

Влияние размера сферических микрокапсул на пространственное распределение поглощенной энергии лазерного излучения

Ю.Э. Гейнц, А.А. Землянов, Е.К. Панина*

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

Поступила в редакцию 18.02.2016 г.

Рассмотрены особенности формирования оптических полей в композитных сферических микрокапсулах различного радиуса, состоящих из полимерной поглощающей оболочки и непоглощающего жидкого ядра. С помощью численного моделирования показано, что изменение толщины оболочки, наращенной на ядро фиксированного радиуса, и величины коэффициента ее собственного поглощения излучения меняет характер пространственного распределения и амплитудные характеристики поглощенной мощности. Варьирование данных параметров позволяет менять положение и пиковые значения областей эффективного объемного поглощения частиц, а следовательно, создает благоприятные условия для вскрытия их оболочек в нужных пространственных зонах. Это важно для решения практических задач, связанных с проблемой высвобождения содержимого микрокапсул.

Ключевые слова: микрокапсула, метод численной электродинамики; microcapsule, method of computational electrodynamics.

Введение

Одним из важных направлений развития современных химических, биологических и медицинских технологий является разработка и создание на базе композитных микрочастиц микрообъектов, выполняющих роль миниатюрных портативных систем для капсулирования различных веществ. Основные задачи таких нано- и микрокапсул – доставка контейнера в определенное место и защита его содержимого от воздействия окружающей среды до необходимого момента времени.

Проблемой адресной доставки биологически активных компонентов к клеткам и биотканям занимаются научные группы по всему миру [1–3]. Многочисленные исследования показали, что использование сферических микрокапсул в качестве транспортных контейнеров весьма перспективно. Их свойства зависят от толщины и оптических свойств оболочки, а функциональность определяется назначением помещенного в нее вещества. Именно эти структурные особенности микрокапсул обуславливают широкие возможности для их практического применения в медицине, поскольку обеспечивают высокую стерильность, минимальное повреждение окружающих тканей, а также, при необ-

ходимости, эффективную деструкцию биоткани. Кроме того, микрокапсулы могут обеспечить замедленный выход их содержимого, уменьшая побочные эффекты от лекарства, связанные с его высокой концентрацией в организме.

Таким образом, важно не только создавать миниатюрные капсулы с заданными свойствами, но и научиться дистанционно управлять их транспортировкой и вскрытием оболочки, например посредством электромагнитного излучения. Решение данных задач позволит существенным образом расширить возможности использования композитных сферических частиц в медицине, нано- и микроэлектронике, химической промышленности.

Следует заметить, что ранее исследования по изучению возможности вскрытия микрокапсул уже проводились. Так, в [4] представлены результаты экспериментальных исследований воздействия микроволнового излучения на полимерные микрокапсулы. На основе анализа результатов сканирующей электронной микроскопии капсул установлено, что характер воздействия на них излучения зависит от состава микрокапсулы, частоты и мощности падающего излучения. В [5, 6] показано, что одним из способов разрушения полиэлектrolитных оболочек может служить дистанционное воздействие лазерного излучения на капсулы, модифицированные наночастицами металлов. Однако результаты данных исследований не дают возможности спрогнозировать, как будет протекать процесс вскрытия микрокапсул при изменении их размеров, поглощательной

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

способности или длины волны падающего излучения. Необходимы дополнительные теоретические исследования, позволяющие выявить особенности перераспределения оптического поля микрокапсулы при вариации ее параметров.

В данной статье представлены результаты теоретических исследований распределения оптических полей внутри композитных сферических частиц различного размера, состоящих из жидкого ядра и полимерной поглощающей оболочки, что представляет собой аналог микрокапсул, используемых в медицине. С помощью широко используемого метода численной электродинамики (FDTD) проводится моделирование пространственной структуры поглощенной мощности световой волны в двуслойных сферических частицах при варьировании размера капсулы, а также толщины и оптических свойств ее оболочки. Показано, что изменение толщины оболочки и коэффициента ее поглощения приводит к модификации структуры внутреннего оптического поля микрокапсулы, в частности меняются положение и протяженность областей максимальных значений поглощенной мощности. Это расширяет возможности выбора оптимальных условий для перфорации оболочек микрокапсул при реализации конкретных практических задач.

