

Оптические свойства ансамбля наночастиц золота в ближнем и дальнем полях^{*,**}

Н.Н.Недялков, А.Диковска, И.Димитров, Ру.Ников, П.А.Атанасов, Р.А.Тошкова, Е.Г.Гардева, Л.С.Йоссифова, М.Т.Александров

Оптические свойства кластеров наночастиц золота проанализированы с точки зрения возможности использования в биофотонике, где спектры поглощения и рассеяния имеют решающее значение. Для теоретического описания оптических свойств двумерных ансамблей наночастиц в ближнем и дальнем полях применяются обобщенная многочастичная теория Ми и метод конечных разностей во временном представлении. Рассматриваемая система состоит из сферических наночастиц золота с диаметрами в диапазоне 20–200 нм, формирующих 2D-кластеры в воде. Характеристики спектров поглощения и рассеяния в дальнем поле в зависимости от размера кластера, размеров частиц и расстояния между ними исследуются для упорядоченной гексагональной структуры ансамблей частиц. Установлено, что область эффективного поглощения может быть сдвинута в инфракрасную часть спектра за счет увеличения размера ансамбля и уменьшения расстояния между частицами. Увеличение размера ансамбля также приводит к повышению эффективности рассеяния, тогда как поглощение уменьшается. Распределение интенсивности в ближнем поле неоднородно по ансамблю, т. к. наблюдается формирование зон, интенсивности излучения в которых увеличена примерно на два порядка. Представлены также оптические характеристики ансамбля, конфигурация которого соответствует конфигурации из реальных экспериментов по осаждению наночастиц золота на раковые клетки. На основе полученных результатов могут быть разработаны массивы наночастиц для использования в биофотонике, биоимиджинге и фототермической терапии.

Ключевые слова: ансамбли наночастиц золота, оптические свойства, возбуждение плазмонов.

1. Введение

Прогресс в изготовлении наночастиц и в манипулировании ими активизирует исследования, направленные на получение надежного описания их уникальных свойств и разработку новых приложений [1]. В большинстве этих приложений используются специфические особенности взаимодействия наночастиц, а также свойства электромагнитного поля. Для наночастиц благородных металлов это взаимодействие связано с возможностью эффективно возбуждения в этих структурах плазмонов, что резко меняет их оптические свойства [2, 3]. Для этих металлов резонансная частота лежит в спектральном диапазоне ближнего ультрафиолета, в котором работают коммерчески доступные лазерные системы. В условиях резонанса коэффициенты поглощения и рассеяния света значительно увеличиваются и их значения могут на несколько порядков превышать аналогичные коэффициенты для органических красителей, используемых в фототермической

и фотодинамической терапии [4]. Возбуждение плазмонов также приводит к проявлению специфических свойств электромагнитного поля в непосредственной близости от наночастиц [5]. Напряженность поля может быть значительно увеличена в так называемых горячих точках, характерный размер которых определяется размерами частиц. Таким образом, можно обойти дифракционный предел, введенный для обычной оптики, и достичь локализации интенсивности света на размерах, меньших длины волны падающего излучения.

Теоретические и экспериментальные исследования свойств наночастиц благородных металлов [2, 3, 6] показывают, что они могут быть эффективно модифицированы, т. к. частота плазмонного резонанса зависит от их размера, формы и ориентации по отношению к поляризации падающего излучения, диэлектрических свойств окружения, геометрии облучения. Эти свойства нашли применения в биологических приложениях, где наночастицы благородных металлов используются для целевой доставки лекарств [7], и в биоимиджинге [4]. Увеличение поглощения наночастицей излучения в резонансных условиях может также приводить к ее сильному нагреву, что повлечет за собой необратимые химические последствия, денатурацию белка либо образование пузырьков в биоматериале в окрестностях наночастицы. Поскольку размер клеток и их органелл попадает в микронный и субмикронный диапазон, применение наночастиц может обеспечить сильную локализацию обрабатываемой области даже в пределах клетки. Более того, путем изменения параметров частиц, таких как их форма, размер и структура, резонансная частота может быть сдвинута к окну прозрачности биоткани [8, 9] и при этом световым воздействием будет затронута только область в непосредствен-

* Доложена на XIX Международной конференции по современным лазерным технологиям (ALT¹¹), Болгария, Золотые пески, сентябрь 2011 г.

