

Особенности поглощения света ансамблем микрокапсул

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

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

Поступила в редакцию 28.03.2017 г.

Теоретически исследованы особенности рассеяния и поглощения лазерного излучения ансамблем из двух идентичных микрокапсул, каждая из которых представляет собой двухслойную сферическую микронную частицу, состоящую из водного ядра и поглощающей излучение полимерной оболочки. Методом численной электродинамики показано, что внутренняя структура частиц, а также их взаимное расположение влияют на характер пространственного распределения и амплитудные характеристики поглощенной мощности. Установлено, что наиболее высокие значения плотности поглощенной мощности в модельных микрокапсулах реализуются, когда частицы смещены друг относительно друга на расстояние порядка их диаметра (сильно поглощающие частицы) либо если частицы находятся в геометрической тени друг друга (слабое поглощение).

Ключевые слова: микрокапсулы, ансамбль частиц, поглощение оптического излучения; microcapsules, ensemble of particles, absorption of optical radiation.

Введение

Создание микро- и наночастиц методом послойного наращивания оболочек [1, 2] является одним из важных достижений современных инженерных технологий. Несомненным прорывом в данном направлении стало получение в 1998 г. полых микрокапсул [3, 4], что позволило позже изготавливать микрокапсулы с наноразмерной толщиной оболочки и программируемым химическим составом. До настоящего времени миниатюрные полые частицы (микрокапсулы) служат объектом интенсивных теоретических и инженерных научных исследований [5].

Помещение внутрь таких частиц «груза» в виде отдельных молекул или иного активного содержимого позволяет использовать их в виде уникальных транспортных контейнеров. Именно это обстоятельство и определяет возможности их широкого применения в медицине, химической промышленности и биотехнологиях [6–9]. Активируются такие микрокапсулы, как правило, путем внешнего воздействия, например ультразвуком или с помощью лазерного излучения. Чувствительность оболочки капсулы к электромагнитному излучению обычно обеспечивается присутствием в ней веществ, активно поглощающих оптическое излучение в определенном спектральном диапазоне. Это могут быть как наночастицы благородных металлов (серебро, золото, сульфид золота) [10, 11] или красители [12], активные в видимой и ближней ИК-областях спектра, так и оксиды, например частицы TiO_2 , имеющие пик поглощения в УФ-диапазоне [13]. Отметим также исследования по перфорации непоглощающих излучение полимер-

ных микрокапсул путем абляции их стенок интенсивным фемтосекундным лазерным импульсом [14]. Оптический нагрев микрокапсулы может изменять скорость протекания физико-химических реакций в ее оболочке, например фотокатализа [15] или ферментации, что дает дополнительный способ контроля над высвобождением «груза».

Теоретические исследования, проведенные нами ранее в рамках модели изолированной двухслойной сферической частицы [16], показали, что изменение толщины и поглощения оболочки композитной частицы позволяет модифицировать структуру внутреннего оптического поля, в частности, существенно образом увеличить протяженность «горячих зон», соответствующих областям максимальных значений поглощенной мощности. Это расширяет возможности выбора оптимальных условий для перфорации оболочек микрокапсул при реализации конкретных практических задач, связанных, например, с адресной доставкой биологически активных компонентов к клеткам и тканям.

Поскольку на практике имеют дело, как правило, не с одной, а с совокупностью частиц, то в настоящей работе мы остановимся на рассмотрении вопроса оптимизации поглощения света ансамблем из двух микрокапсул, представляющих собой две идентичные микрочастицы с варьируемым взаимным расположением. С помощью метода численной электродинамики (FDTD) проводится теоретическое исследование пространственного распределения поглощенной мощности излучения парой микрокапсул, состоящих из жидкого ядра и поглощающей полимерной оболочки. Размер микрокапсул, а также толщина и оптические свойства их оболочек варьировались. Установлено, что изменение данных параметров позволяет менять положение и пиковые значения областей эффективного объемного поглощения исследуемой частицы.

