

УДК 538.9, 537.86

Комісаров Р.В.¹, Рева В.І.², Коротун А.В.^{3,4}

¹ студ. гр. БК-313м НУ «Запорізька політехніка»

² доц. НУ «Запорізька політехніка»

³ проф. НУ «Запорізька політехніка»

⁴ с.н.с. ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України

ТЕРМООПТИЧНІ ЯВИЩА В МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНКАХ РІЗНОЇ ФОРМИ

Онкологічні захворювання є другою причиною смертності в світі після серцево-судинних хвороб. Клінічними дослідженнями було встановлено, що ефективність традиційних терапевтичних методів (хіміо- та променевої терапії) лікування ряду злоякісних новоутворень є недостатньою з низки причин. Тому плазмонна фототермічна терапія з використанням локальної гіпертермії (перегріву), викликаній збудженням плазмонного резонансу на поверхні металевих наночастинок може бути перспективним методом лікування вказаних злоякісних пухлин [1]. Фізичною причиною виникнення перегріву є те, що при поглинанні світла електромагнітна енергія дуже швидко перетворюється на теплову. Відмітимо, що процеси нагріву сферичних наночастинок різної морфології досліджено в роботі [2]. Проте, дослідження процесів перегріву наночастинок іншої геометрії (зокрема, нанорозмірних циліндрів і дисків) практично не проводилися, а тому є вельми актуальними.

Вважатимемо, що металева наночастинка (куля, циліндр або диск) знаходиться в середовищі з діелектричною проникністю ϵ_m . При збудженні поверхневих плазмонних резонансів відбувається перегрів наночастинок, величина якого визначається співвідношенням

$$\Delta T = \frac{C_{abs} I_0}{4\pi k \beta R_{eq}}, \quad (1)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого на наночастинку світла;

k – коефіцієнт теплопровідності оточуючого середовища;

C_{abs} – переріз поглинання;

β і R_{eq} – параметр форми та еквівалентний радіус наночастинки.

Зрозуміло, що для сферичної наночастинки

$$\beta = 1, \quad R_{\text{eq}} = R, \quad (2)$$

тоді як для наноциліндра та нанодиска еквівалентний радіус знаходиться з умови рівності об'ємів кулі та циліндра / диска

$$V_{\text{sph}} = V_{\text{cyl}}, \quad V_{\text{sph}} = V_{\text{disk}}, \quad (3)$$

де

$$V_{\text{sph}} = \frac{4}{3}\pi R^3, \quad V_{\text{cyl}} = \frac{\pi}{4}d^2l, \quad V_{\text{disk}} = \frac{\pi}{4}d^2h,$$

l – довжина циліндра;

h – висота диска;

d – діаметр циліндра / диска.

Отже, вирази для еквівалентних радіусів циліндра / диска мають, відповідно, вигляд:

$$R_{\text{eq}}^{\text{cyl}} = \frac{1}{2}\sqrt[3]{\frac{3}{2}d^2l}, \quad R_{\text{eq}}^{\text{disk}} = \frac{1}{2}\sqrt[3]{\frac{3}{2}d^2h}. \quad (4)$$

В свою чергу, співвідношення для параметру форми циліндра / диска

$$\beta_{\text{cyl}} = 1 + 0,96587 \ln^2\left(\frac{l}{d}\right), \quad (5)$$

$$\beta_{\text{disk}} = \exp\left\{0,040 - 0,0124 \ln\left(\frac{h}{d}\right) + 0,0677 \ln^2\left(\frac{h}{d}\right) - 0,00457 \ln^3\left(\frac{h}{d}\right)\right\}. \quad (6)$$

Переріз поглинання наночастинки визначається виразом

$$C_{\text{abs}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_m} \left(\frac{2}{3} \text{Im} \alpha_{\perp} + \frac{1}{3} \text{Im} \alpha_{\parallel} \right), \quad (7)$$

де діагональні компоненти тензора поляризованості

$$\alpha_{\perp(\parallel)}(\omega) = V \frac{\epsilon_{\perp(\parallel)}(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_m + \frac{2}{3} \epsilon_{\perp(\parallel)}(\omega) - \epsilon_m}, \quad (8)$$

а діагональні компоненти діелектричного тензора матеріалу наночастинки в моделі Друде мають вигляд:

$$\epsilon_{\perp(\parallel)}(\omega) = \infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)})}. \quad (9)$$

У формулах (8) і (9):

V – об’єм наночастинки;

$\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}$ – деполяризуючі фактори;

∞ – внесок міжзонних переходів у діелектричну функцію;

ω_p – плазмова частота, а ефективна швидкість релаксації

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s^{\perp(\parallel)} + \gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)}, \quad (10)$$

де швидкість об’ємної релаксації $\gamma_{\text{bulk}} = \text{const}$ для кожного металу;

$\gamma_s^{\perp(\parallel)}$ і $\gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)}$ – швидкості поверхневої релаксації та радіаційного загасання.