Методика и результаты теоретического моделирования

При проведении модельных расчетов мы использовали метод численного решения задач электродинамики, известный среди специалистов как FDTD-метод (fine-different time domain method). В его основе лежит подход, основанный на наложении разностных вычислительных схем на систему вихревых дифференциальных уравнений в частных производных первого порядка, к которым и относятся уравнения Максвелла [7, 8]. Базовым элементом этих схем является «ячейка Йи» (Yee-cell), в которой проекции векторов электромагнитного поля на декартовы оси специальным образом разнесены в пространстве. Все компоненты векторов поля связаны друг с другом уравнениями Максвелла, и, кроме того, поля **E** и **H** вычисляются со сдвигом во времени на половину временного шага. Реализация такой ступенчатой сетки позволяет при решении уравнений Максвелла достичь второго порядка точности по пространству и по времени.

Модельная задача поставлена следующим образом: в прямоугольной области счетного пространства с линейными размерами $4 \times 4 \times 4$ мкм³ находится композитная сфера, состоящая из диэлектрического жидкого ядра радиусом R_c и оптически более плотной поглощающей оболочки толщиной d_s . Считаем, что среда, окружающая двуслойную частицу, а также ее ядро – вода с показателем преломления $n_0 = n_c = 1,33$. Реальная часть комплексного показателя преломления оболочки $m_s = n_s - ik_s$ равнялась $n_s = 1,5$. Выбор данной величины обусловлен типичными значениями

показателя преломления полимеров микрокапсул ($n_s = 1,48 \div 1,52$ [9]). Показатель поглощения оболочки частицы k_s при расчетах варьировался в диапазоне от 0,001 до 1, что на практике осуществляется добавлением в плотную полимерную оболочку наночастиц вещества. Использование в качестве поглощающего оптическое излучение компонента частиц различных металлов (золото, алюминий, серебро и т.д.) позволяет смещать максимум поглощения полимерного композита оболочки микрокапсулы в различные спектральные области вследствие аналогичного сдвига плазмонного резонанса [10]. Это дает возможность выборочно производить вскрытие микрокапсул путем присадки в оболочку различных металлов и варьирования длины волны облучения.

Алгоритм вычисления полей производится рекурсивно, т.е. значения сеточных функций на текущем временном слое вычисляются с помощью уже рассчитанных величин на предыдущем слое. На нижней грани счетного объема задавалась плоская линейно поляризованная волна с длиной волны λ (круговой частотой ω) и амплитудой $E_0 = 1$ В/м, которая затем дифрагировала на частице. После временного усреднения оптических полей, рассчитанных в рамках алгоритма FDTD, за период порядка 1 пс, вычислялось пространственное распределение поглощенной мощности по следующей формуле:

$$P_{ab} = \frac{\epsilon_0}{2} \epsilon'' \omega |\mathbf{E}|^2,$$

где ϵ'' – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости среды; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; $\omega = 2\pi c/\lambda$ (c – скорость света в вакууме).

В дальнейшем для удобства восприятия результатов будем анализировать не саму величину поглощенной мощности, а эффективный объемный коэффициент поглощения всей частицы α_{ab} , который определяется путем нормировки P_{ab} к интенсивности падающей оптической волны $I_0 = \frac{cn_0}{2} \epsilon_0 |E_0|^2$:

$$\alpha_{ab}(\mathbf{r}) = \frac{P_{ab}}{I_0} = \frac{2\pi\epsilon''}{\lambda n_0} B(\mathbf{r})$$

($B = |\mathbf{E}|^2/E_0^2$ – фактор неоднородности распределения оптического поля). Очевидно, что чем больше величина α_{ab} , тем сильнее происходит поглощение излучения в данной точке пространства.