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

Результаты численного моделирования

Для моделирования рассеяния и поглощения оптического излучения ансамблем микрокапсул мы использовали широко известный метод численного решения задач электродинамики, основанный на прямом решении системы дифференциальных уравнений Максвелла с помощью аппроксимации дифференциальных операторов конечно-разностными схемами в пространственно-временной области (FDTD-метод) [17]. Конкретная реализация FDTD-схем была предоставлена программным пакетом **FDTD Solutions** компании **Lumerical Solutions**. Использовалась 3D-геометрия расчетной области, на границах которой ставились условия идеального согласования полей. Точность численного решения уравнений контролировалась при помощи адаптивной расчетной сетки, узлы которой сгущались в областях резких градиентов диэлектрической проницаемости среды (границы оболочек).

В качестве модельной мы рассматривали сферическую частицу, состоящую из непоглощающего водного ядра, имитирующего полезное содержимое микрокапсулы, и оптически более плотной полимерной оболочки с внедренным в нее поглощающим излучение компонентом (металлический/углеродный золь, молекулы красителя и т.д.). Показатели преломления ядра и оболочки в расчетах составляли: $n_1 = 1,33$ и $(n_2 - ik_s) = 1,45 - ik_s$, где k_s варьировалось. Окружающая частицу среда считалась водой. Длина волны падающего излучения $\lambda = 0,8$ мкм.

Положение верхней микрочастицы (рис. 1, частица I), в которой изучалось распределение поглощенной мощности, всегда оставалось фиксированным в пространстве, а положение реперной (частица II), обладающей аналогичным размером и оптическими свойствами, менялось (см. рис. 1) путем перемещения вдоль горизонтальной оси. Размер микрокапсул R_0 , а также показатель поглощения k_s их оболочек в расчетах изменялись. На нижней грани счетного объема задавалась плоская линейно поляризованная волна (показана стрелками) с длиной волны λ и амплитудой электрического поля $E_0 = 1$ В/м, которая затем дифрагировала на частице.

Основная цель исследований заключалась в выявлении оптимальных вариантов взаимного расположения двух частиц, позволяющих повысить уровень максимально достижимой величины поглощенной плотности мощности P_{\max} в объеме исследуемой частицы-микрокапсулы.

Объемная плотность поглощенной мощности излучения P (омических потерь) внутри микрочастицы вычислялась путем временного усреднения оптических полей согласно стандартному выражению [18]: $P(\mathbf{r}) = \frac{\pi c \epsilon_0}{\lambda} \epsilon''(\mathbf{r}) |E(\mathbf{r})|^2$, где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ'' — мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости среды, связанная с показателем поглощения поглощающего слоя частицы; \mathbf{r} — радиус-вектор точки внутри частицы; c — скорость света в вакууме. Как видно, на величину P оказывают влияние не только неоднородность рас-

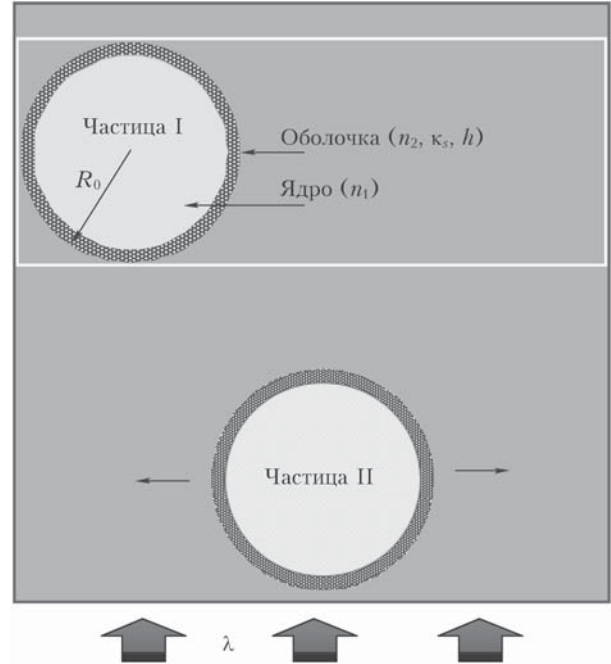


Рис. 1. Схема расположения двух микрокапсул, используемая при численном моделировании. Частица II перемещается по горизонтальной оси

пределения интенсивности оптического поля в объеме микрокапсулы, но и конфигурация поглощающих областей.

