

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій
(повне найменування факультету)

Кафедра інформаційної безпеки та наноелектроніки
(повне найменування кафедри)

Пояснювальна записка

до дипломного проекту (роботи)

Магістр

(ступінь вищої освіти)

на тему: Термоплазмонні явища в металевих наночастинках різної форми
(назва теми)

Виконав(ла): студент(ка) 5 курсу, групи БК-313м

Спеціальності 176 Мікро- та наносистемна
(код і найменування спеціальності)

техніка

Освітня програма (спеціалізація)

Мікро- та наноелектронні прилади і пристрої

КОМИССАРОВ Р. В.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

Керівник КОРОТУН А. В.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

Рецензент КУРБАЦЬКИЙ В. П.

(ПРИЗВИЩЕ та ініціали)

2024

Форма № 25

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет «Запорізька політехніка»

Факультет інформаційної безпеки та електронних комунікацій

Кафедра ІБтаН

Ступінь вищої освіти Магістр

Спеціальність 176 Мікро- та наносистемна техніка

(код і найменування)

Освітня програма (спеціалізація) Мікро та наноелектронні прилади і пристрої

(назва освітньої програми (спеціалізації))

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ІБтаН

Андрій КОРОТУН

«_____» _____ 20__ року

З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНИЙ ПРОЄКТ (РОБОТУ) СТУДЕНТА(КИ)

КОМИССАРОВ Руслан Володимирович

(ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

1. Тема проєкту (роботи) Термоплазмонні явища в металевих наночастинках різної форми

Thermoplasmon phenomena in metal nanoparticles of various shapes

керівник проєкту (роботи) канд. фіз.-мат. наук, доцент КОРОТУН Андрій Віталійович

(науковий ступінь, вчене звання, ПРИЗВИЩЕ, ім'я, по батькові)

затверджені наказом закладу вищої освіти від « 5 » грудня 2024 року
№507

2. Строк подання студентом проєкту (роботи) 23.12.24

3. Вихідні дані до проєкту (роботи) Сферичні, циліндричні та дискові наночастинки, їх параметри

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Теплові явища в металевих наночастинках при збудженні на їх поверхнях плазмонного резонансу

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень, кількість слайдів, плакатів)

Презентація доповіді в MS PowerPoint

6. Консультанти розділів проєкту (роботи)

Розділ	ПРИЗВИЩЕ, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	прийняв виконане завдання
1-2	КОРОТУН А. В. професор каф. ІБтаН	04.09.2024	05.12.2024
Норм-контроль	КОРОЛЬКОВ Р. Ю., доцент кафедри ІБтаН		08.12.2024

7. Дата видачі завдання « _____ » _____ 20__ року.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проєкту (роботи)	Строк виконання етапів проєкту (роботи)	Примітка
1	Збір та аналіз інформації про термоплазмонні явища	04.09.24-18.09.24	Виконано
2	Систематизація літературних даних	19.09.24-24.09.24	Виконано
3	Складання і затвердження наукового завдання	25.09.24-27.09.24	Виконано
4	Складання і уточнення наукового завдання	27.09.24-28.09.24	Виконано
5	Одержання частотних залежностей діагональних компонент тензора поляризованості, перерізу поглинання і перегріву	29.09.24-15.10.24	Виконано
6	Складання процедури розрахунку	16.10.24-31.10.24	Виконано
7	Одержання чисельних розрахунків та їх аналіз	01.11.24-13.11.24	Виконано
8	Оформлення графічної частини	14.11.24-19.11.24	Виконано
9	Оформлення ПЗ	20.11.24-30.11.24	Виконано

Студент(ка)

_____ Руслан КОМИССАРОВ
(підпис) (Ім'я ПРИЗВИЩЕ)

Керівник проєкту (роботи)

_____ Андрій КОРОТУН
(підпис) (Ім'я ПРИЗВИЩЕ)

АНОТАЦІЯ

Пояснювальна записка до магістерської роботи: 55 с., 20 рис., 25 джерела.

МЕТАЛЕВІ НАНОЧАСТИНКИ, ПОЛЯРИЗОВАНІСТЬ, ПЕРЕГРІВ ПОГЛИНАННЯ, ЧАСТОТА ПОВЕРХНЕВОГО ПЛАЗМОНОВОГО РЕЗОНАНСУ, ПЕРЕГРІВ, ДІЕЛЕКТРИЧНИЙ ТЕНЗОР, ЕФЕКТИВНА ШВИДКІСТЬ РЕЛАКСАЦІЇ, ТЕНЗОР ДОБРОТНОСТІ

Мета роботи: дослідження термічних явищ в металевих наночастинках різної форми при збудженні на їх поверхнях плазмонного резонансу.

Об'єкт та предмет дослідження: об'єктом дослідження є сферичні, циліндричні та дискові металеві наночастинки; предметом дослідження є перегрів частинок розглянутих форм.

Методи дослідження: розрахунково-аналітичні.

Результати: результатом дослідження є аналітичні вирази для перегріву наночастинок сферичної циліндричної та дискової форм.

Рекомендації щодо впровадження: робота носить фундаментальний характер, проте деякі її результати можуть бути використані при проведенні фототермічної терапії злоякісних новоутворень.

Практична цінність: досліджено вплив розміру і матеріалу наночастинок розглянутих форм на їх температурний перегрів.

Апробація результатів роботи: Основні положення та результати роботи було представлено на науковій конференції та опубліковано в матеріалах:

Комісаров Р.В., Рева В.І., Коротун А.В. Термооптичні явища в металевих наночастинках різної форми // Сучасні проблеми і досягнення в галузі радіотехніки, телекомунікацій та інформаційних технологій: Тези доповідей XII Міжнародної науково-практичної конференції (10-12 грудня 2024 р., м.Запоріжжя).

ABSTRACT

Explanatory note to the master's thesis: 55 pages, 20 figures, 25 references.

METALLIC NANOPARTICLES, POLARIZABILITY, ABSORPTION CROSS-SECTION, SURFACE PLASMON RESONANCE FREQUENCY, OVERHEATING, DIELECTRIC TENSOR, EFFECTIVE RELAXATION RATE, Q TENSOR

Purpose: to study the thermal phenomena in metal nanoparticles of various shapes under the excitation of plasmon resonance on their surfaces.

Object and subject of the study: the object of the study is spherical, cylindrical and disc-shaped metal nanoparticles; the subject of the study is overheating of the particles of the considered shapes.

Research methods: calculation and analytical.

Results: the result of the study is the analytical expressions for the overheating of nanoparticles of spherical, cylindrical and disc shapes.

Recommendations for implementation: the work is of a fundamental nature, and some of its results can be used in the photothermal therapy of malignant tumours.

Practical value: the influence of the size and material of nanoparticles of the considered forms on their thermal overheating was investigated.

Testing of the work results: The main provisions and results of the work were presented at a scientific conference and published in the materials:

Komissarov R.V., Reva V.I., Korotun A.V. Thermo-optical phenomena in metal nanoparticles of various shapes // Modern problems and achievements in the field of radio engineering, telecommunications and information technologies: Abstracts of the XII International Scientific and Practical Conference (10-12 December 2024, Zaporizhzhia).

ЗМІСТ

Перелік скорочень	7
Вступ.....	8
1 Застосування металевих наночастинок при терапії злоякісних пухлин...	10
1.1 Методи одержання металевих наночастинок, використовуваних у наномедицині	10
1.1.1 Вологий хімічний синтез.....	10
1.1.2 Метод імпульсної лазерної абляції в рідині (PLAL)	11
1.2 Оптичні властивості плазмонних металевих наночастинок різної форми	19
1.3 Шляхи використання плазмонних наночастинок при фототермічній і фотодинамічній терапії пухлин.....	26
2 Математична модель теплових явищ в плазмонних наночастинках	35
2.1 Постановка задачі та загальні співвідношення	35
2.2 Перегрів сферичних, циліндричних та дискових наночастинок	40
2.3 Результати розрахунків та їх обговорення.....	43
Висновки	51
Перелік джерел посилання	52

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

ЛАЛ – лазерна абляція в рідині (LAL)

ЛППР – локалізований поверхневий плазмонний резонанс (LSPR)

НЧ – наночастинки

НЧМ – наночастинки металів

ПЛАЛ – метод імпульсної лазерної абляції в рідині (PLAL)

ПРІ – частота повторення імпульсів (PRR)

ТЕМ – трансмісійний електронний мікроскоп

ФДТ – фотодинамічна терапія

ФТТ – фототермічна терапія

ВСТУП

Благородні метали, такі як золото (Au), срібло (Ag), платина (Pt) та мідь (Cu), мають історичне значення. Проте їх первинне використання в стародавніх культурах значно відрізняється від сучасного застосування завдяки розробці нанопродуктів на їх основі [1,2,3]. Ці метали широко використовуються в електроніці, медицині та каталізі. Коли конструкційні матеріали перетворюються на наноструктурні, їхні залежні від розміру властивості відкривають цілий ряд нових застосувань, пов'язаних зі світлом, таких як розробка нових терапевтичних агентів [4]. Звернення уваги на взаємодію між світлом і металами для створення наноплазмоніки призвело до нових застосувань, що виходять за рамки простого відбивання світла [5,6]. Наночастинки Ag та Au, серед інших наночастинок металів (НЧМ), мають найбільш інтригуючі фізико-хімічні характеристики для біологічних застосувань [7]. AgNPs пропонують покращені результати з точки зору чутливості в біологічному застосуванні, в той час як AuNPs продовжують залишатися найбільш досліджуваними в цій галузі завдяки їхній значній хімічній стабільності та біосумісності. Локалізований поверхневий плазмонний резонанс (ЛПР), який надає колоїдним наночастинкам яскравого кольору, є однією з ключових відмінних фізичних характеристик металевих НЧ [8]. Оскільки AuNPs та AgNPs мають сильну взаємодію зі світлом, ці матеріали спеціально вивчають на предмет їхніх оптичних властивостей [9,10].

Властивості наночастинок (НЧ), можливо, в поєднанні з іншими матеріалами, розкривають багато застосувань, де можна досягти мініатюризації (наприклад, електронного обладнання), зменшення ваги (в результаті підвищення ефективності матеріалу) та/або покращення функціональних властивостей матеріалів (наприклад, більшої міцності, провідності, термостабільності, розчинності, зменшення тертя, селективного молекулярного детектування) [11,12]. Чудові властивості наноматеріалів, що

регулюються за розміром, отриманих за допомогою взаємодії лазера з речовиною (наприклад, розподіл за розмірами, агломераційний стан/дисперсність, кристалічна структура, площа поверхні і пористість, поверхневий заряд, форма/морфологія, розчинення/розчинність), роблять їх актуальною темою досліджень в матеріалознавстві з далекосяжними застосуваннями, починаючи від квантових комп'ютерів і закінчуючи ліками від раку [13,14].

Крім того, при освітленні плазмонні наноструктури демонструють джоулеве нагрівання внаслідок сильного поглинання світла металами [15, 16]. Нагрівання стає значним на резонансі, що призводить до різкого температурного градієнта на межі розділу між наноструктурою і навколишнім середовищем [15]. Це локальне підвищення температури, спричинене нагріванням наноструктур, може викликати кілька ефектів, таких як теплова конвекція і термофорез, які можуть впливати на процес оптичного захоплення.

1 ЗАСТОСУВАННЯ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК ПРИ ТЕРАПІЇ ЗЛОЯКІСНИХ ПУХЛИН

1.1 Методи одержання металевих наночастинок, використовуваних у наномедицині

1.1.1 Вологий хімічний синтез

Метод вологого хімічного синтезу дозволяє отримувати високоякісні наночастинки золота (Au) та срібла (Ag) шляхом відновлення іонів металів за допомогою відновників, таких як боргідрид натрію (NaBH_4) та аскорбінова кислота. Основною перевагою цього методу є його точність у контролі параметрів розчину, таких як концентрація реагентів, температура та час реакції, що забезпечує можливість отримання наночастинок різноманітних форм і розмірів.

Важливим аспектом є форма наночастинок, яка може варіюватися від сферичних до зіркоподібних структур. Зміна співвідношення стабілізатора та відновника дозволяє синтезувати нанострижні або нанозірки — форми, які мають високі оптичні властивості і тому є ефективними у фототермічній терапії (РТТ). Наприклад, нанострижні характеризуються високим поглинанням у ближньому інфрачервоному спектрі, що дозволяє ефективно знищувати пухлинні клітини з мінімальним впливом на навколишні здорові тканини.

Для підвищення ефективності фототерапії важливо отримувати наночастинки з високим контролем над розмірами і формою. Золото та срібло є ключовими матеріалами, оскільки їхні наночастинки демонструють локалізований поверхневий плазмонний резонанс (LSPR), що забезпечує ефективне поглинання світла. Крім того, за допомогою стабілізаторів, таких як полімери або біомолекули, синтезовані наночастинки можуть бути функціоналізовані для підвищення їхньої сумісності з біологічними тканинами та цілеспрямованої доставки до пухлин [17].

Для стабілізації наночастинок використовуються різні полімери і біомолекули, що запобігає агрегації частинок. Ці стабілізатори не тільки підтримують розмір і форму частинок під час синтезу, але й покращують їхню біосумісність, дозволяючи спрямовану доставку до пухлинних клітин. Однак, для клінічного застосування необхідно враховувати очищення частинок від залишкових хімічних речовин, що додає складності в підготовці матеріалу.

Проблеми

- Контроль умов, таких як рН та температура, є критичним для забезпечення рівномірного розподілу розмірів наночастинок. Наночастинки, що не досягли однорідності, можуть знижувати ефективність при клінічному застосуванні.

- Застосування альтернативних, менш токсичних стабілізаторів, таких як природні полімери, дозволяє зменшити ризик забруднення. Техніки додаткового очищення, наприклад діаліз, можуть бути використані для підготовки біосумісного матеріалу для фототерапії. [17].

1.1.2 Метод імпульсної лазерної абляції в рідині (PLAL)

Метод імпульсної лазерної абляції в рідині (PLAL) є універсальним і ефективним підходом до синтезу наночастинок із контрольованими розмірами та морфологією, що є особливо корисним для біомедичних застосувань. Завдяки цьому методу можна отримувати наночастинки без застосування хімічних стабілізаторів, що забезпечує високу чистоту продукту. Основними параметрами, що впливають на розмір та форму наночастинок, є потужність лазера, тривалість імпульсу, частота повторення імпульсів та вибір рідини, в якій розташована мішень. Змінюючи ці параметри, можливо адаптувати синтез для конкретних біомедичних цілей, таких як фототермічна терапія, оптичне захоплення та маніпулювання наночастинками.