Все счетное пространство для предотвращения отражения от границ заключается в матрицу, содержащую набор идеально согласованных слоев (PML – Perfectly Matched Layer), которые обладают низким коэффициентом отражения даже при острых углах падения волн, хотя и значительно повышают требования к вычислительным ресурсам. На внешних границах расчетного домена располагается абсолютно поглощающий слой ABC (рис. 1).

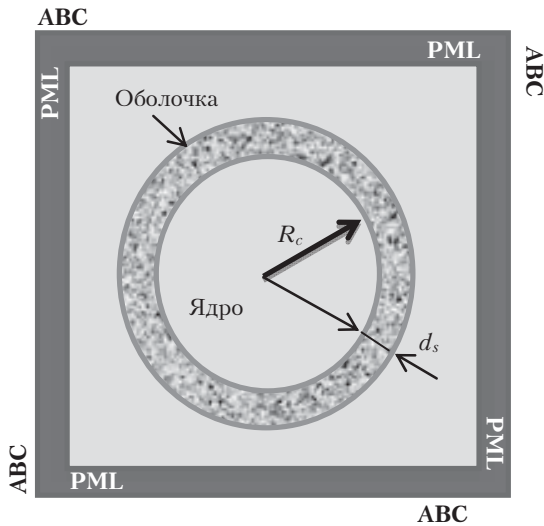


Рис. 1. Конфигурация счетной области в FDTD: ABC – слой с абсолютным поглощением; PML – идеально согласованные слои

Все численные расчеты, результаты которых представлены ниже, проведены с помощью созданного авторами программного пакета, ядром которого является программный модуль 3D FDTD-X2 с открытым кодом, написанным на языке C++ [11] и модифицированным под конкретные счетные конфигурации.

На рис. 2 представлены тоновые изображения, иллюстрирующие распределение коэффициента α_{ab} по продольному экваториальному сечению сферической капсулы при изменении размера ее ядра и варьировании толщины оболочки. При расчетах толщина оболочки d_s составляла 0,1 и 0,3 мкм. Цифры, указанные в углу каждого двумерного распределения, соответствуют максимальному значению α_{ab} (в обратных микрометрах), достигаемому в пределах показанного сечения. Длина волны падающего излучения $\lambda = 0,532$ мкм.

Из рис. 2 отчетливо видно, что увеличение толщины оболочки d_s , наращенной на ядро фиксированного радиуса R_c , видоизменяет структуру