** Перевод с англ. В.В.Шувалова.

N.N.Nedyalkov, A.Dikovska, I.Dimitrov, Ru.Nikov, P.A.Atanasov. Institute of Electronics, Bulgarian Academy of Sciences, Tzarigradsko shoushe 72, Sofia 1784, Bulgaria; e-mail: nnn_1900@yahoo.com
R.A.Toshkova, E.G.Gardeva, L.S.Yossifova, M.T.Alexandrov. Institute of Experimental Morphology, Pathology and Anthropology, Bulgarian Academy of Sciences, G. Bonchev Street, bl. 25, Sofia 1113, Bulgaria

Поступила в редакцию 24 мая 2012 г., после доработки – 18 июля 2012 г.

ной близости от наночастицы. Повышение интенсивности излучения в ближнем поле в окрестности наночастиц является основой спектроскопии комбинационного рассеяния, усиленного поверхностью (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, SERS), которая способна детектировать даже одиночную молекулу [10].

Уникальные свойства наночастиц становятся еще более впечатляющими, когда рассматриваются двух- и трехмерные ансамбли [6, 11]. В этих случаях оптический спектр имеет более сложную структуру, обусловленную электромагнитным взаимодействием соседних частиц [12–15]. Когда расстояние между частицами меньше их диаметра, реализуется взаимодействие в ближнем поле и напряженность поля сильно локализуется в промежутке между частицами. Этот эффект также вызывает сдвиг резонансной частоты относительно резонансной частоты одной частицы. Для частиц, отстоящих друг от друга на большие расстояния, реализуется взаимодействие в дальнем поле, поскольку на него влияет интерференция рассеянного света от соседних частиц. В отличие от спектра одной частицы, спектр ансамбля наночастиц может быть более эффективно модифицирован и «настроен» путем изменения расстояния между частицами и ориентации ансамбля по отношению к поляризации падающего излучения. Эти возможности используются при разработке и создании активных субстратов в SERS-приложениях и в фототермической терапии раковых клеток [9, 15]. В последнем случае обнаружено, что при использовании агрегатов наночастиц значительно снижается порог уничтожения раковых клеток и наблюдается заметное повышение эффективности лечения.

В настоящей работе наше внимание сосредоточено на оптических спектрах ансамблей наночастиц благородных металлов и их зависимостях от различных характеристик – размера наночастиц, расстояния между ними, формы ансамбля. Также исследовано распределение электромагнитного поля в окрестности ансамблей. Хотя всеми этими вопросами исследователи интересуются уже десятилетия, для использования наночастиц в различных приложениях, особенно в области биофотоники, все еще необходимо детальное описание их свойств с учетом конкретной формы, размера и окружения системы наночастиц. В качестве примера исследованы оптические характеристики системы наночастиц в раковой клетке в экспериментах по фототермической терапии. Мы также включили в наши исследования свойства ансамбля наночастиц в ближнем поле, которые обычно не рассматриваются, когда речь идет об их использовании в биофотонике. В результате этих исследований определены некоторые эффективные параметры, позволяющие управлять оптическими свойствами ансамблей наночастиц; эти параметры могут быть использованы при разработке приложений в биофотонике и SERS. В данных приложениях решающее значение имеют положение полосы плазмонного резонанса и соответственно длина волны излучения, оптимальная для его поглощения и рассеяния.

2. Теоретическая модель

Оптические свойства 2D-ансамблей описываются в терминах нормированных эффективностей ($Q_{\text{ext,sca,abs}}$), которые заданы сечениями экстинкции, рассеяния и поглощения, деленными на площадь геометрического поперечного сечения ансамбля. Сечения рассчитываются на осно-

ве подхода GMM (Generalized Multiparticle Mie – обобщенная многочастичная теория Ми) [16]. Входными данными для GMM-кода являются координаты центра каждой частицы и ее радиус. Моделируемая в настоящем исследовании система состоит из ансамблей наночастиц золота с диаметрами 20, 40 или 100 нм в воде. Эта система используется для имитации реального случая – нахождения наночастиц золота в окружении биоматериала, т.к. вода составляет значительную часть большинства мягких тканей и часто служит удобной модельной системой [17]. Падающее излучение не поляризовано, и его волновой вектор направлен перпендикулярно плоскости ансамбля наночастиц.

