее возникает дополнительная зона повышенной интенсивности поля. Эта зона, в свою очередь, формирует дополнительное «горячее пятно» на поверхности микрокапсулы, где увеличивается поглощения. Очевидно, что если таких буферных наночастиц будет много, то структура поглощения будет достаточно сложной и она в общем случае будет определяться как числом и взаимным расположением НЧ, так и их оптической активностью (показателем преломления).

В качестве ключевых характеристик поглощательной активности микрокапсулы были выбраны максимальная степень подъема интенсивности поля, реализующаяся на поверхности капсулы (пиковая интенсивность) $B_{\max}$, пиковая плотность поглощения $p_{\max}$ и полная поглощенная микрокапсулой мощность оптического излучения P_{tot} . Зависимости указанных параметров от общего числа наночастиц N приведены на рис. 3. Для наглядности параметры $p_{\max}$ и P_{tot} были пронормированы на соответствующие значения, реализующиеся в капсуле без НЧ: $\bar{p}_{\max} = p_{\max}/p_0$ и $\bar{P}_{\text{tot}} = P_{\text{tot}}/P_{a0}$, где $p_0 = 2,55$ фВт/мкм³, $P_{a0} = 0,134$ фВт. В расчетах распределение по размерам задавалось как монодисперсным, так и полидисперсным (по нормальному закону).

На рис. 3, а показана максимальная степень подъема интенсивности поля $B_{\max}$ на поверхности микрокапсулы, которую могут дать наночастицы диоксида титана ($n_2 = 2,5$) при добавлении их в пространство около капсулы. Очевидно, что рост числа НЧ и их размера (r — радиус) выражается в повышении интенсивности оптического поля, фокусируемого НЧ непосредственно на микрокапсулу. При этом чем крупнее НЧ, тем раньше наступает насыщение зависимости $B_{\max}(N)$. Это является следствием того, что быстрее достигается плотная упаковка НЧ и дальнейшее увеличение их числа приводит к частичному «экранированию» микрокапсулы от падающего излучения внешним слоем наноаэрозоля, не прилегающим непосредственно к поверхности капсулы. Повышение оптической интенсивности $B_{\max}$ вызывает соответствующий рост локальной поглощенной мощности в «горячих зонах» микрокапсулы и P_{tot} (рис. 3, б, в).

Зависимость $B_{\max}$ и $\bar{p}_{\max}$ от числа НЧ, формирующих внешнюю оболочку, представлено на рис. 4.

Расчеты проведены для нескольких вариантов распределения частиц по размерам (нормальное распределение). Для мелких частиц ($r = 100$ нм) наблюдается монотонный рост рассматриваемых параметров. Чем крупнее частицы, тем выше подъем интенсивности и мощности на поверхности микрокапсулы.