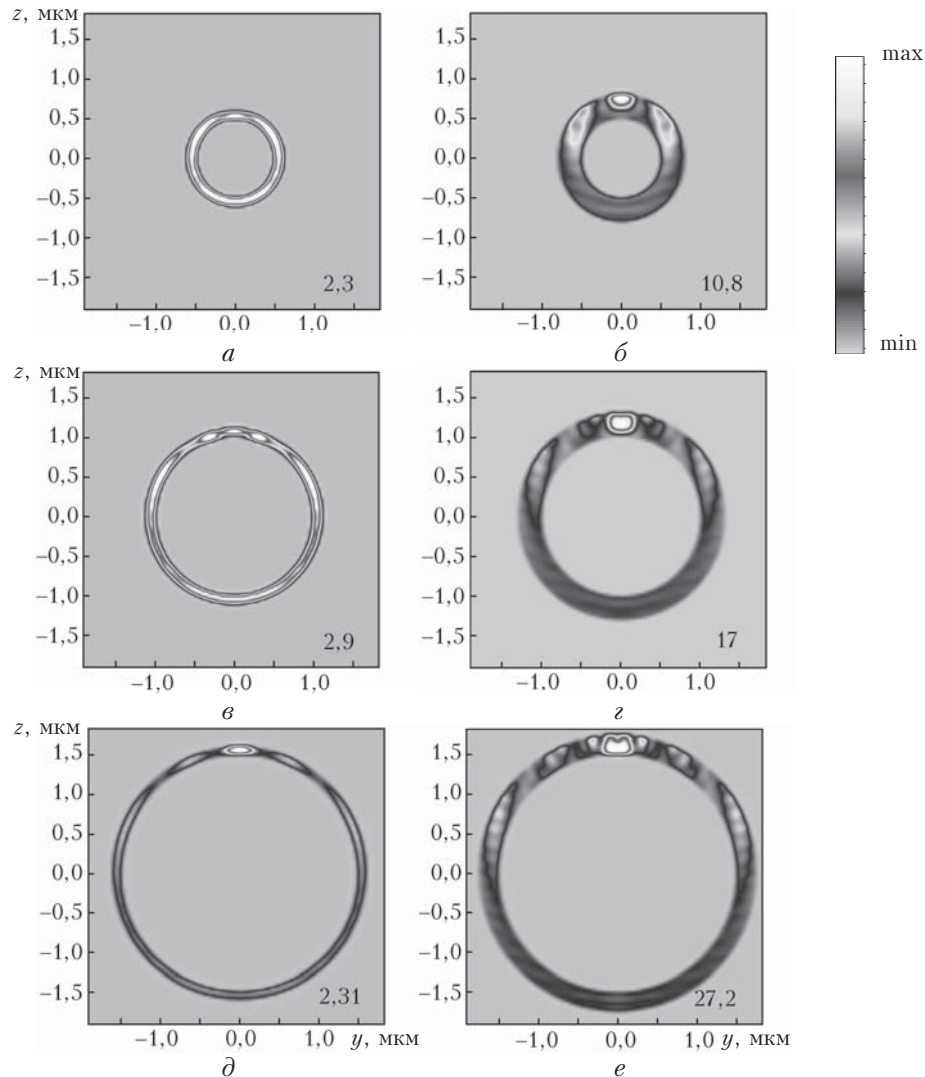


Рис. 2. Профиль эффективного коэффициента объемного поглощения α_{ab} (мкм⁻¹) внутри композитных двуслойных частиц с радиусом ядра $R_c = 0,5$ (а, б); 1 (в, г); 1,5 мкм (д, е). Толщина оболочки $d_s = 0,1$ (а, в, д) и 0,3 мкм (б, г, е) соответственно. Показатель поглощения оболочки $\kappa_s = 0,001$. Излучение падает снизу

оптического поля микрокапсулы. Так, для капсул с тонкими слабопоглощающими стенками (рис. 2, а, в) размер зоны поглощения внутри оболочки микрокапсулы захватывает практически весь ее объем, хотя максимальные значения эффективного объемного коэффициента поглощения α_{ab} при этом невысоки. Наличие у частицы более толстой оболочки приводит к формированию в теневой полусфере одного ярко выраженного пика поглощения α_{ab} (рис. 2, б, г).

В случае более крупных частиц (рис. 2, д, е) увеличение d_s не приводит к существенным изменениям пространственного положения максимума поглощения, но кратно увеличивает α_{ab} . Здесь отчетливо видна высоко локализованная точечная зона максимальных значений диссипации энергии, расположенная всегда вблизи теневой поверхности капсулы, малый размер которой может препятствовать разрушению всей оболочки микрочастицы в целом.

Радиальное распределение поглощенной мощности излучения вдоль главного сечения двуслойных микрочастиц, соответствующее тоновым изображениям на рис. 2, в, г, представлено на рис. 3. Радиус ядра композитной частицы R_c оставался фиксированным (1 мкм), но менялась толщина ее оболочки: $d_s = 0,1$ и $0,3$ мкм. Показатель поглощения оболочки, как и ранее, соответствовал $\kappa_s = 0,001$.