Для изучения свойств в ближнем поле вокруг облучаемых наночастиц применяется имитационная FDTD-модель. Доказано, что эта вычислительная техника, основанная на численном решении уравнений Максвелла [18], дает адекватную картину распределения электромагнитного поля вокруг структур произвольной формы (в ближней и дальней зонах) [19]. При моделировании плоская волна облучает частицы золота. Напряженность электрического поля падающего излучения выбиралась равной 1 В/м. Оптические свойства (диэлектрическая проницаемость) материалов исследуемых подложек вводятся в модель с использованием данных, взятых из работ [20, 21]. Все расчеты проведены в предположении, что окружающей средой является вода при температуре 20 °С, независимый от длины волны показатель преломления n_{med} берется равным 1.333.

3. Результаты и обсуждение

Анализ оптических свойств систем наночастиц сосредоточен на исследовании влияния на них размера ансамбля (числа частиц), размера частиц, расстояния между частицами, а также формы ансамбля. Изучаемая система имеет гексагональную упаковку частиц, т.к. эта структура обычно образуется в процессе осаждения с самосборкой. На рис.1 представлены спектры поглощения ансамблей наночастиц золота, образованных разным количеством частиц диаметром 20, 40 и 100 нм. Представлены также спектры для одной частицы. Увеличение числа частиц приводит к расширению полосы поглощения для частиц всех диаметров. Увеличение размера ансамбля также приводит к сдвигу пиков поглощения в длинноволновую сторону и к уменьшению их интенсивности. Для скомпонованных из частиц диаметром 20 нм ансамблей размером вплоть до 4×4 эффективность поглощения больше, чем для одиночной частицы. Для больших структур (8×8 и 10×10) пиковая интенсивность примерно такая же, как и в случае одной частицы, однако крыло полосы поглощения расширяется в ИК область до длины волны ~ 1000 нм. В ансамблях, скомпонованных из наночастиц больших диаметров, даже при размере 2×2 происходит явное снижение эффективности поглощения, которая оказывается меньше, чем в случае одной частицы. Для систем, состоящих из частиц диаметром 40 нм, явно выраженная эффективность поглощения наблюдается и в спектральном диапазоне 800–1000 нм, а ее пиковые значения для ансамблей 8×8 и 10×10 больше, чем для ансамблей частиц с диаметрами 20 и 100 нм. Для частиц диаметром 100 нм, максимальную эффективность поглощения обеспечивает одна частица, и с увеличением числа частиц в ансамбле эта эффективность быстро уменьшается. Для систем 4×4 и 6×6 пики в эффективности поглощения наблюдаются при 1050 нм.