Розглянемо питання про вплив потужності лазера та середовища абляції на розміри та морфологію наночастинок.

Основними параметрами, що впливають на розміри і форму наночастинок, як уже згадувалось - є потужність лазера, тривалість імпульсу, частота повторення імпульсів та тип рідини, в якій розташована мішень. Підвищення потужності лазера, як правило, зменшує середній розмір наночастинок, сприяючи більшій концентрації енергії та, як наслідок, ефективнішому розщепленню матеріалу на менші частинки. В залежності від тривалості імпульсу, можуть формуватися різні структури: наносекундні імпульси часто сприяють утворенню більших наночастинок, тоді як пікосекундні та фемтосекундні імпульси забезпечують синтез дрібніших і більш однорідних частинок, що ідеально підходить для ФТТ.

Тип середовища, в якому проводиться абляція, також значно впливає на морфологію частинок. У воді, наприклад, зазвичай утворюються сферичні наночастинки, тоді як в органічних розчинниках можна отримати структури складнішої морфології, такі як нанострижні або нанозірки. Такі форми наночастинок, як нанострижні, мають здатність до зсуву поздовжнього плазмонного резонансу в ближній інфрачервоний (NIR) діапазон, що дозволяє проникати глибше в тканини під час ФТТ та ефективніше знищувати пухлинні клітини з мінімальним впливом на здорові тканини.

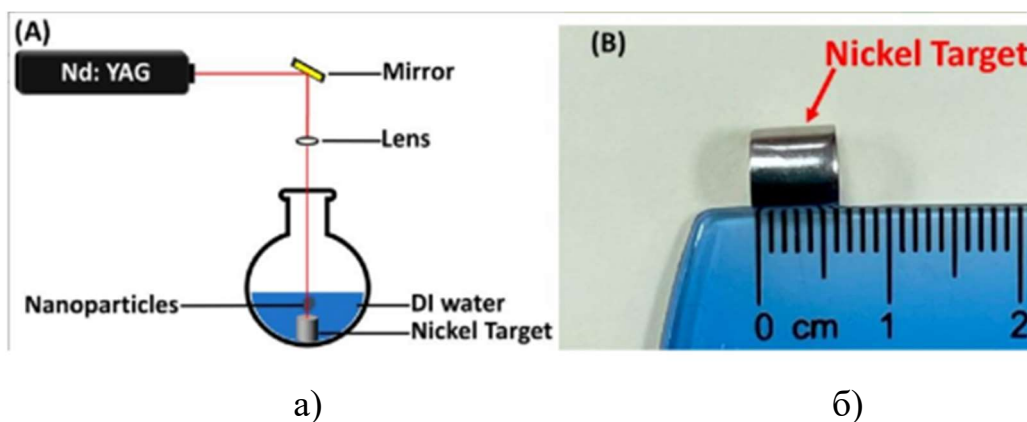
Розглянемо динаміку процесу PLAL

Процес PLAL включає такі основні етапи:

- а) Лазерне опромінення металевої мішені, зануреної в рідину, що викликає абляцію матеріалу та утворення плазми.
- б) Формування та розширення кавітаційної бульбашки, яка сприяє подрібненню матеріалу.
- в) Вивільнення наночастинок у розчин.

На рис. 1.1 наведено TEM-зображення наночастинок золота, зокрема нанострижнів, нанозірок та наноклітин, які були синтезовані методом PLAL

[18]. Ці зображення демонструють різноманітність форм наночастинок, що дозволяє регулювати їхній плазмонний резонанс для біомедичних застосувань.



а) - ескіз імпульсної лазерної абляції в рідині. Це протокол синтезу PLAL зверху вниз;

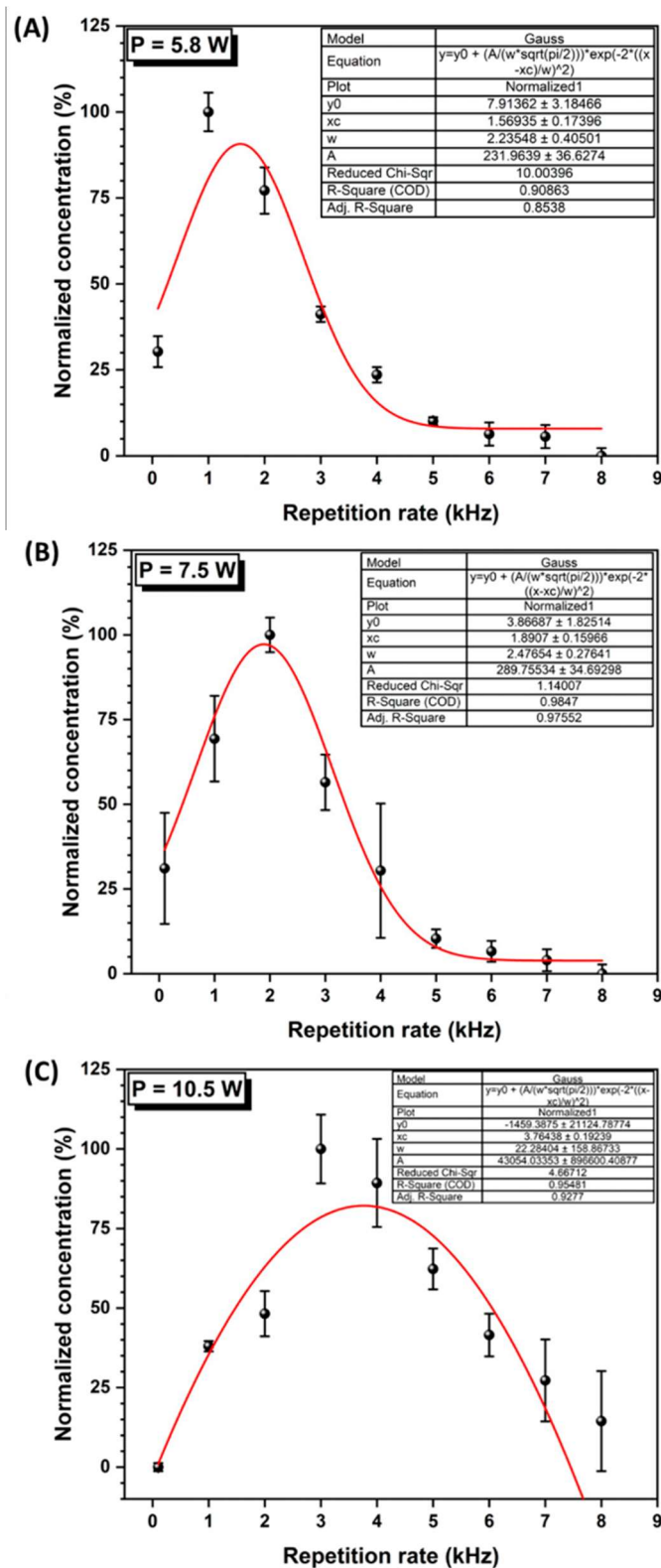
б) - мішень (циліндрична гранула з чистого нікелю)

Рисунок 1.1 – TEM-зображення наночастинок золота

Одним із важливих параметрів процесу є потужність лазера, яка впливає на розподіл розмірів наночастинок. Збільшення потужності зменшує розміри наночастинок та оптимізує частоту повторення імпульсів, що дозволяє ефективніше контролювати розмір частинок у рідині.

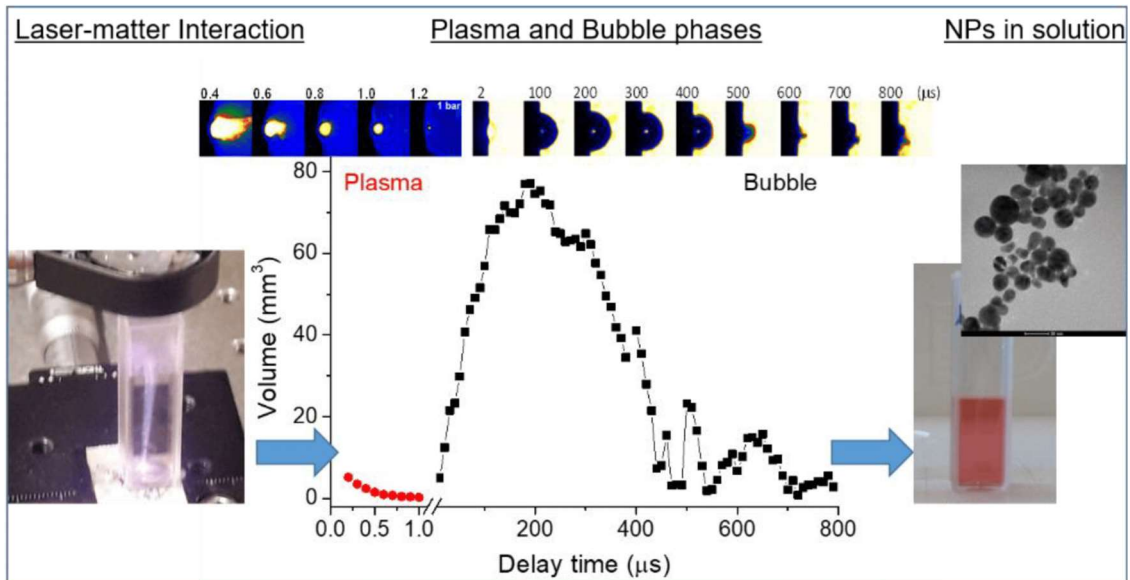
На рис. 1.2 показано залежність часу існування кавітаційної бульбашки від потужності лазера, що підтверджує взаємозв'язок між налаштуванням лазера та контролем розміру наночастинок [18]. Зокрема, підвищення потужності лазера зменшує час існування бульбашки, що сприяє утворенню менших частинок.

Процес PLAL включає послідовні етапи: лазерне випромінювання викликає абляцію матеріалу, формування плазми, утворення кавітаційної бульбашки та вивільнення наночастинок у розчин.



а) P = 5,8 Вт, б) P = 7,5 Вт, в) P = 10,5 Вт.

Рисунок 1.2 – Концентрація колоїдів, виміряна при різних частотах повторення для кожної потужності лазерного променя



Al мішень у воді MilliQ, $\epsilon_{lase} = 270$ мДж, розмір лазерного кратера = $1,6 \pm 0,2$ мм; $\alpha_{laser} = 532$ нанометрів, тривалість лазерного імпульсу = 6 наносекунд, частота лазера = 10 Гц).

Рисунок 1.3 - Різні етапи лазерної абляції в рідині (LAL). Картина взаємодії лазера з речовиною відноситься до ps-лазера, сфокусованого на Pt-мішень у воді. Зображення та об'єми плазми та бульбашок як функції часу затримки з моменту лазерного імпульсу були отримані за допомогою оптичної емісійної візуалізації та тіньової фотографії відповідно (Наночастинки (НЧ), видимі на зображенні в кюветі та мікрофотографії, є НЧ Au [19])

Рисунок 1.3 демонструє різні стадії PLAL, включаючи утворення плазми та розширення кавітаційної бульбашки на мішені з платини у воді.

Важливу роль відіграє частота повторення імпульсів (PRR), що визначає кількість імпульсів за секунду.

PLAL є екологічно чистим та високоефективним методом, що не потребує використання додаткових хімічних реагентів, забезпечуючи високу чистоту наночастинок. Змінюючи тривалість імпульсу, можна керувати

морфологією частинок: наносекундні імпульси сприяють утворенню більших частинок, тоді як пікосекундні та фемтосекундні імпульси дозволяють отримувати більш однорідні структури, що важливо для біомедичних застосувань.

Крім того, на розмір і стабільність наночастинок впливає середовище абляції. У воді зазвичай формуються сферичні наночастинки, тоді як використання органічних розчинників сприяє утворенню структур складної морфології.

На рис. 1.4 зображено наночастинки нікелю з різними розмірами, синтезовані за допомогою варіювання потужності лазера. Зображення підкреслює можливість адаптації PLAL для отримання наночастинок із різними характеристиками в залежності від параметрів лазерного імпульсу [18].

Рисунок 1.5 демонструє динаміку кавітаційних бульбашок, що виникають під час абляції, і роль цього процесу у формуванні наночастинок завдяки розширенню та стисненню бульбашок [20].

Метод PLAL дозволяє синтезувати наночастинки з широким діапазоном розмірів і форми, включаючи нанозірки, нанострижні та порожнисті наночастинки, що демонструють плазмонний резонанс на різних частотах, придатних для біомедичних застосувань.

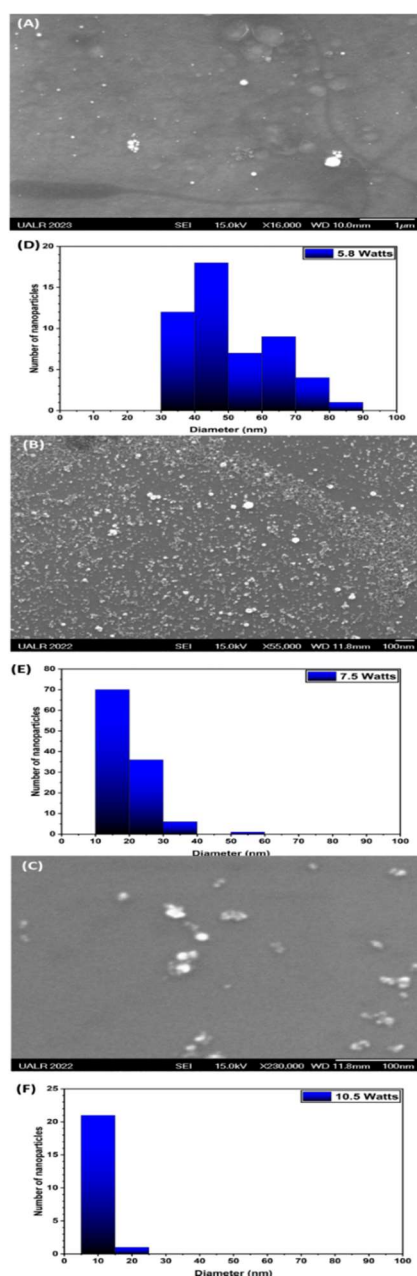
Переваги та недоліки методу

Переваги:

- а) Висока чистота та стабільність отриманих наночастинок.
- б) Відсутність хімічних реагентів, що робить метод екологічно чистим.