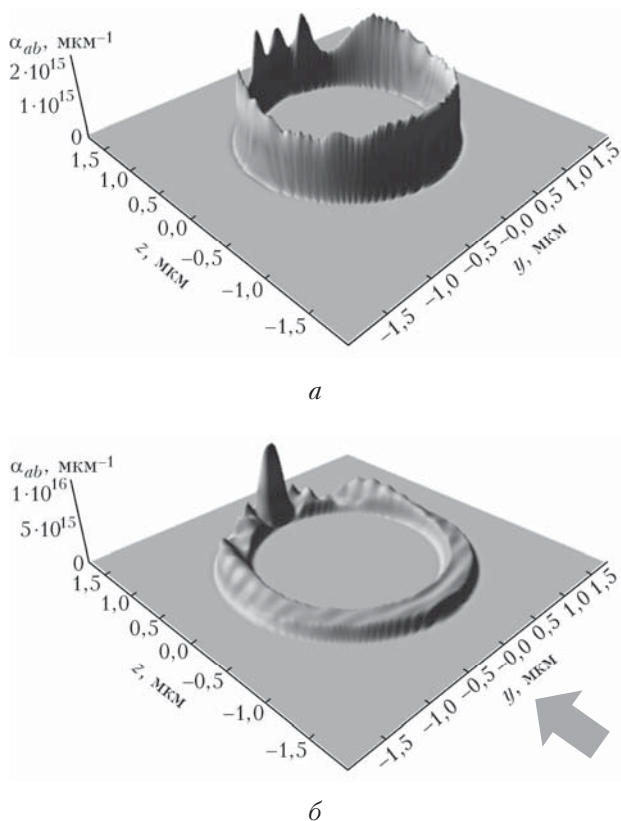


Рис. 3. Пространственное распределение поглощенной мощности внутри композитной частицы с радиусом ядра $R_c = 1$ мкм и толщиной оболочки $d_s = 0,1$ (а) и $0,3$ мкм (б). Показатель поглощения оболочки $\kappa_s = 0,001$. Стрелкой показано направление падения излучения

Видно, как меняется характер распределения поля с увеличением d_s . Если для тонкостенной микрокапсулы ($d_s = 0,1$ мкм) область максимальных значений α_{ab} локализуется в тонком приповерхностном слое (рис. 3, а), что может являться принципиальным моментом с точки зрения разрушения ее оболочки, то при $d_s = 0,3$ мкм отчетливо виден ярко выраженный пик у теневой поверхности микрочастицы (рис. 3, б). И хотя размер зоны максимальных значений α_{ab} в данном случае невелик относительно всего объема оболочки, значения эффективного объемного коэффициента поглощения α_{ab} в максимуме на порядок выше, чем на рис. 3, а.

Изменение профиля распределения оптических полей в оболочках сферических микрокапсул возможно также путем изменения коэффициента их поглощения. На рис. 4 представлены двумерные распределения поглощенной мощности внутри оболочечных сферических частиц с параметрами ядра и оболочки, соответствующими рис. 2, а–е, но иным показателем поглощения оболочки ($\kappa_s = 0,1$). Сравнение рис. 2, а–е и 4, а–е наглядно демонстрирует их различие, которое наиболее заметно для толстостенных микрокапсул.

Наличие поглощения в материале оболочки частицы прежде всего отрицательно сказывается на интенсивности преломленных и отраженных волн, формирующих задний (теневой) фокус. В этом случае возрастает относительная доля «прямого» излучения, прошедшего частицу вдоль ее диаметра под малыми углами к оптической оси и имеющего наименьший оптический путь внутри сферы. Чем толще оболочка микрокапсулы, тем больше ослабляются световые лучи, преломленные на ней под углом. Это понижает линзовый эффект сферической частицы и приводит к уменьшению интенсивности внутреннего поля, придавая серповидный профиль распределению коэффициента поглощения (см. рис. 4, б, г, е).

Закключение

Рассмотрены особенности формирования оптического поля в композитных двуслойных сферических частицах (микрокапсулах) с различными радиусом ядра и толщиной наращенной на него оболочки при освещении их оптическим излучением с $\lambda = 0,532$ мкм.