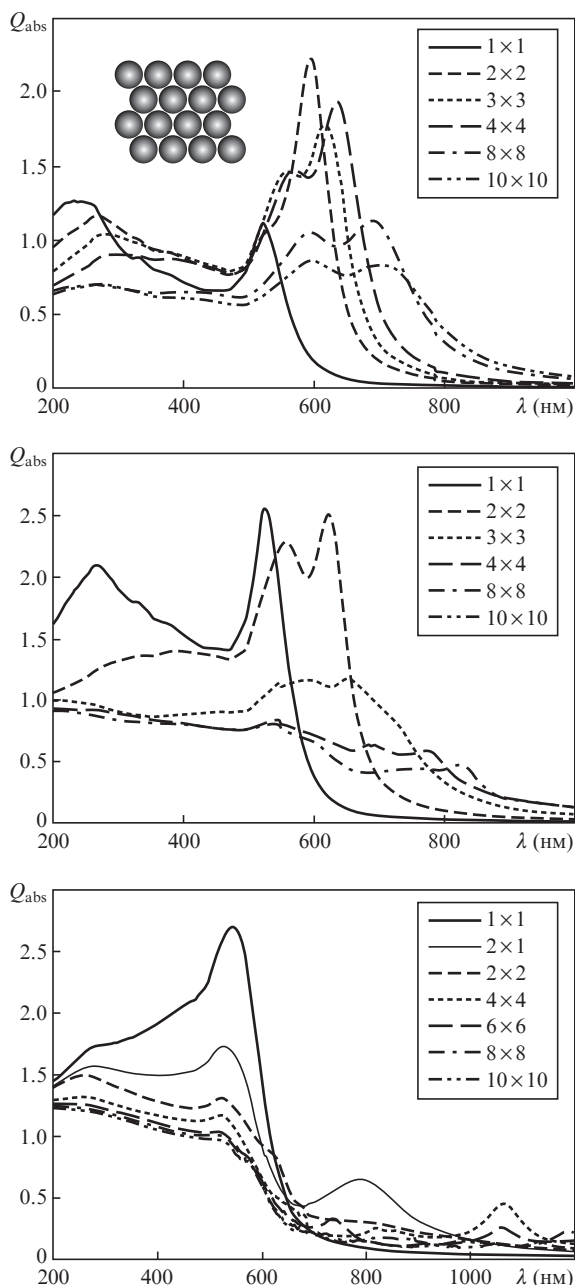


Рис.1. Спектр эффективности поглощения ансамблей наночастиц золота, скомпонованных из частиц диаметром 20 (а), 40 (б) и 100 нм (в); представлен также спектр для единичной частицы.

Для многочастичных систем оптический спектр состоит из пиков, соответствующих возбуждению различных плазмонных мод в единичной частице ансамбля, а также коллективным возбуждениям. На рис.2 представлены спектры эффективности поглощения двух цепочек наночастиц, состоящих из четырех и девяти соприкасающихся наночастиц золота диаметром 20 нм. В спектрах поглощения этих структур имеются два основных максимума. Коротковолновый максимум соответствует плазмонному резонансу частиц, которые возбуждаются компонентой электрического поля, перпендикулярной длинной оси цепочки. Положение этого максимума не зависит от длины цепи и слабо зависит от размера частиц. Длинноволновый максимум связан с плазмонным возбуждением компонентой поля, направленной вдоль цепочки наночастиц. Положение этого резонанса сильно зависит от дли-

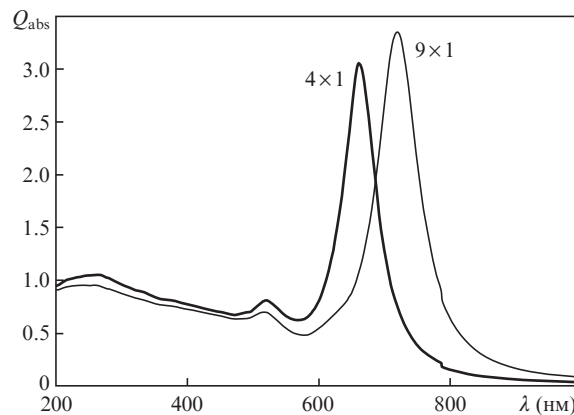


Рис.2. Спектры эффективности поглощения цепочек наночастиц, состоящих из четырех и девяти наночастиц золота диаметром 20 нм.

ны цепочки. Наши расчеты показывают, что длинноволновый максимум в спектре поглощения сдвигается в красную сторону, а эффективность поглощения растет с увеличением числа частиц в цепочке. По сравнению с другими ансамблями, эта структура открывает возможность более эффективной настройки резонансной длины волны путем изменения числа наночастиц.

Другим параметром, влияющим на оптические свойства ансамблей наночастиц, является расстояние между частицами. В связи с короткодействием ближнего электромагнитного поля ближнепольная связь между соседними частицами реализуется только на расстояниях, сравнимых с размерами частиц. На рис.3 представлены спектры эффективности поглощения ансамблей 4x4 наночастиц диаметром 40 нм для различных расстояний между частицами. Для всех ансамблей максимальная эффективность меньше, чем для единичной частицы. С увеличением расстояния между частицами плазмонная полоса смещается в сторону меньших длин волн, а на расстояниях, превышающих 30 нм, положение максимума совпадает с его положением для изолированной частицы.