Недоліки:

- а) Контроль точного розміру та морфології частинок.
- б) Високі енергетичні витрати при масштабуванні на промисловий рівень [1,4].



a) 1,6 кГц при $P = 5,8$ Вт (енергія на імпульс = 3,62 мДж); b) 1,9 кГц при $P = 7,5$ Вт (енергія на імпульс = 3,95 мДж); c) 3,8 кГц при $P = 10,5$ Вт (енергія на імпульс = 2,76 мДж). d) 1,6 кГц при потужності 5,8 Вт, (E) 1,9 кГц при потужності = 10,5 W

Рисунок 1.4 – СЕМ зображення наночастинок на основі нікелю, синтезованих методом PLAL за згаданих вище умов (A), (B), (C). Розподіл за розмірами наночастинок на основі нікелю, отриманих методом PLAL за таких умов (D) і (E)

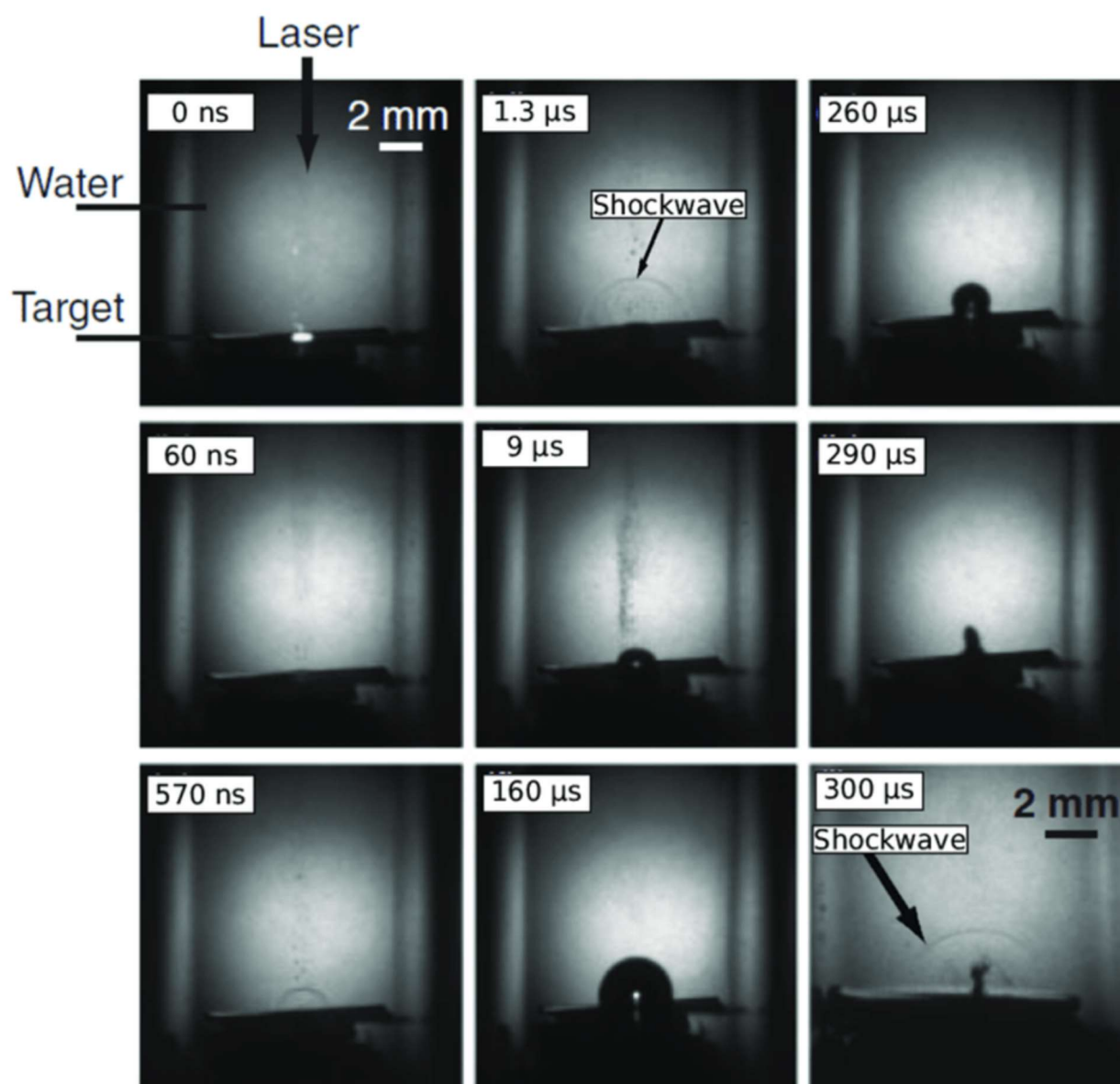


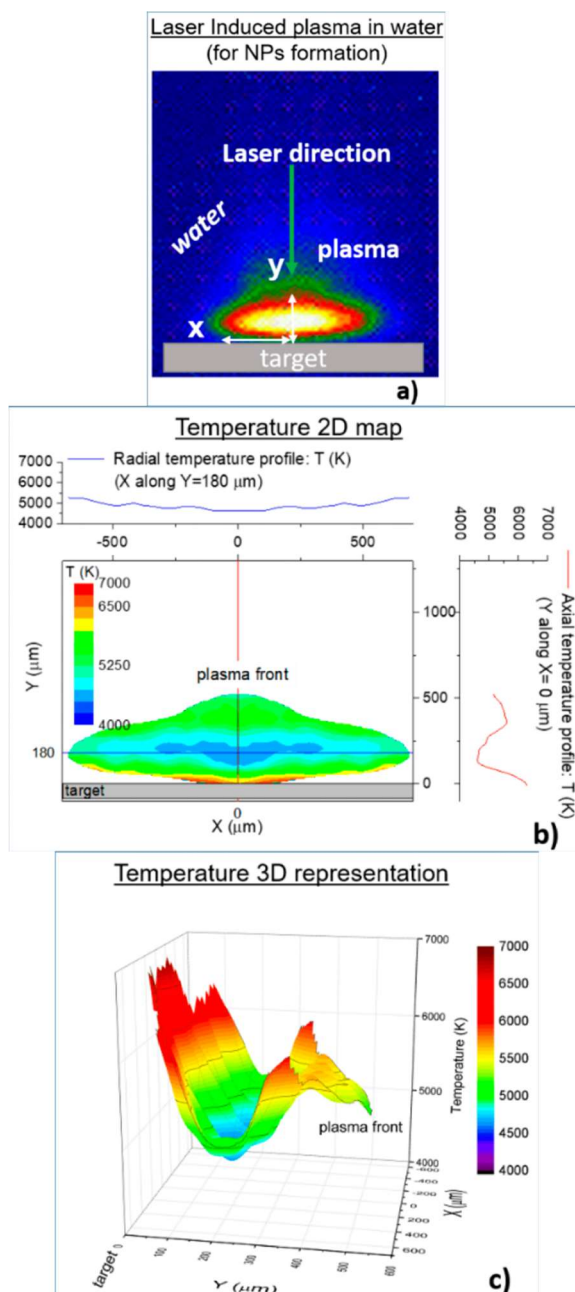
Рисунок 1.5 – Тіньові зображення імпульсної лазерної амбляції Ag в рідині, що показують оптичну емісію при 0 нс, генерацію ударних хвиль при 60 і 570 нс і рух кавітаційних бульбашок (тобто, генерацію, стиснення і колапс) при 1,3-300 мкс [20]

1.2 Оптичні властивості плазмонних металевих наночастинок різної форми

Наночастинки, отримані методом лазерної абляції в рідинах (PLAL), мають унікальні плазмонні властивості, які залежать від їхніх розмірів і форми. Завдяки локалізованому поверхневому плазмонному резонансу (LSPR) наночастинки золота здатні ефективно поглинати світло, що призводить до підвищення температури. Це властивість є важливою для біомедичних застосувань, таких як фототермічна терапія. Варіюючи тривалість лазерного імпульсу та його енергію, можна отримувати наночастинки з різною морфологією.

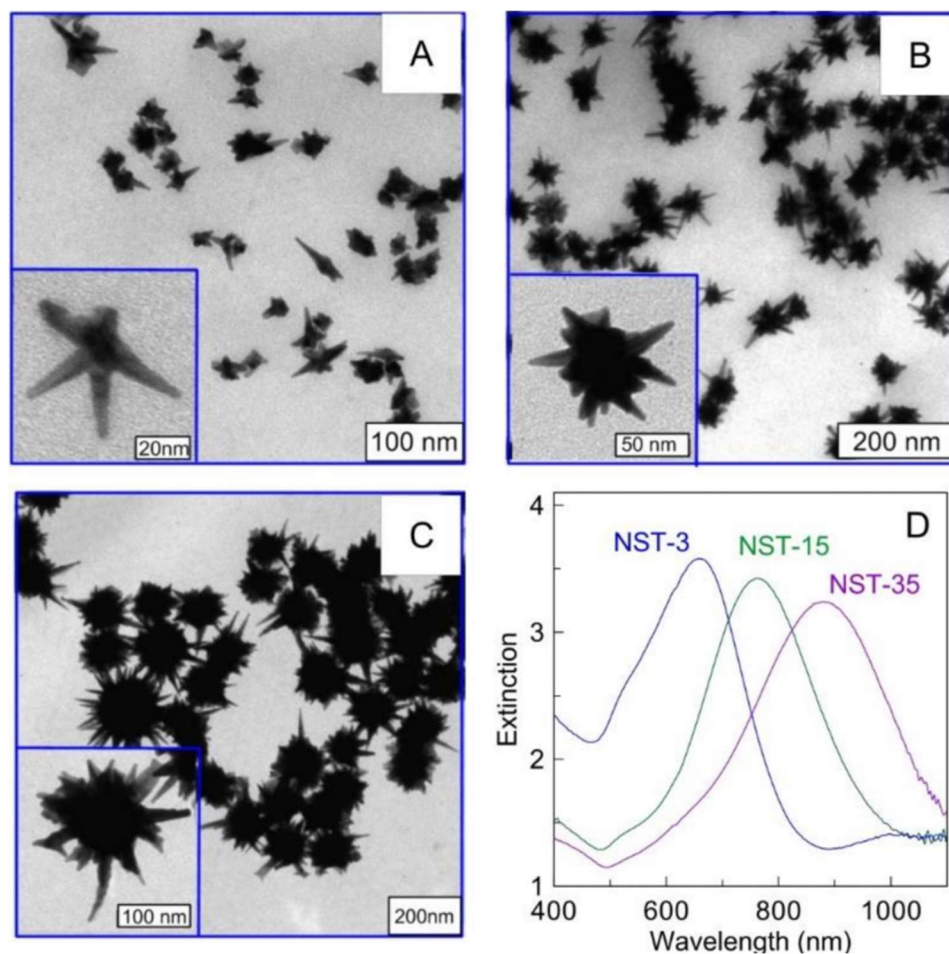
На рис. 1.6 наведено карту температури плазми, яка виникає під час PLAL, показуючи області з різною густиною електронів і температурою, що впливає на формування наночастинок із заданими оптичними властивостями [19].

Плазмонні властивості металевих наночастинок, зокрема наночастинок золота, дозволяють перетворювати поглинуту світлову енергію на тепло. Цей ефект обумовлений локалізованим поверхневим плазмонним резонансом (LSPR), який можна контролювати шляхом зміни форми та розміру частинок. Наприклад, для золотих нанострижнів існують поздовжній і поперечний піки плазмонного резонансу, причому поздовжній пік можна змістити у ближній інфрачервоний (NIR) діапазон, що підвищує здатність проникнення світла в тканини.



- a) - зображення індукованої лазером плазми на Al мішені, зануреної у воду, отримане камерою ICCD; b) - двовимірний карта температури плазми, розрахована згідно з (Al мішень у воді MilliQ, $\alpha_{laser} = 270$ мДж, розмір лазерного кратера = $1 \pm 0,2$ мм, $\lambda_{laser} = 532$ нм, тривалість лазерного імпульсу = 6 нс, частота лазера = 10 Гц, час затримки = 40 нс, ширина затвора = 20 нс).
- c) - тривимірне представлення температури плазми в (b)

Рисунок 1.6 - зображення індукованої лазером плазми, двовимірний карта температури плазми, а також тривимірне представлення температури плазми



а) 3 нанометри; б) 15 нанометрів; с) 35 нанометрів. Масштабні лінійки – 100 (а) і 200 нм (б,с). На вставках показано збільшені зображення зі шкалою 20 (а), 50 (б) і 100 нм (с)

Рисунок 1.7 – TEM-зображення AuNSTs, виготовлених із затравками (А), (В) та (С), а також відповідні спектри екстинкції (D) [21]

На рис. 1.7 показано спектри поглинання для різних форм наночастинок золота, що ілюструє можливість налаштування резонансного піку відповідно до біомедичних застосувань [21].

Розглянемо питання про вплив середовища на стабільність плазмонного резонансу

Плазмонний резонанс металевих наночастинок чутливий до змін у навколишньому середовищі. Наприклад, при використанні наночастинок золота у водному середовищі LSPR зберігає стабільність і забезпечує точне налаштування частоти поглинання світла для ефективного нагрівання. Проте для деяких біомедичних застосувань може бути корисним введення наночастинок у спеціальні біосумісні матриці або полімерні оболонки, що підвищує стабільність резонансу та біосумісність, одночасно захищаючи наночастинок від агрегації.

Золоті наночастинок мають великий переріз поглинання і здатні генерувати значну кількість тепла, що робить їх ефективними для плазмонної фототермічної терапії пухлин.