Відзначимо, що у випадку сферичних наночастинок $\mathcal{L}_{\perp(\parallel)} = 1/3$, $\alpha_{\perp} = \alpha_{\parallel} = \alpha$, $\gamma_s^{\perp} = \gamma_s^{\parallel} = \gamma_s$, $\gamma_{\text{rad}}^{\perp} = \gamma_{\text{rad}}^{\parallel} = \gamma_{\text{rad}}$, в той час як у випадку циліндра / диска величини $\gamma_s^{\perp(\parallel)}$, $\gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)}$ і $\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}$ визначаються за допомогою підходу еквівалентного витягнутого / сплюсненого сфероїда, відповідно [3,4] (див. табл. 1).

Таблиця 1 – Швидкості релаксації, розмірно-залежні функції та фактори деполяризації циліндрів і дисків

Величина	Форма	
	Циліндр	Диск
$\gamma_s^{\perp}$	$\gamma_s^{\perp} = \frac{9}{16} \frac{\mathcal{L}_{\perp}}{m_{\perp} + \frac{1}{2}(1 - m_{\perp})} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{\ell_{\perp}} \mathcal{J}_{\perp}^{\perp}(\text{eff})$	
$\gamma_s^{\parallel}$	$\gamma_s^{\parallel} = \frac{9}{32} \frac{\mathcal{L}_{\parallel}}{m_{\parallel} + \frac{1}{2}(1 - m_{\parallel})} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{\ell_{\parallel}} \mathcal{J}_{\parallel}^{\parallel}(\text{eff})$	
$\gamma_{\text{rad}}^{\perp}$	$\gamma_{\text{rad}}^{\perp} = \frac{9V}{256\pi} \frac{\mathcal{L}_{\perp}}{\sqrt{m_{\perp} \left[\infty + \left(\frac{1}{\mathcal{L}_{\perp}} - 1 \right) m_{\perp} \right]}} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{\ell_{\perp}} \mathcal{J}_{\perp}^{\perp}(\text{eff})$	

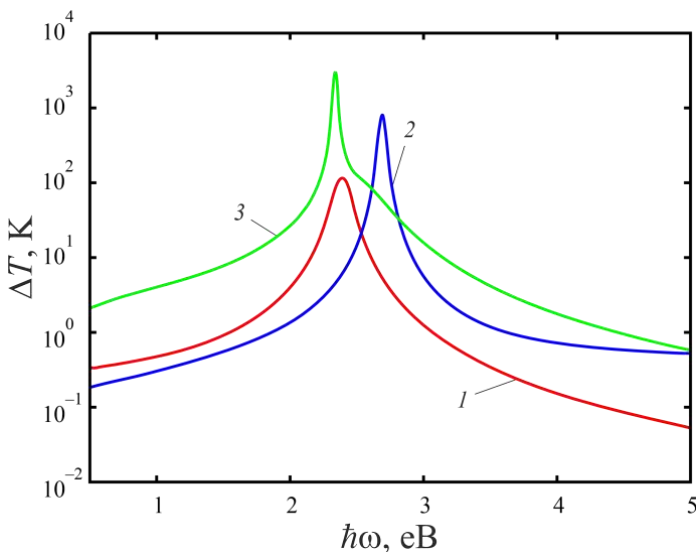
$\gamma_{\text{rad}}^{\parallel}$	$\gamma_{\text{rad}}^{\parallel} = \frac{9V}{128\pi} \frac{\mathcal{L}_{\parallel}}{\sqrt{m \left[\infty + \left(\frac{1}{\mathcal{L}_{\parallel}} - 1 \right) m \right]}} \left(\frac{\omega_p}{c} \right)^3 \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \frac{v_F}{\ell_{\parallel}} \mathcal{J}_{\parallel}^{\text{eff}} \left(\text{eff} \right)$	
$\mathcal{J}_{\perp}^{\text{eff}} \left(\text{eff} \right)$	$\mathcal{J}_{\perp}^{\text{eff}} \left(\text{eff} \right) = \left(1 - \frac{2}{\text{eff}} \right)^{\frac{3}{2}} \times$ $\times \left\{ 2 \left(\frac{3}{4} - \frac{2}{\text{eff}} \right) \left(\frac{\pi}{2} - \arcsin \text{eff} \right) + \right.$ $\left. + \text{eff} \left(\frac{3}{2} - \frac{2}{\text{eff}} \right) \sqrt{1 - \frac{2}{\text{eff}}} \right\}$	$\mathcal{J}_{\perp}^{\text{eff}} \left(\text{eff} \right) = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{\text{eff}} - 1 \right)^{-\frac{3}{2}} \times$ $\times \left\{ \text{eff} \left(2 \frac{2}{\text{eff}} - 3 \right) \sqrt{\frac{2}{\text{eff}} - 1} + \right.$ $\left. + \left(4 \frac{2}{\text{eff}} - 3 \right) \ln \left(\text{eff} + \sqrt{\frac{2}{\text{eff}} - 1} \right) \right\}$
$\mathcal{J}_{\parallel}^{\text{eff}} \left(\text{eff} \right)$	$\mathcal{J}_{\parallel}^{\text{eff}} \left(\text{eff} \right) = \left(1 - \frac{2}{\text{eff}} \right)^{-\frac{3}{2}} \times$ $\times \left\{ \frac{\pi}{2} - \arcsin \text{eff} + \right.$ $\left. + \text{eff} \left(1 - 2 \frac{2}{\text{eff}} \right) \sqrt{1 - \frac{2}{\text{eff}}} \right\}$	$\mathcal{J}_{\parallel}^{\text{eff}} \left(\text{eff} \right) = \left(\frac{2}{\text{eff}} - 1 \right)^{-\frac{3}{2}} \times$ $\times \left\{ \text{eff} \left(2 \frac{2}{\text{eff}} - 1 \right) \sqrt{\frac{2}{\text{eff}} - 1} - \right.$ $\left. - \ln \left(\text{eff} + \sqrt{\frac{2}{\text{eff}} - 1} \right) \right\}$
$\mathcal{L}_{\parallel}$	$\mathcal{L}_{\parallel} = \frac{\frac{2}{\text{eff}}}{2 \left(1 - \frac{2}{\text{eff}} \right)^{3/2}} \times$ $\times \left(\ln \frac{1 + \sqrt{1 - \frac{2}{\text{eff}}}}{1 - \sqrt{1 - \frac{2}{\text{eff}}}} - 2 \sqrt{1 - \frac{2}{\text{eff}}} \right)$	$\mathcal{L}_{\parallel} = \frac{\frac{2}{\text{eff}}}{2 \left(\frac{2}{\text{eff}} - 1 \right)^{3/2}} \times$ $\times \left(\sqrt{\frac{2}{\text{eff}} - 1} - \arctg \sqrt{\frac{2}{\text{eff}} - 1} \right)$
$\mathcal{L}_{\perp}$	$\mathcal{L}_{\perp} = \frac{1}{2} (1 - \mathcal{L}_{\parallel})$	