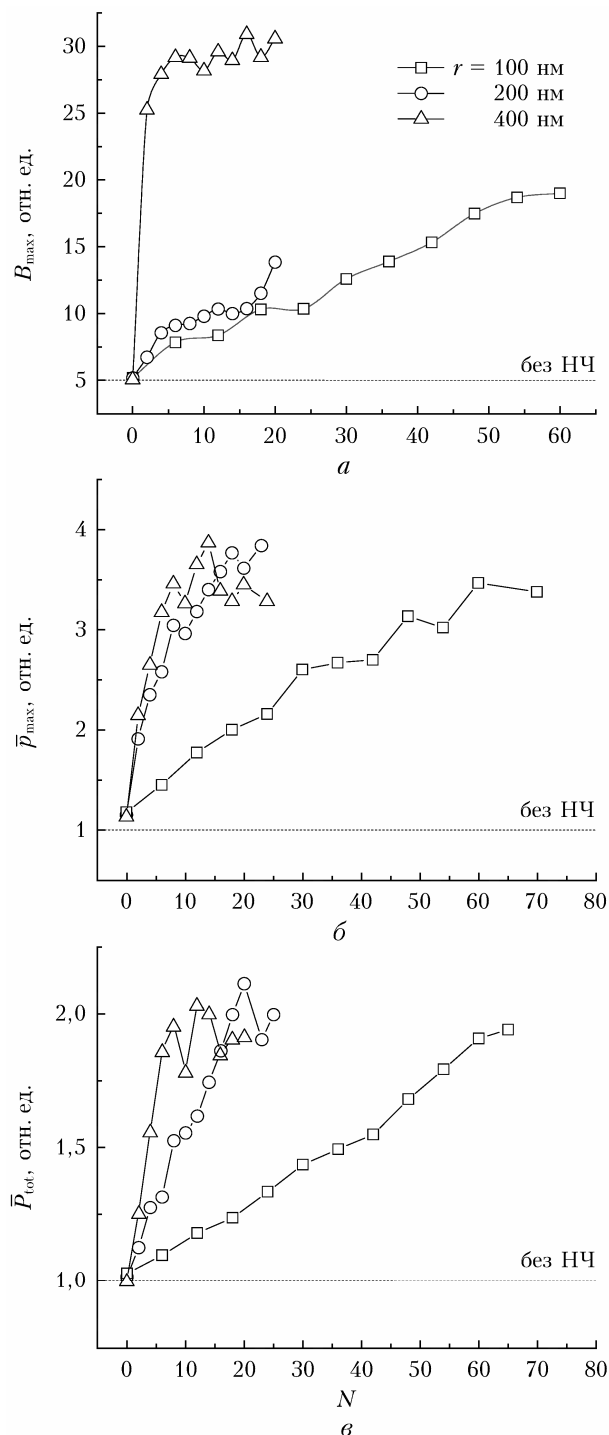


Рис. 3. Характеристики поглощения света микрокапсулой при добавлении различного количества НЧ TiO_2 : пиковая интенсивность (а), нормализованная пиковая плотность мощности поглощения (б), нормированная полная поглощенная мощность (в)

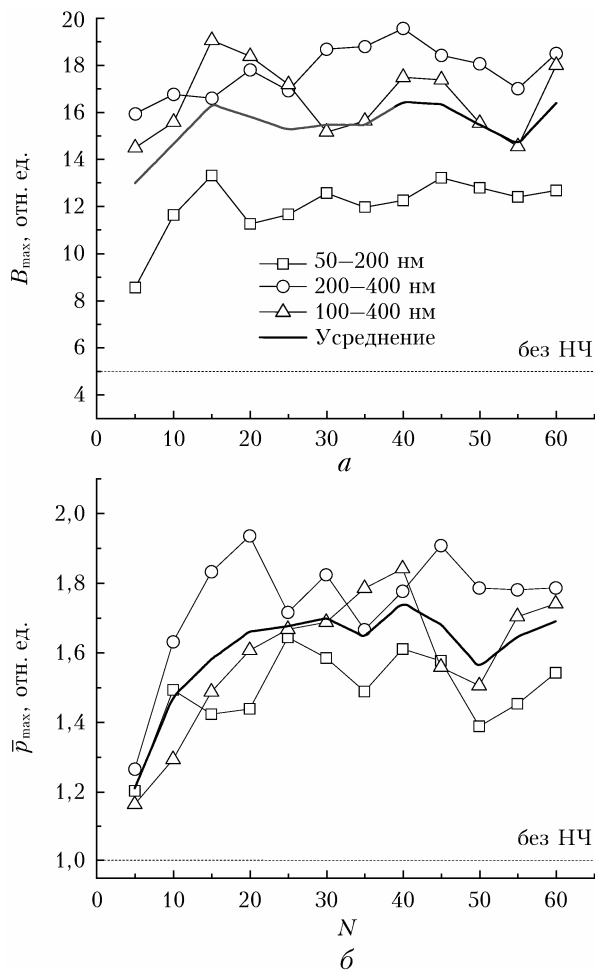


Рис. 4. Характеристики поглощения света микрокапсулой при добавлении полидисперсных НЧ TiO_2 : пиковая интенсивность (а), пиковая мощность поглощения (б)

При $N > 15$ для НЧ с $r = 200$ и 400 нм происходит насыщение исследуемых зависимостей.

Характеристики поглощения светового излучения микрокапсулой в окружении металлических наночастиц

Золотая частица способна многократно увеличить интенсивность поля в двух диаметрально противоположных областях вблизи своей поверхности. Однако протяженность этих областей, как правило, не превышает десятка нанометров, что для достижения эффективного взаимодействия с капсулой требует близкого контакта с ее поверхностью. Вместе с тем малые размеры металлических частиц позволяют увеличить число частиц такого «вспомогательного аэрозоля» и покрыть им достаточно большую поверхность микрокапсулы, что может привести к росту ее эффективного поглощения.

Зависимость поглощенной мощности в оболочке микрокапсулы от количества золотых НЧ различного радиуса (золь монодисперсный) показана на рис. 5. Видно, что вспомогательный золь с более крупными металлическими НЧ приводит к больше-

му поглощению излучения микрокапсулой вследствие большего усиления оптического поля. Так, частицы с $r = 15$ нм практически не изменяют характеристик поглощения капсулы, частицы с $r = 25$ нм уже дают 30% повышение P_a , а еще более крупный золь с $r = 60$ нм может увеличить данное значение почти втрое при максимальной концентрации НЧ (рис. 5, врезка).