Формула, що описує генерацію тепла в наночастинках, має вигляд:

$$q(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \operatorname{Re}(\mathbf{J}^*(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)), \quad (1.1)$$

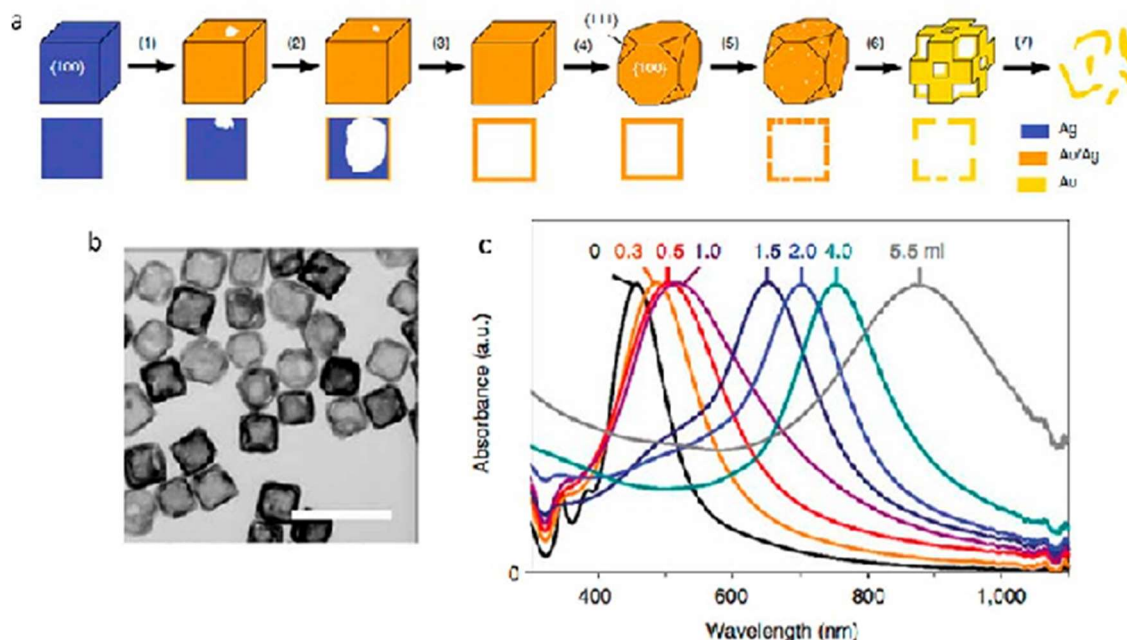
де $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ – густина індукованого струму, що генерує розсіювання енергії за рахунок ефекту Джоуля [23], $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ – електричне поле всередині металевої наноструктури, Re – та $*$ - реальна частина та комплексне спряження, відповідно. Густина джерела тепла також може бути визначена з

$$q(\mathbf{r}, t) = \frac{\omega}{2} \varepsilon_0 (\varepsilon(\omega)) |\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)|^2, \quad (1.2)$$

де ε_0 – електрична стала, $\varepsilon(\omega)$ – діелектрична функція наночастинок [23].

Золоті нанооболонки, нанострижні та нанозірки здатні концентрувати електромагнітну енергію поблизу поверхні, що підсилює їхні оптичні властивості. Наприклад, нанострижні дозволяють налаштовувати піковий резонанс шляхом зміни їхніх геометричних параметрів, де поздовжній пік може бути зміщений у NIR-діапазон для кращого проникнення в тканини. Ця

властивість мінімізує пошкодження здорових тканин, зосереджуючи тепловий ефект у клітинах самої пухлини.



a) - схема синтезу AuNCs, отриманих з нанокубів Ag за зростаючою концентрацією Ag за допомогою реакції гальванічного заміщення. Основні етапи включають осадження золота на поверхню нанокубів Ag, окислення і видалення Ag з внутрішньої частини нанокуба, легування і розплавлення Ag/Au і, зрештою, отримання порожнистих і пористих структур; b) - TEM-зображення наноклітин Au (масштабна лінійка 100 нм); c) - налаштування SPR шляхом синтетичного контролю вмісту Au

Рисунок 1.8 – Схема синтезу AuNCs, TEM-зображення наноклітин Au та налаштування SPR шляхом синтетичного контролю вмісту Au

На рисунку 1.8 також продемонстровано залежність між розміром нанострижнів золота та їхнім плазмонним резонансом, що ілюструє вплив розміру й форми на оптичні властивості наночастинок, зокрема на позицію плазмонного резонансу [22].

Розглянемо мультиплікативні ефекти від різних морфологій.

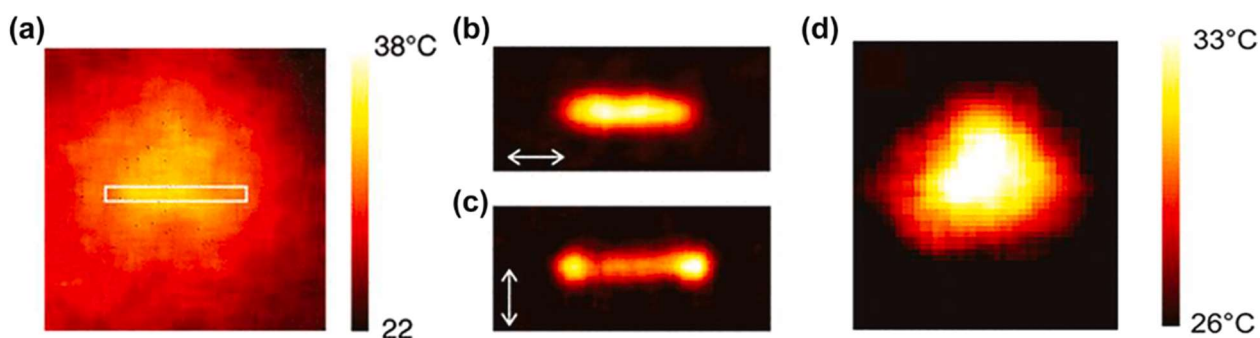
Різноманітність форм наночастинок, таких як стрижні, зірки та оболонки, створює можливість для одночасного використання декількох резонансних піків у різних спектральних діапазонах. Такий підхід дозволяє застосовувати множинне NIR-випромінювання, щоб охопити більший обсяг тканини або підвищити ефективність нагрівання за допомогою кількох джерел світла. Вибір оптимальних форм і розмірів наночастинок може забезпечити не тільки вибірковість впливу на клітини новоутворень, а й синергетичний ефект за рахунок комбінації різних форм у межах однієї терапії.

Визначимо вплив плазмонного резонансу на розподіл розмірів і форм наночастинок.

Метод PLAL дозволяє синтезувати наночастинки з високою чистотою, де фази Ni/NiO демонструють різні плазмонні властивості завдяки змінній структурі частинок. Цей ефект є особливо актуальним для біомедичних застосувань, таких як оптична діагностика та фототерапія [20].

Розглянемо взаємодію світла з металевими наночастинками.

Під час взаємодії світла з металевими наночастинками, таких металів як золото чи срібло, утворюються електромагнітні поля, що викликають джоулеве нагрівання. Це призводить до зростання частоти зіткнень електронів з атомами ґратки, створюючи джерело тепла всередині наноструктури. На межі між нагрітою наночастинкою та навколишнім середовищем виникає температурний градієнт, що формує локальні термоіндуковані сили. Ці сили дозволяють маніпулювати наночастинками або біомолекулами, що відкриває нові перспективи для застосувань у наномедицині.



a) Розподіл температури навколо золотого нанодоту. Густина джерел тепла для b) паралельної та c) перпендикулярної поляризацій, відповідно, d) густина джерела тепла, пов'язаного з масивом нанодірок [23]

Рисунок 1.9 – Температурний профіль навколо плазмонних наноструктур

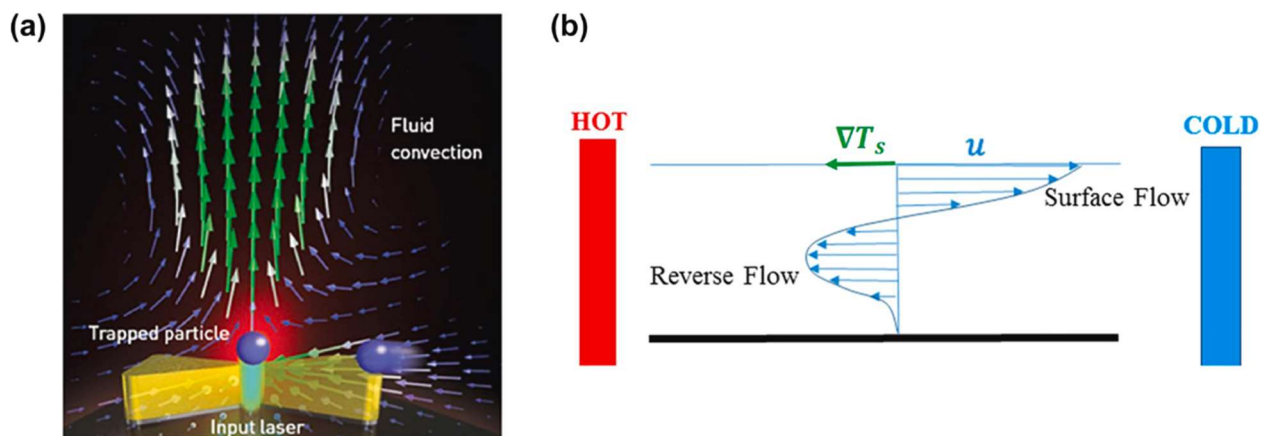
Для кращого розуміння даних процесів на рисунку 1.9 зображено розподіл температури навколо нанодотів і наночастинок, демонструючи обмеження підвищення температури в околі металевих структур та його розсіювання у середовищі.

Розглянемо перспективи для комбінованих терапій.

Завдяки унікальним плазмонним властивостям, металеві наночастинки відкривають можливості для комбінованої фототермічної та фотодинамічної терапії. Поєднання LSPR-ефектів наночастинок із фоточутливими агентами дозволяє одночасно генерувати локальне нагрівання та активувати фотохімічні реакції. Це значно підвищує ефективність лікування, оскільки дозволяє знищувати ракові клітини двома способами одночасно. Використання такого підходу також дозволяє знизити інтенсивність опромінення, що є важливим для мінімізації можливих побічних ефектів.

1.3 Шляхи використання плазмонних наночастинок при фототермічній і фотодинамічній терапії пухлин

Фототермічна терапія (ФТТ) з використанням наночастинок золота є перспективною технологією для руйнування ракових клітин за допомогою лазерного опромінення. Локальне нагрівання наночастинок інфрачервоним світлом у NIR-діапазоні викликає підвищення температури, що сприяє знищенню ракових клітин, зберігаючи при цьому здорові тканини неушкодженими. Завдяки можливості налаштування плазмонного резонансу наночастинок у діапазоні NIR, ФТТ стає цілеспрямованою та менш інвазивною.



а) - схематична ілюстрація природної конвекційної течії. Підсвічена плазмонна наноструктура нагріває рідину і створює локальний градієнт температури. Зелені стрілки показують швидкість рідини; б) - схема перерізу течії Марангоні, керованої поверхневим градієнтом температури, ∇T_s . Також можна спостерігати вектор тангенціальної поверхневої швидкості течії Марангоні, u

Рисунок 1.10 – Ефекти конвекції

Рисунок 1.10 демонструє загальну схему механізму ФТТ, де наночастинки золота після введення у пухлину поглинають світло у NIR-спектрі. Це спричиняє локальне підвищення температури, що призводить до гіпертермії ракових клітин і їхнього подальшого руйнування.

Золоті наночастинки активно використовуються в плазмонній фототермічній терапії, яка є малоінвазивним методом лікування злоякісних пухлин. ФТТ передбачає введення наночастинок золота безпосередньо в пухлинну тканину або в кровотік, з подальшим опроміненням ближнім інфрачервоним світлом. Це призводить до локального підвищення температури, яке викликає загибель ракових клітин за допомогою некрозу або апоптозу, залежно від інтенсивності нагріву. При температурі понад 46 °C відбувається некроз, а при помірному підвищенні температури (до 44 °C) індукується апоптоз, що не викликає запальної реакції, а отже, є більш прийнятним для клінічного застосування.

Ефективність ФТТ підтверджена на прикладі лікування пухлин у тварин. Наприклад, застосування золотих нанострижнів для лікування пухлин молочної залози у котів і собак продемонструвало високу регресію злоякісних утворень без рецидивів. Дослідження також показують, що ФТТ не впливає негативно на функції печінки та нирок, що свідчить про високу біосумісність наночастинок золота.

Наночастинки золота, завдяки своїм унікальним властивостям, відкривають нові можливості для терапії локалізованих пухлин. Мала токсичність та можливість точного контролю температурного впливу дозволяють використовувати їх для знищення ракових клітин без значного впливу на здорові тканини, що робить ФТТ перспективним напрямком у лікуванні раку.

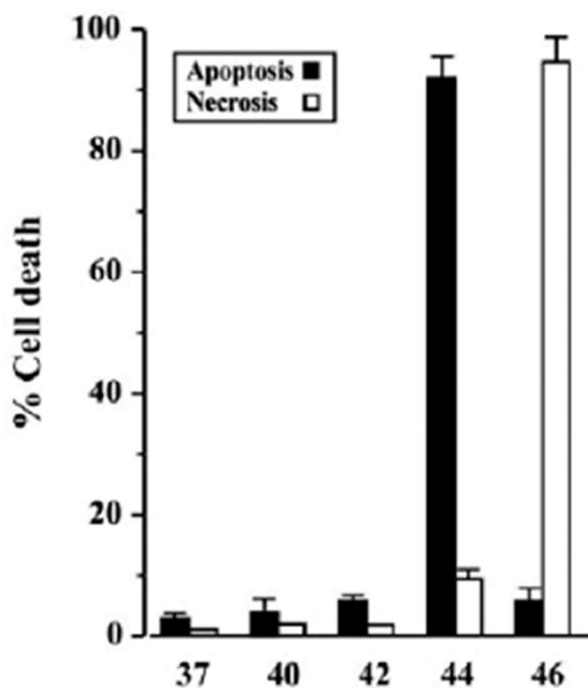


Рисунок 1.11 – Відсоток загибелі клітин після нагрівання клітин за різних температур

Рисунок 1.11: Дослідження підвищення температури в раковій тканині після введення золотих наночастинок і опромінення NIR-світлом. Цей рисунок підходить для ілюстрації механізму локального підвищення температури в ФТТ, що призводить до знищення ракових клітин.