На рис. 2 представлены результаты численных расчетов величины $P_{\max} = \max\{P(\mathbf{r})\}_V$ в объеме V частицы I в условиях взаимодействия оптического излучения с парой сферических микрокапсул при изменении расстояния d между ними. Рассмотрены три размера частиц: $R_0 = \lambda/2$, $R_0 = \lambda$, $R_0 = 2\lambda$. В расчетах толщина внешнего слоя h была фиксированной и всегда составляла $0,1R_0$ [16], а его показатель поглощения k_s в данном случае равнялся единице ($k_s = 1$). Здесь для целей сравнения параметр P_{\max}

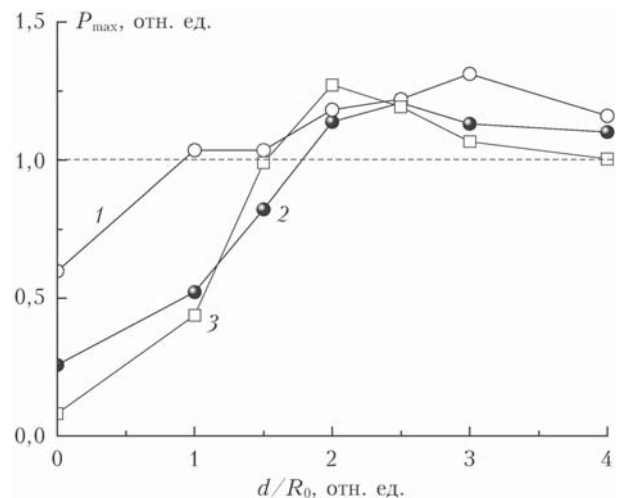


Рис. 2. Максимум объемной плотности поглощенной мощности P_{\max} в микрокапсулах ($k_s = 1$) радиуса $R_0 = \lambda/2$ (1), λ (2), 2λ (3) при различном положении частиц

нормирован на соответствующее значение для одиночной двуслойной капсулы с теми же параметрами поглощающего слоя и тем же радиусом R_0 .

Приведенные кривые показывают экстремум в зависимости максимальной плотности мощности от расстояния d между частицами. Наиболее заметно это проявляется для более крупных частиц (кривая 3). Полное или частичное перекрытие микрокапсул является препятствием с точки зрения повышения поглощательной способности исследуемой сферической частицы. Увеличение расстояния между капсулами уменьшает их взаимное влияние друг на друга, и при $r \gg R_0$ микрокапсулы можно считать независимыми. При таких условиях взаимодействия оптического излучения с ансамблем из двух микрокапсул значения P_{\max} приближаются к значениям плотности мощности поглощения одиночной двуслойной капсулы (штриховая линия на рис. 2).

Объяснить полученные результаты позволяет рис. 3, на котором показаны тоновые распределения поглощенной мощности излучения $P(\mathbf{r})$ и соответствующие им распределения относительной интенсивности оптического поля $B(\mathbf{r}) = |\mathbf{E}|^2/E_0^2$ в плоскости главного сечения ансамбля микрокапсул радиусом $R_0 = \lambda$. Границы слоя поглощения на каждом фрагменте рисунка выделены пунктиром. Показаны два «крайних» случая: самой низкой (рис. 3, а) и самой высокой степени локализации поглощенной мощности в частице I (рис. 3, б). Для сравнения здесь же представлен случай, когда частицы находятся на значительном расстоянии друг от друга $r \gg R_0$ (рис. 3, в).