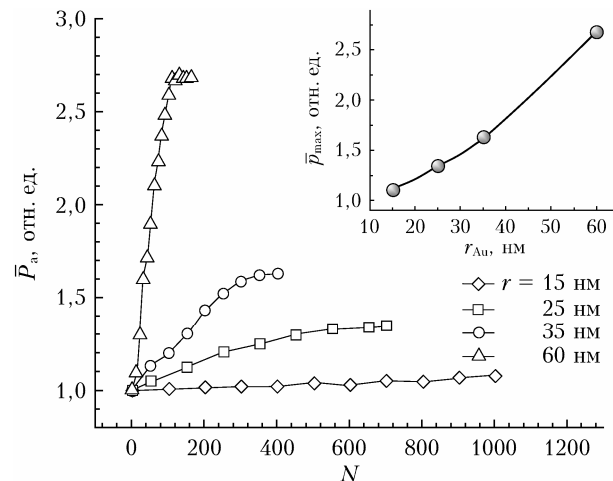


Рис. 5. Полная мощность излучения, поглощенная микрокапсулой в окружении ансамбля золотых НЧ различных размеров. На врезке показаны пиковые значения поглощения света капсулой с добавлением максимально возможного количества золотых НЧ различного радиуса

Интересно, что сам характер повышения $\bar{P}_{\text{tot}}$ с ростом количества вспомогательных НЧ изменяется при увеличении их размера. Самые мелкие из рассмотренных частиц золота приводят к монотонному и почти линейному увеличению поглощения света микрокапсулой. Наличие крупных НЧ в оболочке капсулы приводит к резкому повышению общего поглощения света капсулой, затем рост поглощения прекращается, выходя на уровень насыщения. Это может быть связано с частичным экранированием микрокапсулы большими металлическими НЧ, которые, в отличие от мелких, блокируют падающее излучение и создают тень на оболочке капсулы. Поскольку не все НЧ плотно прилегают к поверхности микрокапсулы (вследствие их случайного расположения), то эффект усиления при поверхности может быть менее выраженным, чем ожидалось.

Заметим, что здесь мы не рассматриваем возбуждение плазменных резонансов оптическим полем в металлических НЧ, поскольку спектральный диапазон проявления поверхностных плазмонов в золотых наносферах находится в видимой области (500–600 нм). Путем изменения формы НЧ (например, использование вместо сфер нанопилоидов [13, 14] или нанозвезд [15]) можно сместить резонансную частоту поверхностного плазмона в ближний ИК-диапазон и осуществить резонансное усиление оптического поля. Однако здесь необходимо учитывать побочный эффект от такого гигантского усиления амплитуды поля, связанный

с неизбежным нагревом НЧ и прилегающих к ней областей среды, что может быть нежелательным в терапевтических целях. С учетом этих соображений использование непоглощающих диэлектрических НЧ для управления поглощением микрокапсулы выглядит более безопасным и перспективным.

Заключение

Рассмотрена задача рассеяния оптического излучения на двуслойной сферической частице микронного размера с поглощающей оболочкой, являющейся аналогом сферического микроконтейнера (микрокапсулы), широко используемого в различных медико-биологических и фармацевтических исследованиях для транспортировки и адресной доставки действующего вещества в целевые области. Поскольку вскрытие микроконтейнера предполагается оптическим излучением, то основной задачей наших исследований было повышение поглощения света оболочкой микрокапсулы за счет концентрации поля в ее окрестности. Для этого было предложено использовать вспомогательный золь из диэлектрических или металлических (золотых) наночастиц, распределенных вблизи микрокапсулы. Природа роста поглощения излучения микрокапсулой здесь связана как с фокусировкой оптического поля прозрачной наночастицей на наномасштабах с формированием фотонной наноструктуры, так и с коллективными колебаниями электронов на поверхности плазмонных наночастиц.

С помощью численного FDTD-моделирования показано, что в обоих случаях заметно повышается поглощение света микрокапсулой, тем больше, чем крупнее наночастицы вспомогательного аэрозоля и выше их коэффициент преломления (для диэлектрика). При этом эффект от присутствия золотых наночастиц может быть сильнее, чем от диэлектрического аэрозоля. Показано, что использование наночастиц золота может при определенных условиях привести к усилению поглощения микрокапсулой до 3 раз.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-21-00018).