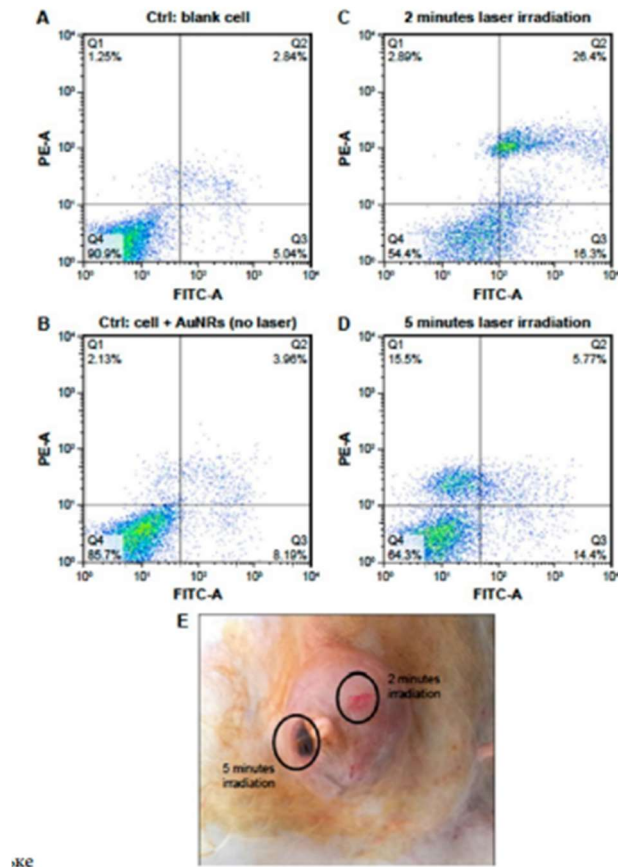


Рисунок 1.12 - Гістологічні зрізи пухлинної тканини до та після фототермічної терапії з використанням наночастинок. Це візуальне порівняння допоможе підкреслити терапевтичний ефект ФТТ та його мінімальний вплив на навколишні тканини

Розподіл температури навколо нагрітих наночастинок можна описати рівнянням теплопровідності:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \nabla^2 T(\mathbf{r}, t) + \frac{q(\mathbf{r}, t)}{\rho c_p}, \quad (1.3)$$

де D - коефіцієнт теплопровідності, ρ - густина, c_p - питома теплоємність матеріалу. Ця формула дозволяє розрахувати локальне підвищення температури у навколишньому середовищі та його вплив на тканини під час фототермічної терапії.

Експериментальні дані демонструють високу ефективність ФТТ у лікуванні пухлин у тварин. Наприклад, застосування нанострижнів золота для

лікування пухлин молочної залози у тварин показало значну регресію злоякісних утворень без рецидивів і без негативного впливу на функції печінки і нирок, що підтверджує біосумісність наночастинок золота. Також застосування Au нанострижнів і нанозірок у ФТТ забезпечує ефективне нагрівання пухлинних клітин до температур, що сприяють їхньому руйнуванню. На Рисунку 1.13 наведено схему гальванічного заміщення для отримання наноклітин золота, що може використовуватися для подальшого введення ліків або комбінації ФТТ із фотодинамічною терапією (ФДТ), де поєднуються одночасне нагрівання та активація фоточутливих агентів.

Також можуть застосовуватися в якості фототермічних агентів нікелеві наночастинок через їхні плазмонні властивості та можливість поглинання NIR-випромінювання. Це дозволяє створювати локальні нагрівальні зони для руйнування ракових клітин. Цей матеріал буде корисним для опису переваг нікелевих наночастинок у терапії із вимірюванням дзета-потенціалу для демонстрації стабільності синтезованих наночастинок, які можуть довго залишатися в суспензії, що важливо для медичних застосувань, зокрема для фототерапії, де частинки повинні бути стабільними під час впливу лазерного випромінювання [20].

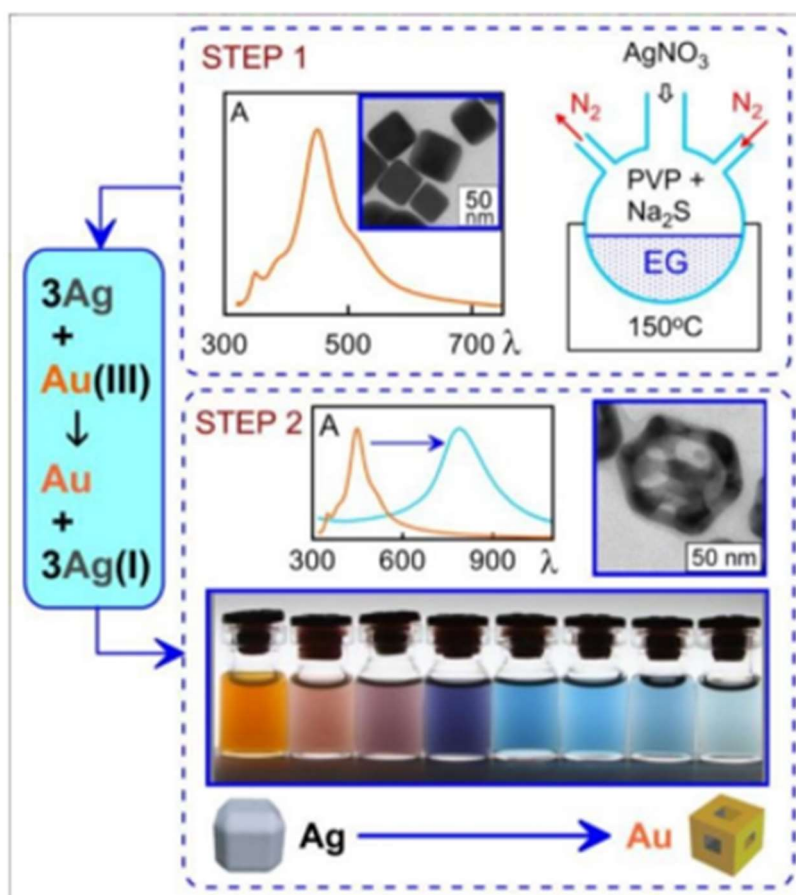
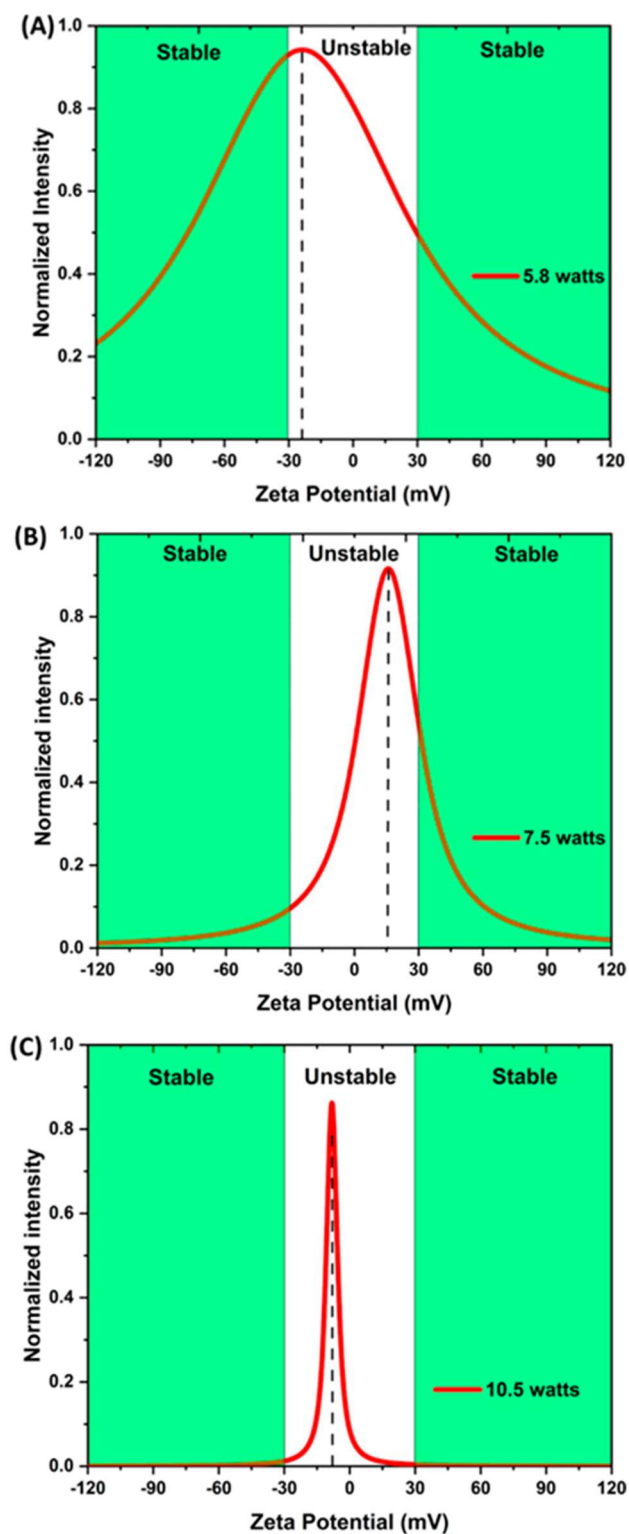


Рисунок 1.13 – Двостадійна схема синтезу AuNCG. На першому етапі утворюються нанокуби срібла розміром приблизно 50 нм з характерним плазмонним резонансом близько 450 нм. Другий етап дає появу пористих наночастинок завдяки процесу гальванічного заміщення. Приклади ТЕМ-зображень нанокубів Ag, зміни кольору колоїду та спектрів екстинкції в процесі синтезу проілюстровано на вставках



a) 1.6 кГц при $P = 5.8$ Вт.; b) 1.9 кГц при $P = 7.5$ Вт.; c) 3.8 кГц при $P = 10.5$ Вт.

Рисунок 1.14 – Дзета-потенціал колоїдів, синтезованих методом PLAL за вище згаданих умов [18]

Розподіл температури спричиняє природну конвекцію, яку можна описати рівнянням Нав'є-Стокса:

$$\rho_s(\mathbf{u}(\mathbf{r}) \cdot \nabla)\mathbf{u}(\mathbf{r}) + \nabla p(\mathbf{r} - \eta \nabla^2 \mathbf{u}(\mathbf{r})) = \mathbf{F}, \quad (1.4)$$

де \mathbf{u} - швидкість рідини, p – тиск, \mathbf{u} - динамічна в'язкість, а \mathbf{F} - сила на одиницю об'єму. Це рівняння пояснює процес природної конвекції навколо нагрітих наночастинок у терапевтичних умовах.

Плазмонні наночастинок відіграють ключову роль у фототерапії завдяки своїй здатності генерувати тепло під впливом лазерного випромінювання. Це тепло викликає ряд термоіндукованих ефектів, серед яких важливими є конвекція Релея-Бенара та конвекція Марангоні. Конвекція Релея-Бенара виникає через градієнт температури, що спричиняє природну циркуляцію рідини навколо нагрітих наноструктур, створюючи потік, що може використовуватися для доставки лікарських засобів до пухлинних клітин.

Конвекція Марангоні, у свою чергу, зумовлена градієнтом поверхневого натягу і виникає при високих температурах на межі розділу рідина-газ. Цей ефект забезпечує доставку молекул до нагрітих областей, що сприяє їх концентруванню біля пухлини і підвищує ефективність лікування.

Комбінація фототермічної терапії (ФТТ) з фотодинамічною терапією (ФДТ) значно підвищує ефективність лікування пухлин завдяки одночасному нагріванню пухлинних клітин та активації фоточутливих агентів. Такий підхід дозволяє створити синергетичний ефект, що сприяє кращому руйнуванню пухлинних клітин за рахунок одночасного впливу на них різними механізмами. Застосування плазмонних наночастинок, які виконують роль теплового джерела і фотосенсибілізатора, дозволяє зменшити інтенсивність лазерного випромінювання, тим самим знижуючи можливі побічні ефекти.

Завдяки розвитку нанотехнологій, нині активно досліджуються наноструктури зі складною морфологією, такі як нанозірки та багаточарові наночастинок. Ці наноструктури мають більшу площу поверхні, що збільшує їхню здатність до поглинання світла та, відповідно, ефективність нагрівання.

Багатошарові наночастинки можуть містити додаткові фоточутливі агенти, що забезпечує можливість комбінованого впливу на пухлинні клітини і, отже, підвищує загальну ефективність терапії.

Для підвищення точності впливу ФТТ плазмонні наночастинки можна функціоналізувати специфічними молекулами, які дозволяють їм вибірково накопичуватися в пухлинних клітинах. Така функціоналізація покращує біосумісність та знижує токсичність, оскільки наночастинки менше впливають на здорові тканини. Це дає можливість застосовувати ФТТ як малоінвазивний метод, що зменшує ризик побічних ефектів і забезпечує краще перенесення терапії пацієнтом.

Плазмонні наночастинки також відкривають нові можливості для персоналізованої медицини. Використовуючи спеціальні методи візуалізації та аналізу, можна оптимізувати параметри лазерного опромінення для кожного конкретного випадку, що дозволить індивідуально налаштувати процес терапії відповідно до особливостей пухлинних тканин у пацієнта. Такий підхід підвищує ефективність ФТТ і забезпечує кращий результат лікування.

2 МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ТЕПЛОВИХ ЯВИЩ В ПЛАЗМОНИХ НАНОЧАСТИНКАХ

2.1 Постановка задачі та загальні співвідношення

Вважатимемо, що сферична металева наночастинка радіусом R знаходиться в середовищі з діелектричною проникністю ϵ_m . При збудженні поверхневих плазмонних резонансів відбувається перегрів наночастинки, величина якого визначається розв'язком системи одномірних стаціонарних рівнянь теплопровідності

$$\begin{cases} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \kappa_0 \frac{dT_1}{dr} \right) = -q; \\ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \kappa \frac{dT_2}{dr} \right) = 0 \end{cases} \quad (2.1)$$

з граничними умовами зшивання на межі наночастинки й оточуючого середовища

$$\begin{cases} T_1(R) = T_2(R); \\ \kappa_0 \frac{dT_1}{dr} \Big|_{r=R} = \kappa \frac{dT_2}{dr} \Big|_{r=R}, \end{cases} \quad (2.2)$$

де T_1 і T_2 – температури частинки й оточуючого середовища; q – густина зовнішнього теплового потоку; κ_0 і κ – коефіцієнти теплопровідності матеріалу наночастинки та оточуючого середовища.