Обсуждавшиеся до сих пор спектры поглощения могут служить основой выработки оптимальных условий для фототермической терапии на базе лазерного нагрева наночастиц золота. В других приложениях, например в биоимиджинге, наиболее важными являются рассеивающие свойства ансамбля. В случае одиночной частицы малого размера, когда фазовой задержкой и возбуждением высших мультиполей можно пренебречь, в оптическом

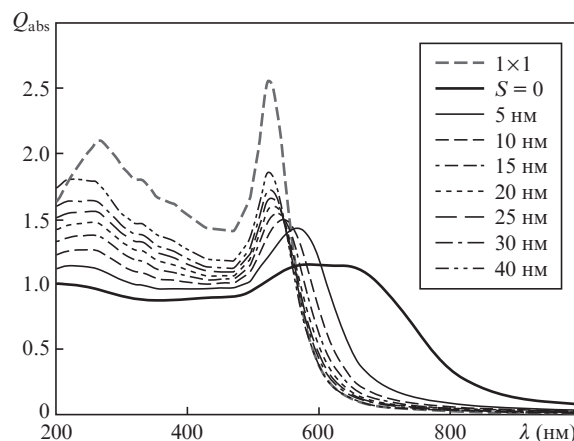


Рис.3. Спектры эффективности поглощения ансамблей наночастиц 4x4 диаметром 40 нм для различных расстояний s между частицами.

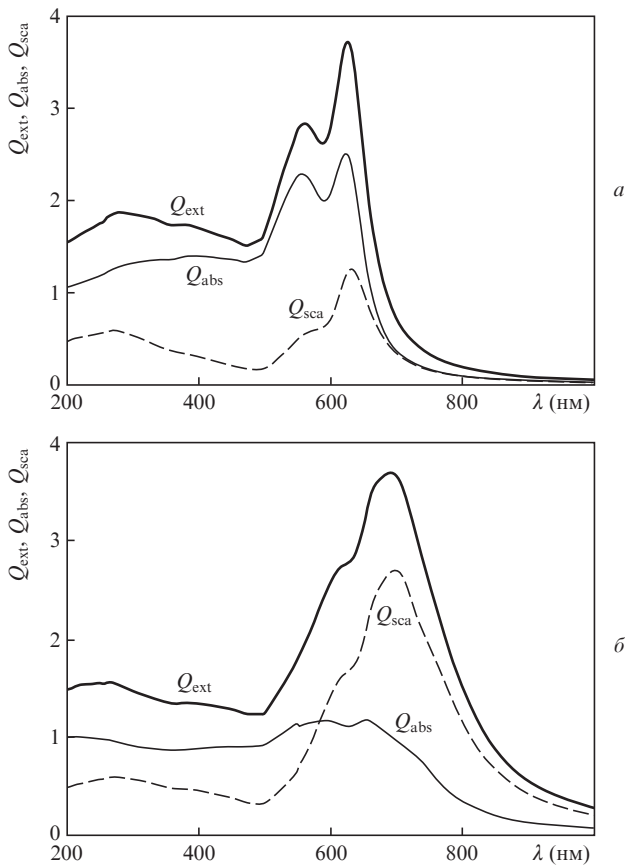


Рис.4. Спектры эффективности экстинкции, поглощения и рассеяния двух ансамблей наночастиц диаметром 40 нм – 2×2 (а) и 4×4 (б).

отклике преобладает дипольное поглощение [2]. С увеличением размеров частиц вклад рассеяния увеличивается и при размерах, превышающих несколько десятков нанометров, оно доминирует в оптических спектрах и вносит основной вклад в полное затухание. Подобный эффект наблюдается также для ансамблей наночастиц разного размера. На рис.4 представлены оптические свойства двух ансамблей (2×2 и 4×4) наночастиц диаметром 40 нм. Для меньших структур максимум Q_{abs} на $\lambda = 620$ нм превышает максимум Q_{sca} более чем в два раза. Для больших ансамблей эффективность рассеяния превышает эффективность поглощения, т. к. максимум Q_{sca} смещен в красную сторону относительно максимума Q_{abs} .