Численное моделирование, проведенное методом вычислительной электродинамики, наглядно продемонстрировало, что изменение пространственного распределения и амплитудных характеристик поглощенной мощности внутри оболочки микрокапсулы возможно путем варьирования размера частицы, толщины ее оболочки и величины коэффициента ее собственного поглощения излучения. Показано, что изменение толщины слабопоглощающей оболочки при фиксированном радиусе диэлектрического ядра приводит к перераспределению поглощенной мощности внутри микрокапсулы, причем толстостенные капсулы поглощают излучение преимущественно своей теневой полусферой.

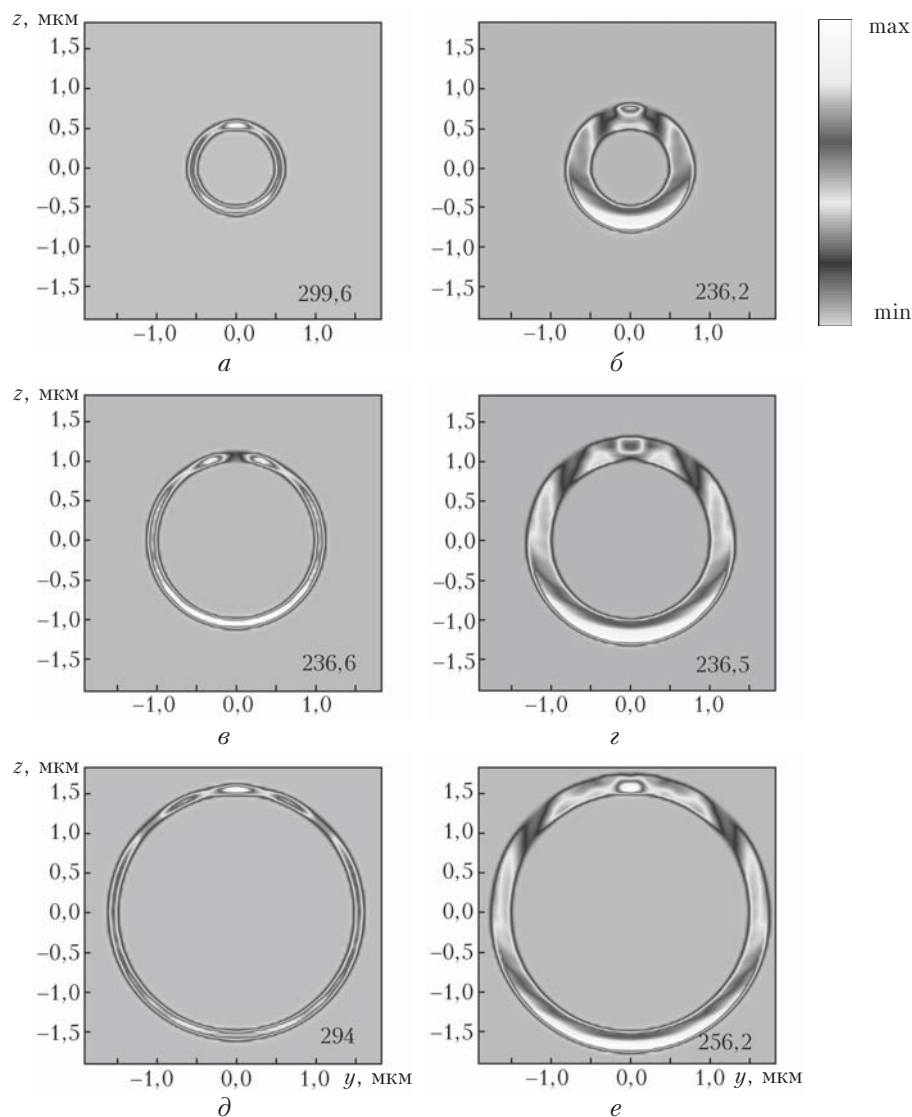


Рис. 4. Профиль эффективного коэффициента объемного поглощения α_{ab} (мкм^{-1}) внутри композитных двуслойных частиц с радиусом ядра $R_c = 0,5$ (а, б); 1 (в, з); 1,5 мкм (д, е). Толщина оболочки $d_s = 0,1$ (а, в, д) и 0,3 мкм (б, з, е) соответственно. Показатель поглощения оболочки $\kappa_s = 0,1$. Излучение падает снизу