Видно, что поскольку при выбранном пространственном расположении микрокапсул падающее излучение попадает сначала на нижнюю частицу II и лишь затем взаимодействует с верхней частицей I, то именно частица II перестраивает всю «картину» оптического поля, падающего на верхнюю частицу, и определяет уровень подъема интенсивности внутри нее. Оказалось, что существует вполне определенное расстояние d между двумя микрокапсулами заданной конфигурации, позволяющее добиться максимальных значений поглощения излучения; оно составляет $d \approx 2,5 \div 3R_0$ (рис. 3, б, д). Дальнейшее увеличение расстояния между ними (см. рис. 3, в) приводит к уменьшению влияния частицы II на поглощение света частицей I.

Существование оптимального расположения двух частиц может быть объяснено следующими соображениями. Высокое значение показателя поглощения нижней частицы порождает быстрое затухание оптической волны внутри ее объема. Фактически частица I перестает пропускать излучение и выступает в роли почти непрозрачного препятствия, представляющего собой в поперечнике диск, на котором и происходит дифракция поля. Это приводит к кардинальной перестройке всей картины рассеяния света. Как известно [18], при дифракции оптической волны на непрозрачном диске происходит появление системы интерференционных максимумов в распределении интенсивности поля. Эти максимумы хорошо видны на рис. 3, г–е. При определенном положении нижней частицы главный интерференционный максимум,