Недавние исследования взаимодействия электромагнитного поля с наночастицами благородных металлов показывают [5, 22], что напряженность ближнего поля в окрестности частицы может быть эффективно повышена до значений, которые могут приводить даже к остаточной модификации окружающей среды. Этот эффект может играть важную роль в биофотонных приложениях, в которых наночастицы могут высаживаться на клеточную мембрану или проникать внутрь клеток за счет усиления поля, чтобы индуцировать или ускорять различные фото- и биохимические реакции. На рис.5 показано распределение напряженности электрического поля в окрестности ансамбля наночастиц диаметром 100 нм. Полагается, что падающее излучение представляет собой плоскую циркулярно поляризованную волну на $\lambda = 532$ нм. Представлены распределения напряженности в ближнем поле в плоскости под ансамблем и в плоскости, проходящей через цепочку. Видно, что напряженность поля сильно увеличе-

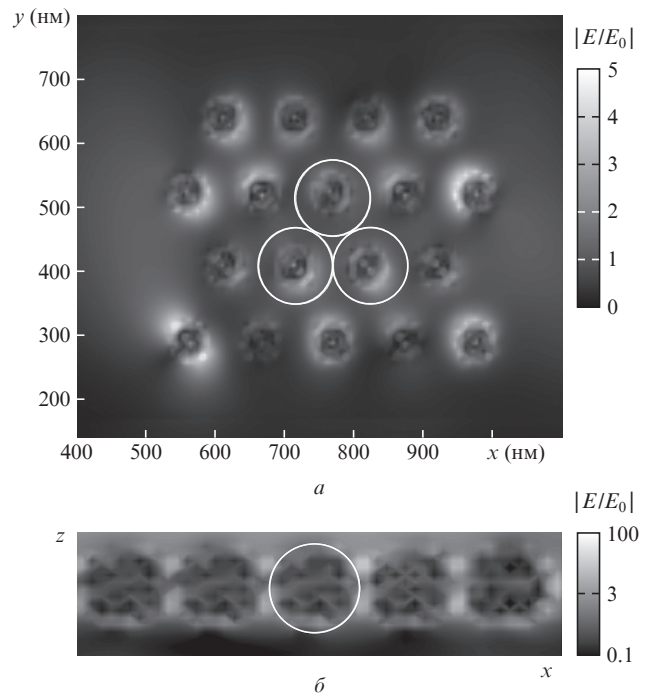


Рис.5. FDTD-данные по распределению напряженности электрического поля E в окрестности ансамбля из 18 наночастиц диаметром 100 нм. Падающее излучение – циркулярно поляризованная плоская волна с $\lambda = 532$ нм. Представлены распределения интенсивности в ближнем поле в плоскости под ансамблем и в плоскости, проходящей через цепочку частиц; E_0 – напряженность поля падающей волны.

на в промежутках между частицами. Там она примерно на два порядка больше напряженности поля падающей волны. Под ансамблями это повышение меньше (около 5).

Свойства ближнего поля на ансамбле наночастиц зависят от свойств окружающего диэлектрика. В окрестности точки контакта распределение напряженности ближнего поля определяется его взаимодействием с зарядами – отображениями, индуцированными в окружающей среде. Исследования в этом направлении могли бы быть полезными для использования наночастиц при зондировании тканей и обработке материалов. На рис.6 показан результат FDTD-моделирования более сложной системы, которая состоит из наночастиц Au радиусом 100 нм, осажденных на диэлектрическую подложку с диэлектрической проницаемостью ϵ_s . Поверх ансамбля осаждается диэлектрический материал с диэлектрической проницаемостью ϵ_m . Распределение напряженности электрического поля показано для двух случаев: $\epsilon_s > \epsilon_m = \epsilon_s/2$ и $\epsilon_s < \epsilon_m = 2\epsilon_s$. Видно, что в первом случае зоны с максимальной напряженностью локализируются в непосредственной близости от точек контакта частиц с подложкой. В этом случае максимальное значение напряженности примерно в два раза больше, чем в случае точек соприкосновения частиц и материала, осажденного поверх ансамбля. Когда диэлектрическая проницаемость этого материала выше, чем у подложки, «горячие» точки находятся на верхней стороне ансамбля. Эта локализация важна, поскольку показано, что повышение напряженности ближнего поля в этих точках может индуцировать остаточную модификацию материала, расположенного в непосредственной близости от частиц [5].