Розв'язок системи рівнянь (2.1) має вигляд

$$\begin{cases} T_1(r) = -\frac{qr^2}{6\kappa_0} + \frac{C_3}{r} + C_4; \\ T_2(r) = \frac{C_1}{r} + C_2, \end{cases} \quad (2.3)$$

де C_1, C_2, C_3 і C_4 – деякі сталі, що визначаються з умов зшивання (2.2) та умов скінченності температур при $r \rightarrow 0$ та $r \rightarrow \infty$

$$\lim_{r \rightarrow 0} T_1 < +\infty; \quad \lim_{r \rightarrow \infty} T_2 = T_\infty. \quad (2.4)$$

З урахуванням умов (2.2) і (2.4) маємо систему рівнянь для визначення сталих C_i ($i = \overline{1, 4}$):

$$\begin{cases} \frac{C_1}{R} + C_2 = -\frac{qR^2}{6\kappa_0} + \frac{C_3}{R} + C_4; \\ \kappa_0 \left(-\frac{qR}{3\kappa_0} - \frac{C_3}{R^2} \right) = -\kappa \frac{C_1}{R^2}; \\ C_2 = T_\infty; \\ C_3 = 0. \end{cases} \quad (2.5)$$

Розв'язуючи систему рівнянь (2.5) матимемо

$$\begin{cases} C_1 = -\frac{q}{4\pi\kappa}; \\ C_2 = T_\infty; \\ C_3 = 0; \\ C_4 = T_\infty + \frac{q}{4\pi\kappa R} \left(1 + \frac{\kappa}{2\kappa_0} \right). \end{cases} \quad (2.6)$$

Таким чином, остаточний розв'язок задачі теплопровідності матиме вигляд

$$\begin{cases} T_1(r) = \frac{q}{4\pi\kappa R} \left(1 + \frac{\kappa}{\kappa_0} \left(1 - \frac{r^2}{R^2} \right) \right) + T_\infty; \\ T_2(r) = \frac{q}{4\pi\kappa r} + T_\infty. \end{cases} \quad (2.7)$$

Оскільки на практиці $\kappa/\kappa_0 \ll 1$, то формули (2.7) набувають вигляду

$$\begin{cases} T_1(r) = \frac{q}{4\pi\kappa R} + T_\infty; \\ T_2(r) = \frac{q}{4\pi\kappa r} + T_\infty. \end{cases} \quad (2.8)$$

Перегрів сферичної наночастинки при опроміненні світлом

$$\Delta T = T_1 - T_\infty = \frac{q}{4\pi\kappa R}, \quad (2.9)$$

а оскільки густина теплового потоку

$$q = C_{\text{abs}} I_0, \quad (2.10)$$

де C_{abs} – переріз поглинання; I_0 – інтенсивність падаючого на наночастинку випромінювання, то з (2.9) і (2.10) отримуємо вираз

$$\Delta T = \frac{C_{\text{abs}} I_0}{4\pi\kappa R}. \quad (2.11)$$

Якщо ввести β і R_{eq} – параметр форми й еквівалентний радіус наночастинки, то формулу

$$\Delta T = \frac{C_{\text{abs}} I_0}{4\pi k \beta R_{\text{eq}}} \quad (2.12)$$

можна застосовувати для наночастинок, що мають форму циліндра і диска.

Зрозуміло, що для сферичної наночастинки

$$\beta = 1, \quad R_{\text{eq}} = R \quad (2.13)$$

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

$$V_{\text{sph}} = V_{\text{cyl}}, \quad V_{\text{sph}} = V_{\text{disk}} \quad (2.14)$$

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:

$$R_{\text{eq}}^{\text{cyl}} = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{3}{2}d^2l}, \quad R_{\text{eq}}^{\text{disk}} = \frac{1}{2} \sqrt[3]{\frac{3}{2}d^2h}. \quad (2.15)$$

В свою чергу, співвідношення для параметру форми циліндра / диска мають вигляд:

$$\beta_{\text{cyl}} = 1 + 0,96587 \ln^2 \left(\frac{l}{d} \right), \quad (2.16)$$

$$\beta_{\text{disk}} = \exp \left\{ 0,040 - 0,0124 \ln \left(\frac{h}{d} \right) + 0,0677 \ln^2 \left(\frac{h}{d} \right) - 0,00457 \ln^3 \left(\frac{h}{d} \right) \right\}, \quad (2.17)$$

Переріз поглинання наночастинки визначається виразом

$$C_{\text{abs}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_m} \left(\frac{2}{3} \text{Im} \alpha_{\perp} + \frac{1}{3} \text{Im} \alpha_{\parallel} \right), \quad (2.18)$$

де діагональні компоненти тензора поляризованості

$$\alpha_{\perp(\parallel)}(\omega) = V \frac{\epsilon_{\perp(\parallel)}(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}(\epsilon_{\perp(\parallel)}(\omega) - \epsilon_m)}, \quad (2.19)$$

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

$$\epsilon_{\perp(\parallel)}(\omega) = \epsilon^{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)})}. \quad (2.20)$$

У формулах (8) і (9): V – об’єм наночастинки; $\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}$ – деполаризуючі фактори; ϵ^∞ – внесок міжзонних переходів у діелектричну функцію; ω_p – плазмова частота, а ефективна швидкість релаксації

$$\gamma_{\text{eff}}^{\perp(\parallel)} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s^{\perp(\parallel)} + \gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)}. \quad (2.21)$$

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.

2.2 Перегрів сферичних, циліндричних та дискових наночастинок

Конкретизуємо тепер наведену вище теорію для сферичних, циліндричних і дискових наночастинок.

Для сферичних частинок $\mathcal{L}_\perp = \mathcal{L}_\parallel = 1/3$, а тому співвідношення (2.18) – (2.21) набувають вигляду

$$C_{\text{abs}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_m} \text{Im} \alpha; \quad (2.22)$$

$$\alpha_\perp = \alpha_\parallel = \alpha(\omega) = 3V \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_m}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m}; \quad (2.23)$$

$$\epsilon_\perp = \epsilon_\parallel = \epsilon(\omega) = \epsilon^\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{eff}})}; \quad (2.24)$$

$$\gamma_{\text{eff}} = \gamma_{\text{bulk}} + \gamma_s + \gamma_{\text{rad}}, \quad (2.25)$$

де

$$\gamma_s = \mathcal{A}(\omega, R) \frac{v_F}{R}; \quad (2.26)$$

$$\gamma_{\text{rad}} = \frac{V}{6\pi} \sqrt{\frac{\epsilon^\infty + 2\epsilon_m}{\epsilon_m}} \left(\frac{\omega_p}{c}\right)^3 \mathcal{A}(\omega, R) \frac{v_F}{R}, \quad (2.27)$$

$$\mathcal{A}(\omega, R) = \frac{3}{4} \frac{1}{\epsilon^\infty + 2\epsilon_m} \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \left[1 - \frac{2v_s}{\omega} \sin \frac{\omega}{v_s} + \frac{2v_s^2}{\omega^2} \left(1 - \cos \frac{\omega}{v_s}\right) \right], \quad (2.28)$$

а $v_s = v_F/2R$ – частота індивідуальних осциляцій електронів; v_F – швидкість Фермі електронів.

Для циліндричних і дискових наночастинок, еквівалентним яким є витягнутий та сплюснений сфероїди, відповідно, вирази (2.18) і (2.21) зберігають свій вигляд, а швидкості поверхневої релаксації та радіаційного загасання задаються виразами:

$$\gamma_s^{\perp(\parallel)} = \frac{9}{16} \frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\epsilon_m + \mathcal{L}_{\perp(\parallel)}(1 - \epsilon_m)} \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \frac{v_F}{2R} \mathcal{F}_{\perp(\parallel)}(\varrho_{\text{eff}}); \quad (2.29)$$

$$\gamma_{\text{rad}}^{\perp(\parallel)} = \frac{V}{8\pi} \frac{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}}{\sqrt{\epsilon_m \left[\epsilon^\infty + \left(\frac{1}{\mathcal{L}_{\perp(\parallel)}} - 1\right) \epsilon_m \right]}} \left(\frac{\omega_p}{c}\right)^3 \left(\frac{\omega_p}{\omega}\right)^2 \frac{v_F}{2R} \mathcal{F}_{\perp(\parallel)}(\varrho_{\text{eff}}); \quad (2.30)$$

де фактори деполаризації та розмірно-залежні функції визначаються наступним чином [24,25]:

– для витягнутого сфероїда

$$\mathcal{L}_{\parallel} = \frac{\varrho_{\text{eff}}^2}{2(1-\varrho_{\text{eff}}^2)^{3/2}} \left(\ln \frac{1+\sqrt{1-\varrho_{\text{eff}}^2}}{1-\sqrt{1-\varrho_{\text{eff}}^2}} - 2\sqrt{1-\varrho_{\text{eff}}^2} \right), \quad \mathcal{L}_{\perp} = \frac{1}{2}(1-\mathcal{L}_{\parallel}); \quad (2.31)$$

$$\mathcal{F}_{\perp}(\varrho_{\text{eff}}) = (1-\varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \left\{ 2 \left(\frac{3}{4} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \left(\frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} \right) + \varrho_{\text{eff}} \left(\frac{3}{2} - \varrho_{\text{eff}}^2 \right) \sqrt{1-\varrho_{\text{eff}}^2} \right\}; \quad (2.32)$$

$$\mathcal{F}_{\parallel}(\varrho_{\text{eff}}) = (1-\varrho_{\text{eff}}^2)^{-\frac{3}{2}} \left\{ \frac{\pi}{2} - \arcsin \varrho_{\text{eff}} + \varrho_{\text{eff}} (1-2\varrho_{\text{eff}}^2) \sqrt{1-\varrho_{\text{eff}}^2} \right\}; \quad (2.33)$$

– для сплюсненого сфероїда

$$\mathcal{L}_{\parallel} = \frac{\varrho_{\text{eff}}^2}{2(\varrho_{\text{eff}}^2-1)^{3/2}} \left(\sqrt{\varrho_{\text{eff}}^2-1} - \arctg \sqrt{\varrho_{\text{eff}}^2-1} \right), \quad \mathcal{L}_{\perp} = \frac{1}{2}(1-\mathcal{L}_{\parallel}); \quad (2.34)$$

$$\mathcal{F}_{\perp}(\varrho_{\text{eff}}) = \frac{1}{2}(\varrho_{\text{eff}}^2-1)^{-\frac{3}{2}} \left\{ \varrho_{\text{eff}} (2\varrho_{\text{eff}}^2-3) \sqrt{\varrho_{\text{eff}}^2-1} + (4\varrho_{\text{eff}}^2-3) \ln(\varrho_{\text{eff}} + \sqrt{\varrho_{\text{eff}}^2-1}) \right\}; \quad (2.35)$$

$$\mathcal{F}_{\parallel}(\varrho_{\text{eff}}) = (\varrho_{\text{eff}}^2-1)^{-\frac{3}{2}} \left\{ \varrho_{\text{eff}} (2\varrho_{\text{eff}}^2-1) \sqrt{\varrho_{\text{eff}}^2-1} - \ln(\varrho_{\text{eff}} + \sqrt{\varrho_{\text{eff}}^2-1}) \right\}. \quad (2.36)$$

Відзначимо, що зв'язок між аспектним та ефективним аспектним відношенням для циліндрів і дисків [24,25]

$$\varrho_{\text{eff}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \varrho, \quad (2.37)$$

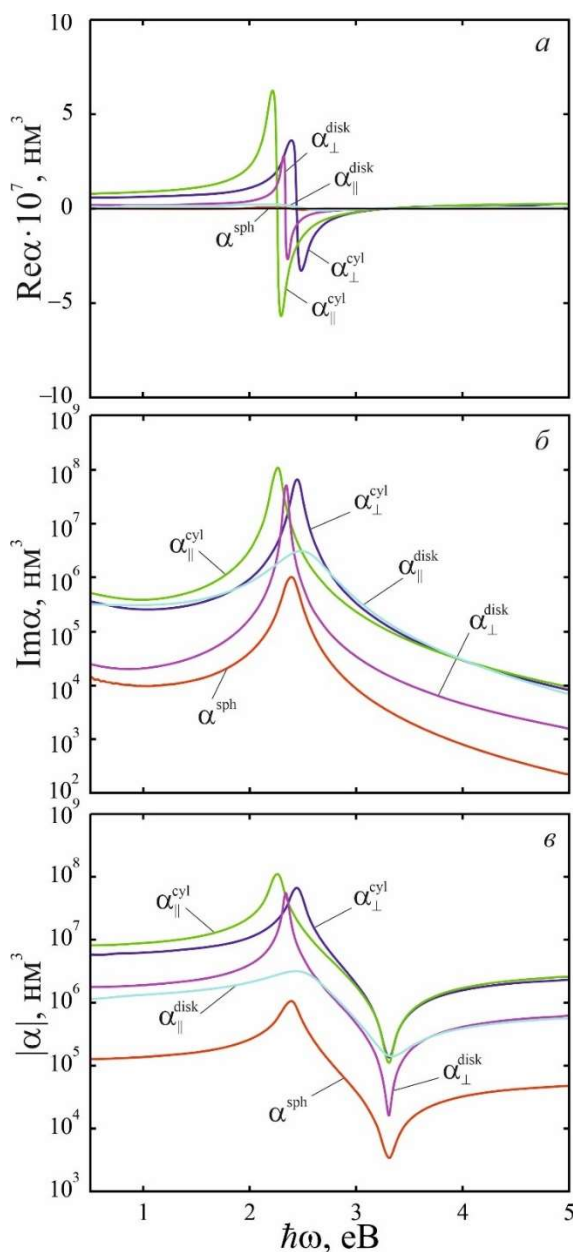
а аспектні відношення для циліндрів і дисків

$$\varrho = \frac{2R}{l}, \quad \varrho = \frac{D}{H}. \quad (2.38)$$

2.3 Результати розрахунків та їх обговорення

Розрахунки проводилися для сферичних, циліндричних та дискових наночастинок різних розмірів та різного складу. Параметри матеріалів, необхідні для розрахунків в таблиці 2.1.