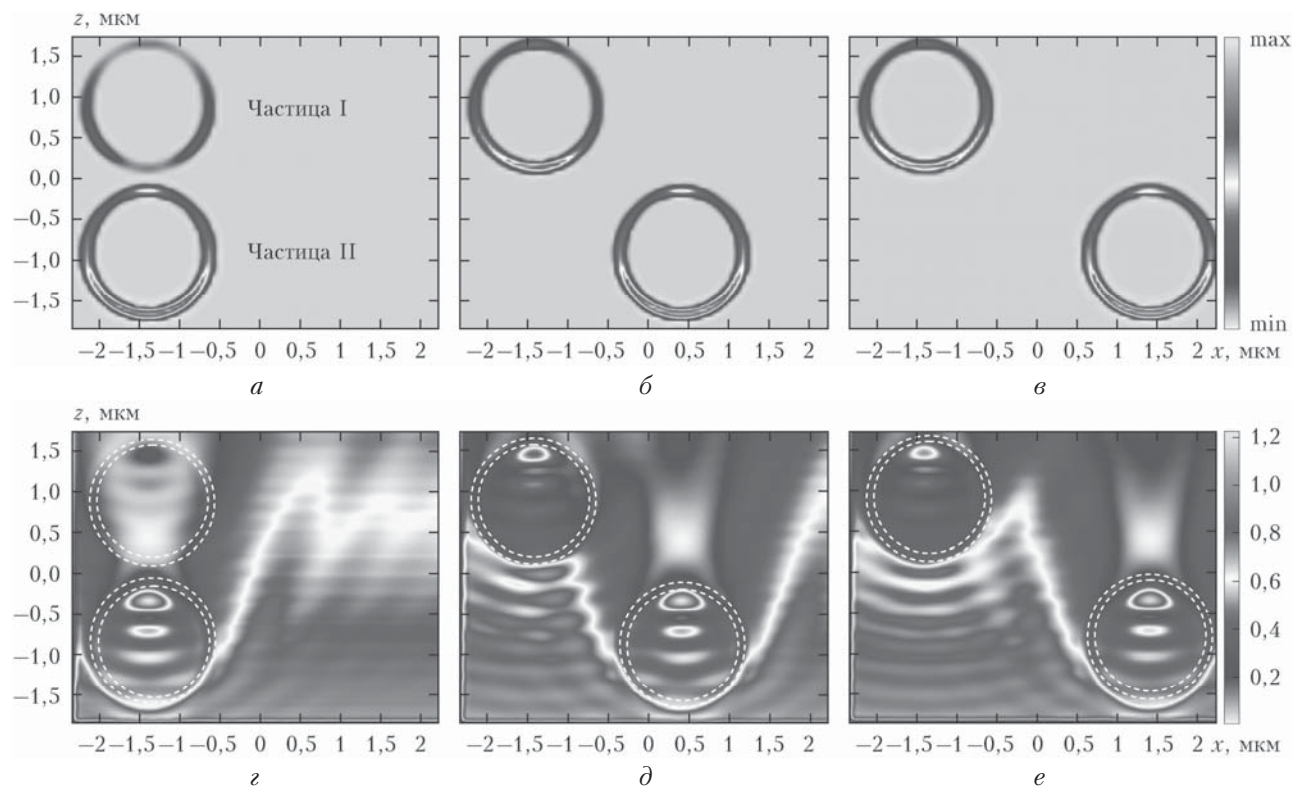


Рис. 3. Распределение поглощенной мощности излучения P (а–в) и относительной интенсивности $B(x, z)$ (г–е) в капсулах радиусом $R_0 = \lambda$. Толщина оболочки $h = 0,1\lambda$, показатель поглощения $\kappa_s = 0,5$. Излучение падает снизу

в котором интенсивность выше падающей, попадает в центр верхней сферы и дает усиление поглощения. При другом взаимном расположении частиц верхняя сфера либо полностью находится в тени нижней ($d \rightarrow 0$) и тогда падающий на нее световой поток ниже, либо обе частицы находятся в равных условиях ($d \gg R_0$) и тогда они обладают идентичным поглощением.

Ранее на примере одиночных композитных микросфер различного размера нами было показано [19], что варьирование показателя преломления κ_s их оболочек существенным образом меняет картину поглощения и рассеяния излучения. Возникает вопрос, что происходит при взаимодействии оптического излучения с ансамблем, например, двух идентичных микрочастиц?

Результаты численных расчетов максимальных значений поглощенной мощности излучения P_{\max} в объеме частицы I иллюстрирует рис. 4. Здесь были выбраны большие частицы радиусом $R_0 = 2\lambda$. Показатель поглощения оболочек варьировался в пределах одного порядка величины: $\kappa_s = 0,1 \div 1$.

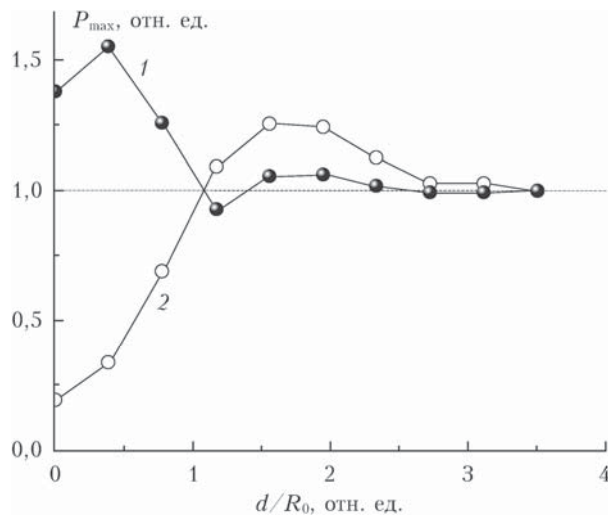


Рис. 4. Максимальное значение поглощенной мощности P_{\max} в частицах радиусом $R_0 = 2\lambda$ при изменении поглощения κ_s внешней оболочки: $\kappa_s = 0,1$ (кривая 1); 1 (кривая 2)

Как следует из рисунка, ход кривых $P_{\max}(d)$ различен и зависит от значения показателя поглощения оболочек κ_s . При $\kappa_s = 1$, как и на рис. 2, параметр P_{\max} монотонно возрастает, достигает экстремума при частичном перекрытии частиц и затем снижается. В то же время, при десятикратно более низком поглощении, $\kappa_s = 0,1$, максимальная плотность поглощения верхней частицей реализуется тогда, когда она находится практически в полной геометрической тени нижней сферы ($d = R_0/2$). Это связано с проявлением фокусирующего свойства микросфер, позволяющего локализовать излучение в определенных зонах вблизи своих границ.