Рассмотренные выше упорядоченные структуры используются для изучения основных зависимостей опти-

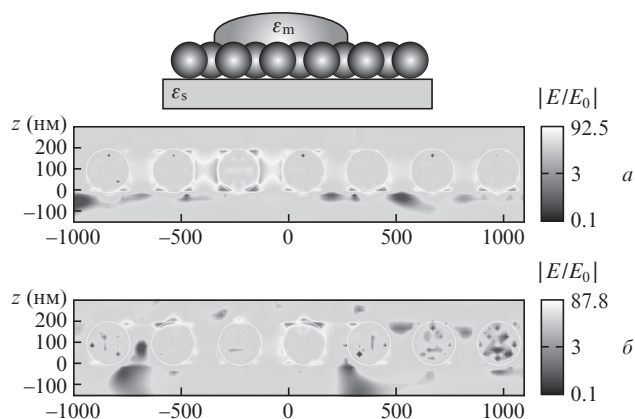


Рис.6. Результаты FDTD-моделирования распределений напряженности в ближнем поле в окрестности ансамбля наночастиц золота радиусом 100 нм, осажденных на диэлектрическую подложку с диэлектрической проницаемостью ϵ_s ; поверх ансамбля осажден диэлектрический материал с диэлектрической проницаемостью ϵ_m . Показано распределение напряженности электрического поля для $\epsilon_s > \epsilon_m = \epsilon_s/2$ (a) и $\epsilon_s < \epsilon_m = 2\epsilon_s$ (b).

ческих свойств наночастиц от различных характеристик ансамбля. Если не учитываются никакие специальные условия, наночастицы, осаждаемые из коллоидов, формируют структуры произвольной формы. На рис.7 приведено ТЕМ изображение среза опухолевой клетки HeLa с осажденными на ней наночастицами золота диаметром 40 нм. Образец приготовлен из клеточной линии (HeLa), выращенной в среде с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки, 100 ед./мл пенициллина и 0.1 мг/мл стрептомицина. Клетки поддерживаются в логарифмической фазе роста при 37 °С в увлажненном воздухе с содержанием в нем 5% CO₂. После инкубации в течение ночи клетки смешиваются с коллоидом наночастиц золота (BBInternational) диаметром 40 нм (более детально о подготовке образцов см. в [23]). Наночастицы, показанные на вставке рис.7, упорядочены случайным образом и представляют собой типичную конфигурацию, наблюдаемую при смешении клеток HeLa с коллоидами наночастиц. На рис.7 представлены теоретические спектры экстинкции, поглощения и рассеяния этой структуры. Видно, что максимальное поглощение ансамбля происходит примерно на $\lambda = 600$ нм. Максимум эффективности рассеяния смещен в красную сторону и он меньше максимума эффективности поглощения.

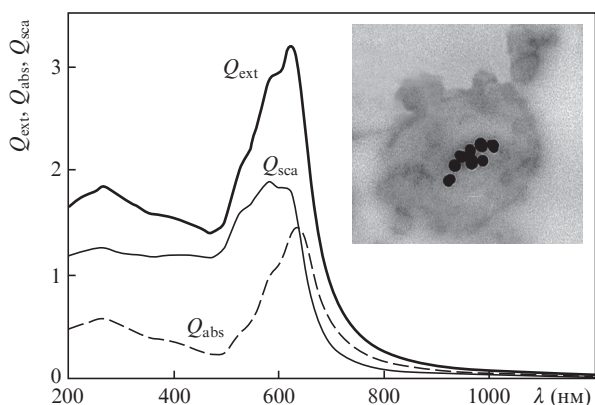


Рис.7. Расчетные оптические спектры ансамбля наночастиц. На вставке – ТЕМ-изображение среза опухолевой клетки HeLa с осажденными на нее наночастицами золота диаметром 40 нм.