Список литературы

1. Donath E., Sukhorukov G.B., Caruso F., Davis S.A., Mohwald H. Novel hollow polymer shells by colloid-templated assemble of polyelectrolytes // *Angew. Chem., Int. Ed.* 1998. V. 37, N 16. P. 2201–2205.
2. Timin A.S., Gould D.J., Sukhorukov G.B. Multi-layer microcapsules: Fresh insights and new application

- // *Expert Opin. Drug Delivery*. 2017. V. 14, N 5. P. 583–587.
3. Koryakina I., Kuznetsova D.S., Zuev D.A., Milichko V.A., Timin A.S., Zyuzin M.V. Optically responsive delivery platforms: From the design considerations to biomedical applications // *Nanophotonics*. 2020. V. 9, N 1. P. 39–74.
4. Ungaro F., d'Angelo I., Miro A., La Rotonda M.I., Quaglia F. Engineered PLGA nano- and micro-carriers for pulmonary delivery: Challenges and promises // *J. Pharm. Pharmacol.* 2012. V. 64, N 9. P. 1217–1235.
5. Timin A.S., Gao H., Voronin D.V., Gorin D.A., Sukhorukov G.B. Inorganic/organic multilayer capsule composition for improved functionality and external triggering // *Adv. Mater. Interfaces*. 2014. V. 4. P. 1600338.
6. Mordovina E.A., Sindeeva O.A., Abramova A.M., Tsyupka D.V., Atkin V.S., Bratashov D.N., Goryacheva I.Yu., Sukhorukov G.B. Controlled release of α -amylase from microchamber arrays containing carbon nanoparticle aggregates // *Mendelev Commun.* 2021. V. 31, N 6. P. 869–871.
7. Wu Y., Zhou L., Du X., Yang Y. Optical and thermal radiative properties of plasmonic nanofluids containing core-shell composite nanoparticles for efficient photothermal conversion // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2015. V. 82. P. 545–554.
8. Duan H., Tang L., Zheng Y. Optical properties of hybrid plasmonic nanofluid based on core/shell nanoparticles // *Phys. E*. 2017. V. 91. P. 88–92.
9. Tabrizi A.A., Pahlavan A. Efficiency improvement of a silicon-based thin-film solar cell using plasmonic silver nanoparticles and an antireflective layer // *Opt. Commun.* 2020. V. 454. 124437.
10. Zhu J., Jin G. Performance enhancement of solar cells based on high photoelectric conversion efficiency of h-BN and metal nanoparticles // *Opt. Express*. 2022. V. 30. P. 13469–13480.
11. Shokeen P., Jain A., Kapoor A. Silicon nanospheres for directional scattering in thin-film solar cells // *Nanophotonics*. 2016. V. 10, N 3. P. 036013.
12. Guo J., Wu Y., Gong Z., Chen X., Cao F., Kala S., Qiu Z., Zhao X., Chen J., He D., Chen T., Zeng R., Zhu J., Wong K.F., Murugappan S., Zhu T., Xian Q., Hou X., Ruan Y.C., Li B., Li Y.C., Zhang Y., Sun L. Photonic nanojet-mediated optogenetics // *Adv. Sci.* 2022. V. 9, N 12. P. 2104140.
13. Geints Y.E., Panina E.K., Zemlyanov A.A. Shape-mediated light absorption by spherical microcapsule with gold-nanoparticles-dope // *J. Quantum. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2019. V. 236. P. 106595.
14. Bibikova O., Singh P., Popov A., Akchurin G., Skaptsov A., Skovorodkin I., Khanadeev V., Mikhalevich D., Kinnunen M., Bogatyrev V., Khlebtsov N., Vainio S.J., Meglinski I., Tuchin V. Shape-dependent interaction of gold nanoparticles with cultured cells at laser exposure // *Laser Phys. Lett.* 2017. V. 14, N 14. P. 055901.
15. Nehl C.L., Hafner J.H. Shape-dependent plasmon resonances of gold nanoparticles // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. P. 2415–2419.

Yu.E. Geints, E.K. Panina. Optical absorption manipulation of spherical microcapsules mediated by buffer nanoparticles.

Using numerical finite-difference time-domain (FDTD) calculations, we simulate and examine the absorption dynamics of the near-infrared optical radiation in a spherical microcapsule surrounded by solid nanoparticles of different optical properties (metal, biocompatible dielectric). A model microcapsule resembles a microcontainer used in modern bio- and medical technologies for targeted delivery of therapeutic nanodoses of drugs to the desired region of the biological tissues. We show that due to light scattering on nanoparticles, the optical field superlocalization in the "hot regions" on the microcapsule surface take place. The three-fold light absorption enhancement can be achieved due to the addition of buffer nanoparticles.