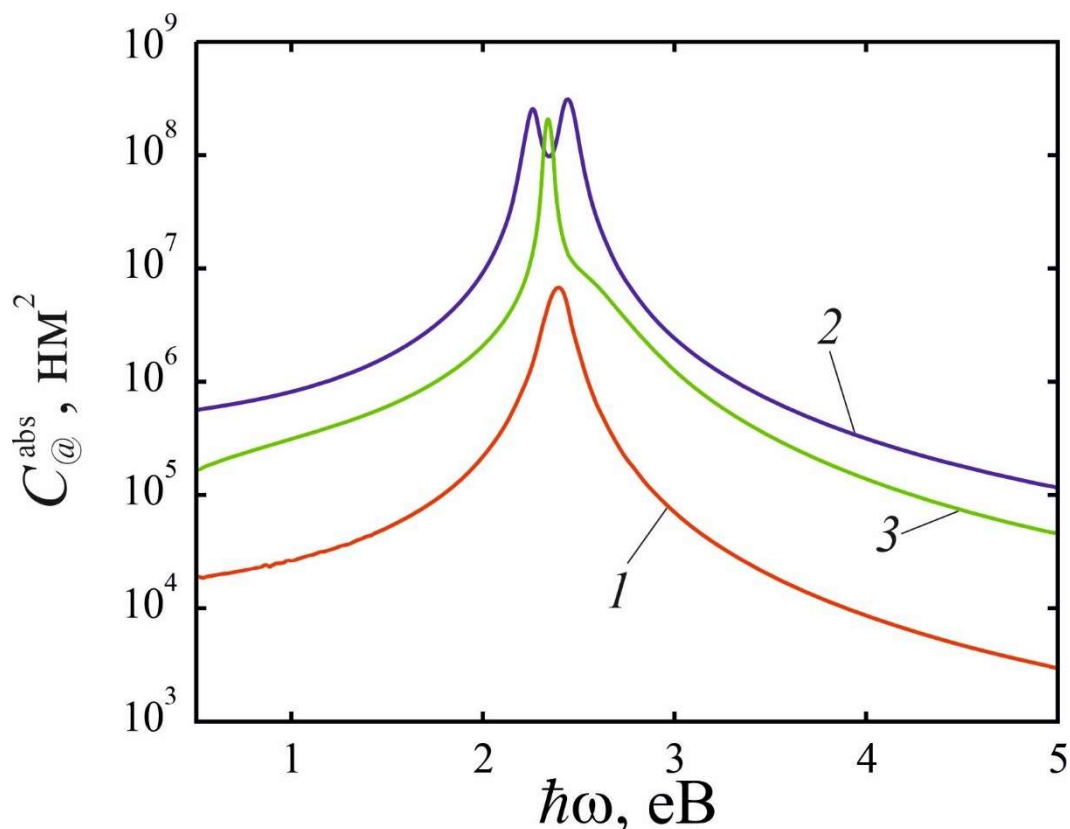
На рис 2.1 наведено криві частотних залежностей дійсної, уявної частин і модуля поляризованості сферичної частинки і діагональних компонентів тензора поляризованості циліндричної і дискової частинок. Відзначимо, що $Re \alpha(\omega)$ у всіх випадках є знакозмінною функцією частоти, тоді як $Im \alpha(\omega) > 0$ у всьому досліджуваному спектральному діапазоні. Оскільки $Re \alpha \sim Im \alpha$ ($Re \alpha_1(II) \sim Im \alpha_1(II)$), то криві $|\alpha(\omega)|, |\alpha_{\perp(II)}(\omega)|$ мають риси як кривих $Re \alpha, (Re \alpha_{\perp(II)})$ так і $Im \alpha (Im \alpha_{\perp(II)})$. Амплітуди $\max Im \alpha_{1(II)}$ для циліндричних і дискових частинок на 1-2 порядки перевищують $\max Im \alpha$ для сферичних частинок, а для частот поверхневого плазмонного резонансу, які відповідають $\max Im \alpha_{1(II)}$ справедливі нерівності: для циліндру $\omega_{sp}^{\perp} > \omega_{sp}^u$, для диску $\omega_{sp}^{II} > \omega_{sp}^{\perp}$. Крім того, вказані амплітуди завжди більші для першого максимуму ($\max Im \alpha_{II} > \max Im \alpha_1$ для циліндру і $\max Im \alpha_1 > \max Im \alpha_{II}$). Також треба відмітити, що $\Delta\omega_{sp}^{cyl} > \Delta\omega_{sp}^{disk}$.



а – дійсна частина; б – уявна частина; в – модуль;

1 – сферична частинка з $R = 50$ нанометрів; 2 – поперечна компонента циліндричної частинки з $2r = 66,67$ нанометрів, 3 – поздовжня компонента циліндричної частинки з $2r = 66,67$ нанометрів, $l = 150$ нанометрів; 4 – поперечна компонента дискової частинки з $D = 163,3$ нанометрів, $H = 25$ нанометрів; 5 – поздовжня компонента дискової частинки з $D = 163,3$ нанометрів, $H = 25$ нанометрів

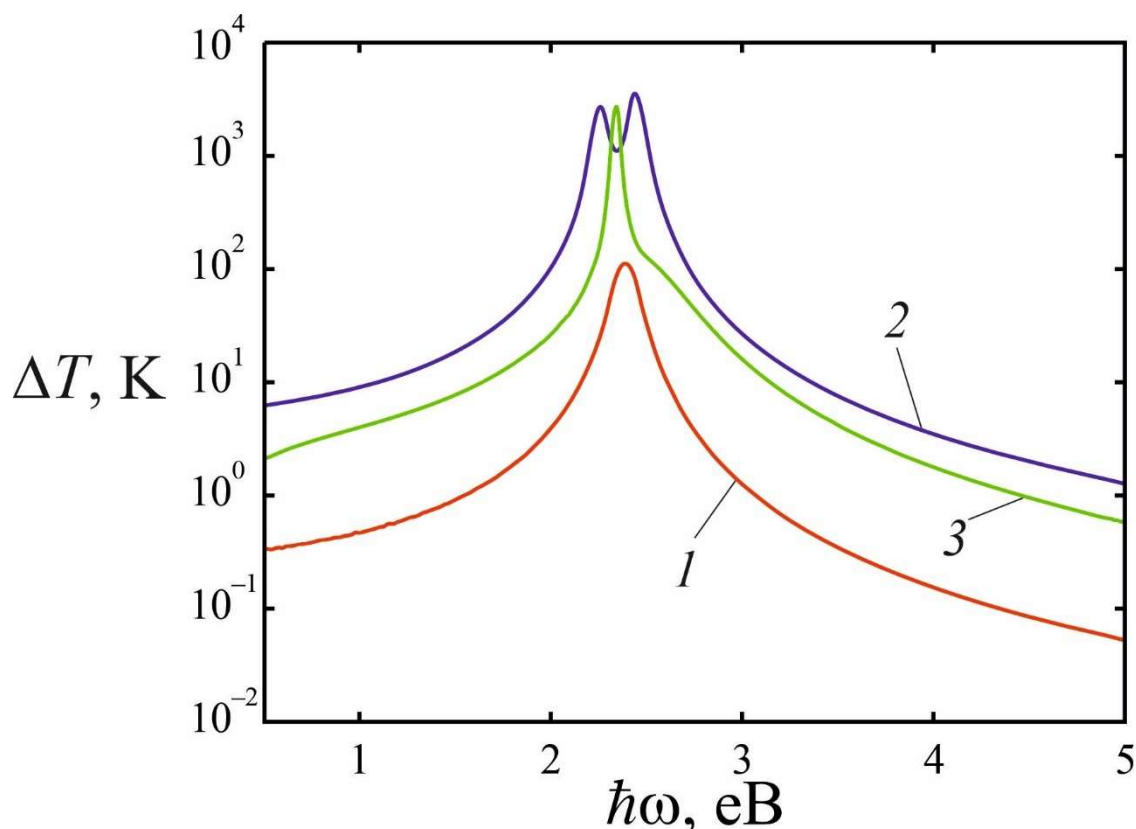
Рисунок 2.1 – Частотні залежності поляризованості металевих наночастинок



1 – сферичні частинки ($R = 50$ нанометрів); 2 – циліндричні частинки ($2r = 66.67$ нанометрів, $l = 150$ нанометрів); 3 – дискові частинки ($D = 163,3$ нанометри, $H = 25$ нанометрів)

Рисунок 2.2 – Частотні залежності перерізу поглинання металевих наноструктур різної геометрії

Частотні залежності перерізу поглинання для золотих наночастинок у формі кулі, циліндру та диску представлено на рис 2.2. Відповідна крива для циліндрів має два чітко виражені максимуми, які відповідають повздовжньому та поперечному поверхневим плазмонним резонансам. Оскільки відстань між максимумами повздовжньої та поперечної компонент тензора поляризованості дискової частинки є малою, то другий максимум кривої C_{abs}^{disk} (крива 3) на рис 2.2 вироджується в перегин.



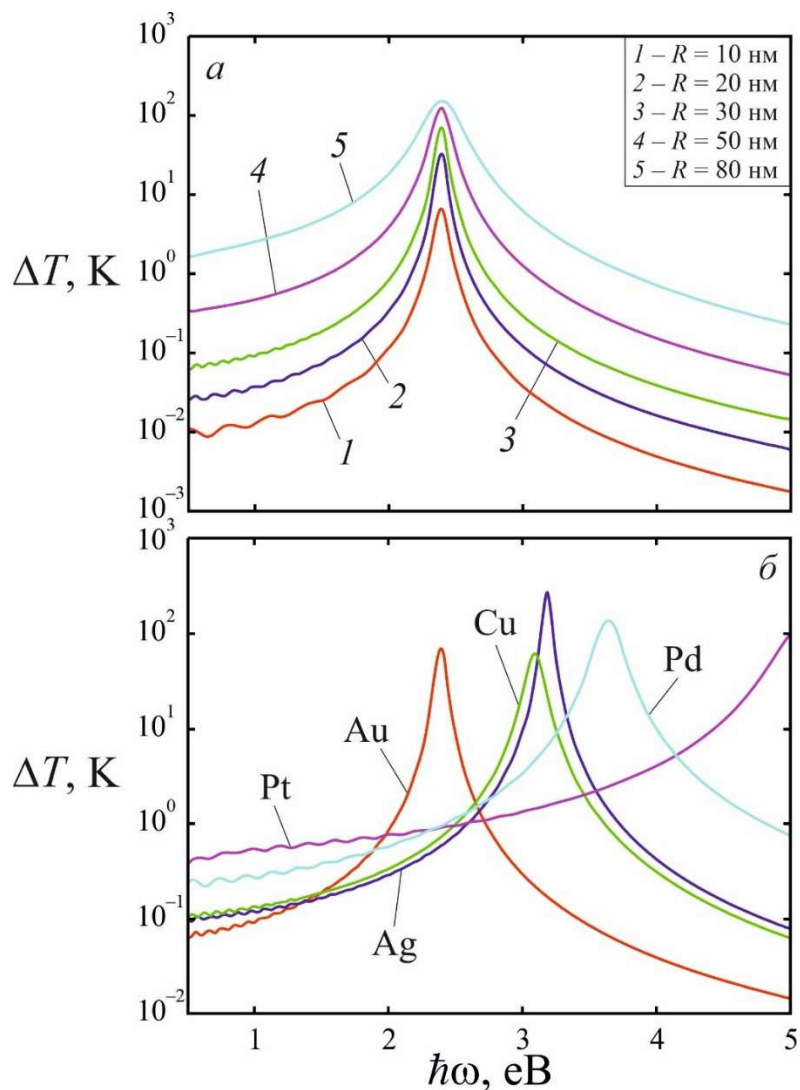
1 – сферичні частинки ($R = 50$ нанометрів); 2 – циліндричні частинки ($2r = 66.67$ нанометрів, $l = 150$ нанометрів); 3 – дискові частинки ($D = 163,3$ нанометри, $H = 25$ нанометрів)

Рисунок 2.3 – Частотні залежності перегріву металевих наночастинок різної геометрії

На рис 2.3 зображено криві частотних залежностей перегріву золотих нанокул, циліндрів і дисків. Внаслідок того, що $\Delta T \sim Cabs$ криві $\Delta T(\omega)$ і $Cabs(\omega)$ мають однаковий вигляд, а перегрів циліндричних і дискових наночастинок завжди більший ніж для сферичних. Звідси випливає, що на практиці, де потрібний невеликий перегрів доцільно використовувати сферичні частинки, а не циліндричні або дискові.

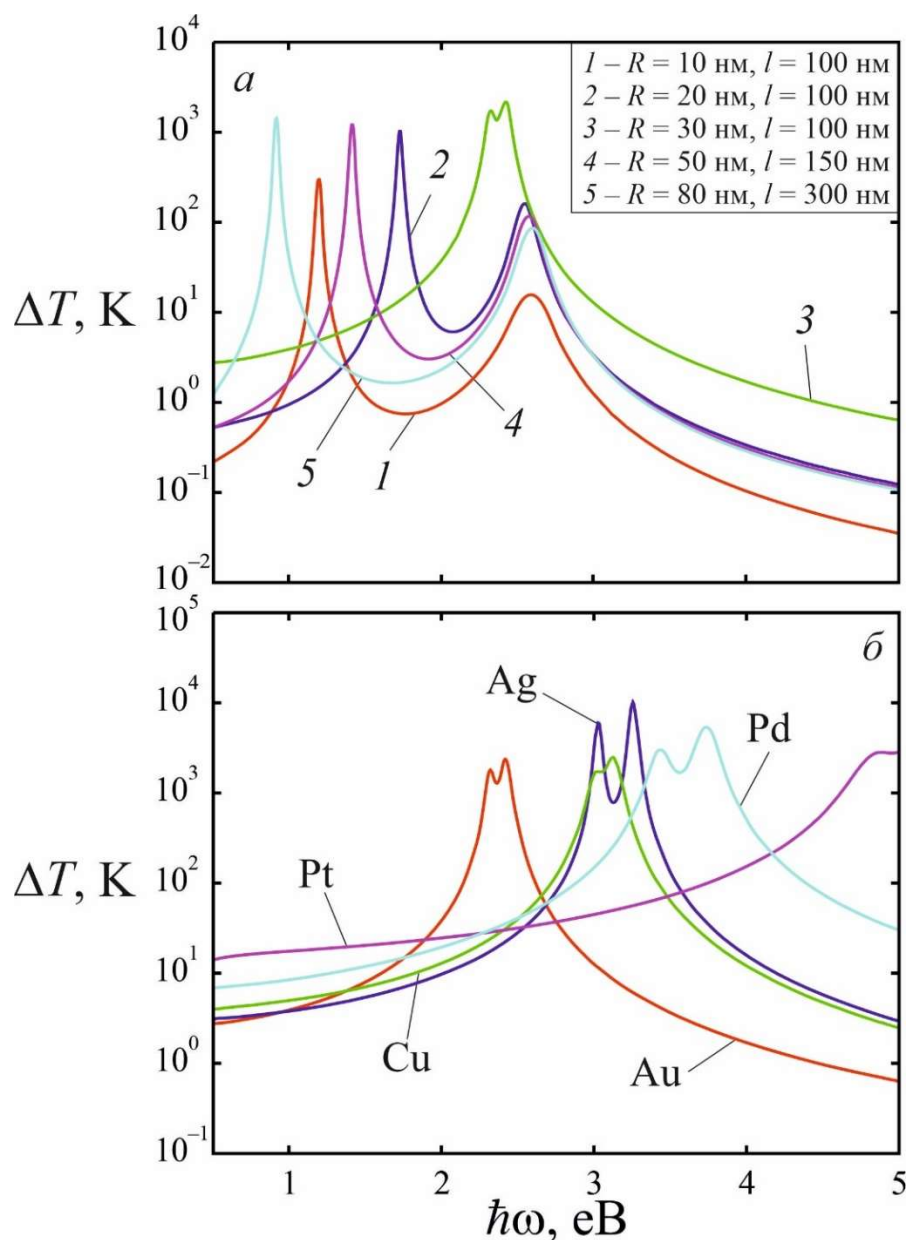
Частотні залежності перегріву для частинок різних розмірів і різного складу усіх досліджуваних форм приводяться на рис 2.4, 2.5, 2.6. Відмітимо, що для сферичних частинок $Au\Delta T(\omega)$ має один максимум, причому його

спектральне положення не залежить від радіусу частинки, а його амплітуда зростає зі збільшенням радіусу (рис 2.4, а).