4. Выводы

Проведены теоретические расчеты оптических свойств ансамблей наночастиц золота на основе обобщенной многочастичной теории Ми и метода FDTD. Выявлены характерные особенности дальнего и ближнего полей, которыми можно управлять, изменяя параметры ансамбля, причем более эффективно, чем в случае единичной частицы. Эффективность поглощения может быть сдвинута в область ИК спектра посредством увеличения размера ансамбля и уменьшения расстояния между частицами. Вытянутые структуры (например, цепочки наночастиц) демонстрируют самый эффективный сдвиг максимума поглощения в ИК область. С увеличением размера ансамбля рассеяние превалирует над поглощением, т. к. максимум эффективности рассеяния сдвинут в красную сторону спектра относительно максимума эффективности поглощения. Для плотно упакованных ансамблей зоны с максимальной напряженностью поля формируются в промежутках между частицами. В этих «горячих» точках напряженность поля увеличивается на два порядка величины. Формирование и характеристики этих зон зависят от диэлектрических свойств окружения. Подобный анализ проведен для сложной системы, состоящей из наночастиц, осажденных на подложке, и материала, осажденного поверх наночастиц. Полученные результаты могут быть использованы при разработке систем для приложений в биофотонике, таких как фототермическая терапия и биоимиджинг, а также при изготовлении SERS подложек.

Авторы признательны за финансовую поддержку Болгарскому научному фонду (контракт DO 02-293).

- Ozby E. *Science*, **311**, 189 (2006).
- Kreibig U., Vollmer M. (Eds.) *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin: Springer, 1995).
- Noguez C. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 3806 (2007).
- Sharma P., Brown S., Walter G., Santra S., Moudgli Br. *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **123**, 471 (2006).
- Nedyalkov N.N., Atanasov P.A., Obara M. *Nanotechnol.*, **18**, 305703 (2007).
- Quinten M. *Optical Properties of Nanoparticle Systems. Mie and Beyond* (Weinheim: Wiley-VCH, 2011).
- Pissuwan D., Valenzuela S.M., Cortie M. *Trends Biotech.*, **24**, 62 (2006).
- Link S., Wang Z.L., El-Sayed M.A. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 3529 (1999).
- Jain P.K., El-Sayed I.H., El-Sayed M.A. *Nanotoday*, **2**, 18 (2007).
- Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Perelman L.T., Itzkan I., Dasari R.R., Feld M.S. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 1667 (1997).
- Lin M., Chen H., Gwo Sh. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11259 (2010).
- Pinchuk A.O., Schatz G.C. *Mat. Sci. Eng. B*, **149**, 251 (2008).
- Hohenau A., Leitner A., Aussenegg F.R. *Springer Ser. Opt. Sci.*, **131**, 11 (2007).
- Zou S., Jarel N., Schatz G.C. *J. Chem. Phys.*, **120**, 10871 (2004).
- Khlebtsov B., Zharov V., Melnikov A., Tuchin V., Khlebtsov N. *Nanotechnol.*, **17**, 5167 (2006).
- www.astro.ufl.edu/~xu.
- Vo-Dinh T. *Biomedical Photonics Handbook* (New York: CRC Press, 2003).
- Taflove A., Hagness S.C. *Computational Electrodynamics: The Finite-Difference Time-Domain Method* (Boston: Artech House, 2000).
- Sendur K., Challener W., Peng C. *J. Appl. Phys.*, **96**, 2743 (2004).
- Johnson P.B., Christy R.W. *Phys. Rev. B*, **6**, 4370 (1972).
- Palik E.D. (Ed.) *Handbook of Optical Constants of Solids* (San Diego: Acad. Press, 1998).
- Leiderer P., Bartels C., König-Birk J., Mosbacher M., Boneberg J. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5370 (2004).
- Nedyalkov N.N., Imamova S.E., Atanasov P.A., Toshkova R.A., Gardeva E.G., Yossifova L.S., Alexandrov M.T., Obara M. *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 5456 (2011).