Увеличение поглощения в оболочках микрокапсул смещает область эффективного объемного поглощения частицы в освещенную полусферу, увеличивает ее протяженность и на несколько порядков повышает ее пиковые значения

Это позволяет контролируемо создавать оптимальные условия для вскрытия оболочек в нужных пространственных зонах для освобождения содержимого микрокапсул.

1. Koker S. De, Lambrecht B.N., Willart M.A., Kooyk Y. Van, Grooten J., Vervaeet C., Remon J.P., De Geest B.G. Designing polymeric particles for antigen delivery // Chem. Soc. Rev. 2011. Iss. 40. P. 320–329.
2. Cock L.J., Koker S. De Geest B.G., Grooten J., Vervaeet C., Remon J.P., Sukhorukov G.B., Antipina M.N. Polymeric multilayer capsules in drug delivery // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49, iss. 39. P. 6954–6973.

3. Бородина Т.Н., Руми Л.Д., Кунижев С.М., Сухоруков Г.Б., Ворождов Г., Фельдман Б.М., Марквичева Е.А. Полиэлектrolитные микрокапсулы как системы доставки биологически активных веществ // Биомед. хим. 2007. Т. 53, № 5. С. 557–565.
4. Горин Д.А., Шукин Д.Г., Михайлов А.И., Кёлер К., Сергеев С.А., Портнов С.А., Таранов И.В., Кислов В.В., Сухоруков Г.Б. Влияние микроволнового излучения на полимерные микрокапсулы с неорганическими наночастицами // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32, вып. 4. С. 45–50.
5. Букреева Т.В., Парахонский Б.В., Скירתач А.Г., Суша А.С., Сухоруков Г.Б. Получение полиэлектролитных микрокапсул с наночастицами серебра и золота в оболочке и дистанционное разрушение таких капсул воздействием лазерного излучения // Кристаллография. 2006. Т. 51, № 5. С. 183–189.
6. Skirtach A.G., Dejumat C., Braum D., Susha A.S., Rogach A.L., Parak W.J., Mõhwald H., Sukhorukov G.B. The role of metal nanoparticles in remote release of encapsulated materials // Nano Lett. 2005. V. 5, iss. 7. P. 1371–1377.

7. *Yee K.S.* Numerical solution of initial boundary value problems involving Maxwell's equations in isotropic media // *IEEE Trans. Antennas Propag.* 1966. AP-14. P. 302–307.
8. *Taflove A., Hagness S.* Computational electrodynamics: The finite-difference time-domain method. Boston: Artech House Pub., 2000. 852 p.
9. *Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.* Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.
10. *Гейнц Ю.Э., Землянов А.А., Панина Е.К.* Нанофотоника изолированных сферических частиц // *Изв. вузов. Физ.* 2010. Т. 50, № 4. С. 76–85.
11. *URL:* <http://www.its.caltech.edu/~seheon/FDTD.html>

Yu.E. Geints, A.A. Zemlyanov, E.K. Panina. **The influence of spherical microcapsules on spatial distribution of absorbed laser radiation power.**

Particular properties of formation of the optical field in the composite spherical microcapsules of different size consisting of a polymer absorbing shell and a non-absorbing liquid core are presented. The numerical simulation shows that changes in the thickness of the shell, grown on the core fixed radius, and the coefficient of its own radiation absorption determine the nature of spatial distribution and amplitude characteristics of the absorbed power. Variations in these parameters allow changing position and peak values of the areas of the effective absorption volume of the particle and, consequently, create conditions favourable for opening the shells in the appropriate spatial areas. This is important for the solution of practical tasks associated with the problem of release of the contents of the microcapsules.