а – частинки різних розмірів (1 – $R = 10$ нанометрів; 2 – $R = 20$ нанометрів; 3 – $R = 30$ нанометрів; 4 – $R = 50$ нанометрів; 5 – $R = 80$ нанометрів); б – частинки різних металів ($R = 30$ нанометрів)

Рисунок 2.4 – Частотні залежності перегріву сферичних металевих наночастинок з різними параметрами



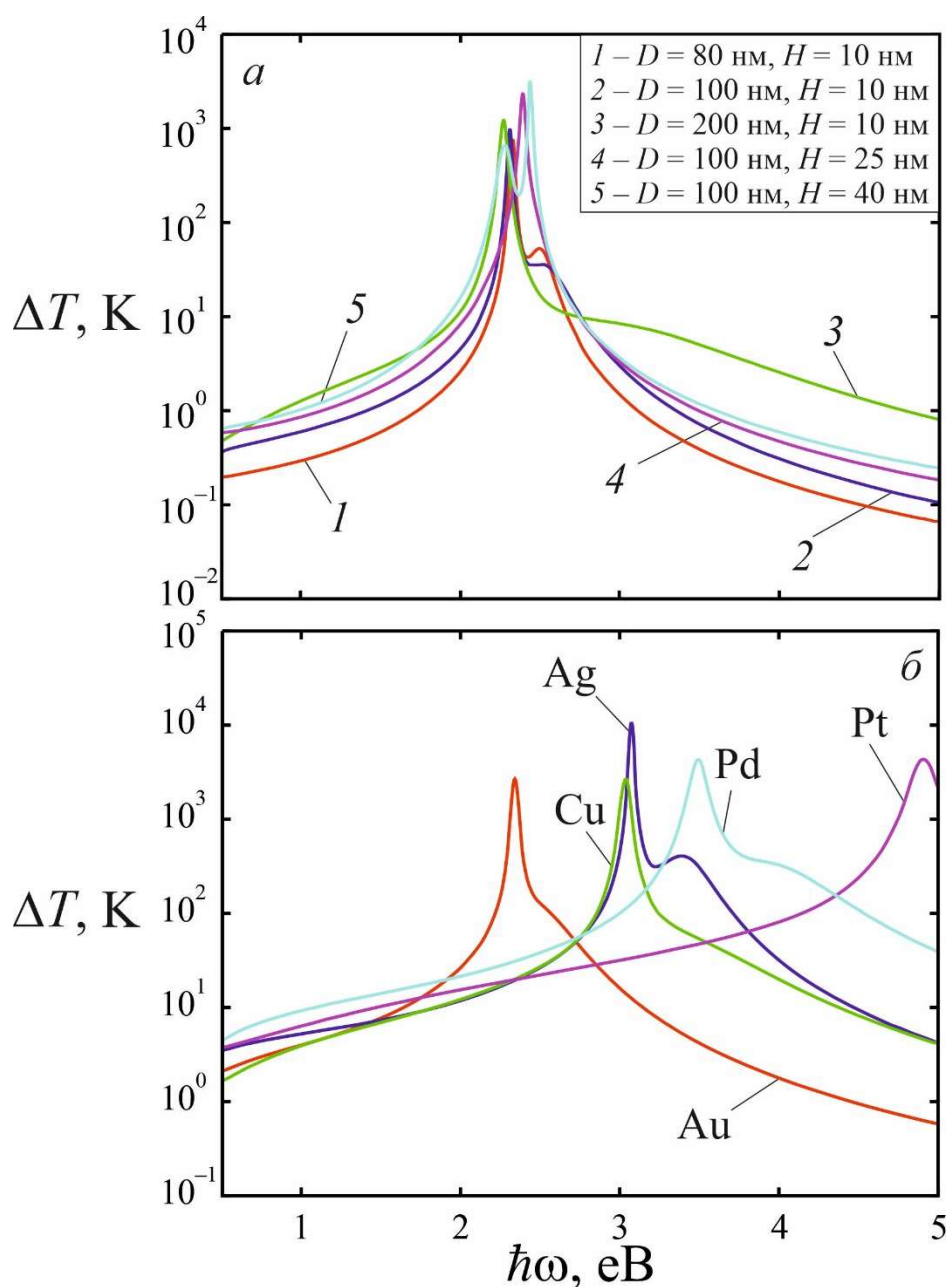
а – частинки різних розмірів (1 – $R = 10$ нанометрів, $l = 100$ нанометрів; 2 – $R = 20$ нанометрів, $l = 100$ нанометрів; 3 – $R = 50$ нанометрів, $l = 100$ нанометрів; 4 – $R = 20$ нанометрів, $l = 150$ нанометрів; 5 – $R = 20$ нанометрів, $l = 300$ нанометрів); б – частинки різних металів ($R = 30$ нанометрів, $l = 100$ нанометрів)

Рисунок 2.5 – Частотні залежності перегріву циліндричних частинок з різними параметрами

Для циліндричних нанопластинок Au криві $\Delta T(\omega)$ мають два максимуми (рис 2.5, а) причому відстань між ними зменшується зі збільшенням спектрального відношення (наближення значень радіуса і висоти циліндра).

Зменшення відстані між максимумами має місце за рахунок суттєвого “блакитного” зсуву першого максимуму. Відносно частотної залежності розігріву дискових частинок Au різних розмірів треба відзначити, що $\max \Delta T(\omega)$ розташовані близько один до одного, а при $H \rightarrow D$ практично співпадають, або другий максимум вироджується в перегин (рис 2.6, а) Відносне положення $\max \Delta T$ для частинок різної форми і різного складу визначається оптичними властивостями.

Оскільки $\omega_p^{Au} < \omega_p^{Ag} < \omega_p^{Cu} < \omega_p^{Pt}$ то і відповідні $\max \Delta T$ для частинок різної форми і складу розташовані в такому ж порядку (рис 2.4, б, 2.5, б, 2.6, б).



а – частинки різних розмірів (1 – $R = 10$ нанометрів, $l = 100$ нанометрів; 2 – $R = 20$ нанометрів, $l = 100$ нанометрів; 3 – $R = 50$ нанометрів, $l = 100$ нанометрів; 4 – $R = 20$ нанометрів, $l = 150$ нанометрів; 5 – $R = 20$ нанометрів, $l = 300$ нанометрів); б – частинки різних металів ($R = 30$ нанометрів, $l = 100$ нанометрів)

Рисунок 2.6 – Частотні залежності перегріву дисккових частинок з різними параметрами

ВИСНОВКИ

Одержано частотні залежності поляризованості діагональних компонент тензора поляризованості, перерізу поглинання і перегріву наночастинок різних розмірів, форми і складу.

Показано, що амплітуди максимумів уявних частин діагональних компонент тензора поляризованості циліндра і диска суттєво переважають амплітуду максимуму уявної частинки поляризованості сферичної наночастинок, а розщеплення частоти поверхневого плазмонного для циліндричних наночастинок завжди більше ніж для дискових.

Продемонстровано, що криві частотних залежностей перерізу поглинання і температурного перегріву мають один максимум для сферичних частинок і два максимума для наноциліндрів і нанодисків, причому ці максимумами відповідають частотам повздовжнього і поперечного плазмонного резонансу.

Встановлено, що перегрів циліндричних та дискових наночастинок завжди більший ніж для сферичних, тобто у випадках де потрібен відносно невеликий перегрів доцільно використовувати сферичні наночастинок.

Доведено, що максимальних перегрівів сферичних наночастинок тим більший, чим більше її радіус, а відстань між максимумами перегріву для циліндричної наночастинок суттєво більше ніж для дискової.

Показано, що відстань між максимумами перегріву для наноциліндрів і нанодисків збільшується зі зменшенням аспектного відношення.

Продемонстровано, що відносне положення максимумів перегріву для наночастинок розглянутих форм і з різних металів визначається такою характеристикою металів як плазмова частота і в якому порядку ця частота зростає, в такому ж порядку і розташовується максимумами перегріву.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Si Yin Tee, Enyi Ye. Recent advancements in coinage metal nanostructures and bio-applications. RSC Publishing Home – Chemical Science Journals, Books and Databases. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/ma/d0ma00829j> (date of access: 19.12.2024).
2. Juanzhu Yan, Boon K. Teo, Nanfeng Zheng. Surface chemistry of atomically precise coinage-metal nanoclusters: from structural control to surface reactivity and catalysis - pubmed. PubMed. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30433756/> (date of access: 19.12.2024).
3. A. Stephen K. Hashmi. Introduction: Gold Chemistry. ACS publications. URL: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.chemrev.1c00393> (date of access: 19.12.2024).
4. Functionalization of metal and carbon nanoparticles with potential in cancer theranostics / Nicolò Mauro et al. MDPI. URL: <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/11/3085> (date of access: 19.12.2024).
5. Manipulating Light–Matter Interactions in Plasmonic Nanoparticle Lattices / Danqing Wang et al. ACS publications. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.accounts.9b00345> (date of access: 19.12.2024).
6. Davis T. J., Gómez D. E., Roberts A. Plasmonic circuits for manipulating optical information. De Gruyter. URL: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/nanoph-2016-0131/html> (date of access: 19.12.2024).
7. Green silver and gold nanoparticles: biological synthesis approaches and potentials for biomedical applications / A. Rónavári et al. MDPI.

- URL: <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/4/844> (date of access: 19.12.2024).
8. Tunable LSPR of silver/gold bimetallic nanoframes and their SERS activity for methyl red detection / Xuan Hoa Vu et al. RSC Publishing Home – Chemical Science Journals, Books and Databases. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/ra/d1ra01477c> (date of access: 19.12.2024).
 9. Anisotropic metal nanoparticles for surface enhanced Raman scattering / J. Reguera et al. RSC Publishing Home – Chemical Science Journals, Books and Databases. URL: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/cs/c7cs00158d> (date of access: 19.12.2024).
 10. Silver-Based plasmonic nanoparticles for and their use in biosensing / A. Loiseau et al. MDPI. URL: <https://www.mdpi.com/2079-6374/9/2/78> (date of access: 19.12.2024).
 11. S. Anu Mary Ealia, M. P. Saravanakumar. Radware Bot Manager Captcha. IOPscience. URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/263/3/032019/meta> (date of access: 19.12.2024).
 12. SERS sensing properties of new graphene/gold nanocomposite / Giulia Neri et al. MDPI. URL: <https://www.mdpi.com/2079-4991/9/9/1236> (date of access: 19.12.2024).
 13. Silicon Nanoparticles Produced by Femtosecond Laser Ablation in Ethanol: Size Control, Structural Characterization, and Optical Properties. ACS publications. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp102174y> (date of access: 19.12.2024).
 14. Szeffler B. Nanotechnology, from quantum mechanical calculations up to drug delive | IJN. Dove Medical Press - Open Access Publisher of Medical Journals. URL: <https://www.dovepress.com/nanotechnology-from-quantum-mechanical-calculations-up-to-drug-deliver-peer-reviewed-fulltext-article-IJN> (date of access: 19.12.2024).

15. G. Guillaume Baffou, Romain Quidant, F. Javier García de Abajo. Nanoscale Control of Optical Heating in Complex Plasmonic Systems. ACS publications. URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn901144d> (date of access: 19.12.2024).
16. Kenneth B. Crozier. Quo vadis, plasmonic optical tweezers? - PMC. PMC Home. URL: <https://pmc.ncbi.nlm.nih.gov/articles/PMC6445829/> (date of access: 19.12.2024).
17. Nthabeleng Hlapisi, Sandile P. Songca, Peter A. Ajibade. Capped plasmonic gold and silver nanoparticles with porphyrins for potential use as anticancer agents—a review. MDPI. URL: <https://www.mdpi.com/1999-4923/16/10/1268> (date of access: 19.12.2024).
18. Rahman A., Guisbiers G. Synthesis of nickel-based nanoparticles by pulsed laser ablation in liquids: correlations between laser beam power, size distribution and cavitation bubble lifetime. MDPI. URL: <https://www.mdpi.com/2075-4701/14/2/224> (date of access: 19.12.2024).
19. Nanoparticles engineering by pulsed laser ablation in liquids: concepts and applications. MDPI. URL: <https://www.mdpi.com/2079-4991/10/11/2317> (date of access: 19.12.2024).
20. Abdul Subhan, Abdel-Hamid Ismail Mourad, Yarub Al-Douri. Influence of laser process parameters, liquid medium, and external field on the synthesis of colloidal metal nanoparticles using pulsed laser ablation in liquid: a review. MDPI. URL: <https://www.mdpi.com/2079-4991/12/13/2144> (date of access: 19.12.2024).
21. Photothermal and Photodynamic Therapy of Tumors with Plasmonic Nanoparticles: Challenges and Prospects. MDPI. URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/4/1606> (date of access: 19.12.2024).
22. Moustafa R. K. Ali, Yue Wu, Mostafa A. El-Sayed. Gold-Nanoparticle-Assisted plasmonic photothermal therapy advances toward clinical

- application. ACS publications.
URL: <https://par.nsf.gov/servlets/purl/10104046> (date of access: 19.12.2024).
23. Kotsifaki D. G., Chormaic S. N. The role of temperature-induced effects generated by plasmonic nanostructures on particle delivery and manipulation: a review. De Gruyter.
URL: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/nanoph-2022-0014/html?lang=en> (date of access: 19.12.2024).
24. Korotun, A.V. Optical absorption of a composite with randomly distributed metallic inclusions of various shapes [Text] / A. V. Korotun, N. I. Pavlyshche // Functional Materials. – 2022. – V. 29. -No. 4. – P. 567-575
25. 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.