Розрахунки проводилися для Au наночастинок вказаних форм, розташованих у тефлоні ($\epsilon_m = 2,3$, $\kappa = 0,25$ Вт/м·К), за таких параметрів: інтенсивність падаючого на частинку випромінювання $I_0 = 1$ мВт/мкм²; розміри частинок $R = 50$ нм (сфера); $d = 66,67$ нм, $l = 150$ нм (циліндр); $d = 163,30$ нм, $h = 25$ нм (диск).

Криві частотних залежностей перегріву наночастинок однакового об'єму, але різної форми наведено на рис. 1. результати розрахунків свідчать про те, що максимальний перегрів збільшується приблизно на один порядок при зміні форм наночастинок у ряду сфера $\rightarrow$ циліндр $\rightarrow$ диск. Крім того, незважаючи на наявність у циліндрів і дисків двох поверхневих плазмонних резонансів (поперечного та поздовжнього), перегрів для частинок цих форм має один максимум, який відповідає поздовжньому резонансу для циліндра і поперечному резонансу для диска.

В роботі одержано вирази для частотної залежності перегріву золотих наночастинок різної форми.

Результати розрахунків вказують на доцільність використання у фототермічній терапії сферичних наночастинок, оскільки перегрів для них буде найменшим, а також на важливість зменшення інтенсивності падаючого світла, щоб не завдати шкоди оточуючій пухлину здоровій тканині.



1 – сферичні; 2 – циліндричні; 3 – дископодібні.

Рисунок 1 – Частотна залежність перегріву золотих наночастинок різної форми за однакового об'єму в тефлоні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Baffou, G. Thermoplasmonics: Heating Metal Nanoparticles Using Light / G. Baffou. – Cambridge University Press, 2017. – 314 p.
2. Korotun, A. The size thermal effects in the neighborhood of the plasmonic bimetallic nanoparticle / A. Korotun // XII International Scientific Conference “Functional Basis of Nanoelectronics” (FBN-2021)» (September, 20 – 24, 2021). – Kharkiv – Odesa // Collection of scientific works. – XII.: September, 2021. – 112 p. – P. 49–53.
3. Korotun, A.V. Optical absorption of a composite with randomly distributed metallic inclusions of various shapes / A.V. Korotun, N. I. Pavlyshche // Functional Materials. – 2022. – V. 29. – No. 4. – P. 567–575.
4. Коротун, А.В. Аналітична теорія плазмонних ефектів у стрижнеподібних металевих наночастинках. Модель ефективного сфероїду

[Текст] / А.В. Коротун, Я.В. Карандась, В.І. Рева // Український фізичний журнал. – 2022. – Т. 67. – №12. – С. 848–857.