Действительно, при сильном поглощении в оболочках микрокапсул область преимущественного поглощения частицы находится в освещенной полусфере. Соответственно, если частица I расположена

в области геометрической тени реперной частицы с высоким значением поглощения внешнего слоя (рис. 5, а), то поглощательная способность исследуемой сферической частицы минимальна. Наоборот, для слабопоглощающих оболочечных частиц за счет фокусировки поля их нижней (освещенной) поверхностью область максимальных значений P_{\max}

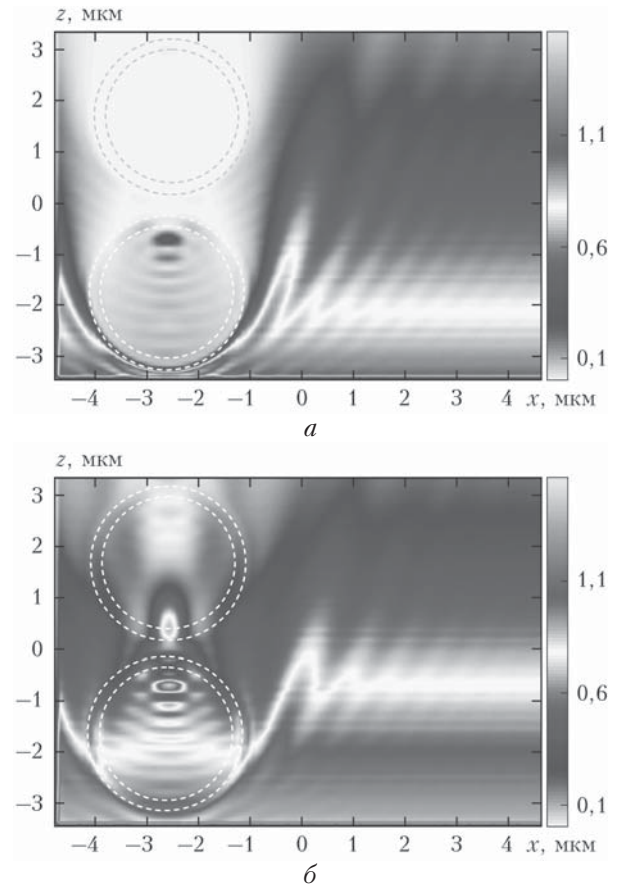


Рис. 5. Распределение относительной интенсивности $B(x, z)$ в капсулах радиусом $R_0 = 2\lambda$ и толщиной оболочки $h = 0,1\lambda$. Показатель поглощения оболочки $\kappa_s = 0,1$ (а); 1 (б)

локализуется в приповерхностном слое вблизи теневой поверхности (рис. 5, б). Кроме того, за пределами реперной частицы появляется область внешней фокусировки оптического поля — «фотонная наноструя» [20] с повышенной интенсивностью. Именно эта «наноструя», попадая на верхнюю частицу, обеспечивает прирост поглощения излучения.

Заключение

Таким образом, рассмотрена задача о рассеянии световой волны парой подобных сферических микрокапсул, состоящих из непоглощающего водного ядра и оптически более плотной поглощающей оболочки. Проведены численные расчеты плотности мощности поглощения излучения при вариации размера и параметров оболочек микрокапсул, а также их смещения друг относительно друга.

Установлено, что амплитудные характеристики, а также пространственное распределение поглощенной мощности в исследуемых микрокапсулах существенным образом зависят от взаимного расположения микро-частиц. Наиболее высокие значения плотности поглощенной мощности в модельных микрокапсулах с сильнопоглощающей оболочкой ($\kappa_s = 1$) реализуются, когда частицы смещены друг относительно друга на расстояние порядка $d \approx 2,5 \div 3R_0$. Для частиц со слабопоглощающей оболочкой ($\kappa_s = 0,1$) для достижения данного результата необходимо максимальное перекрытие частиц.

1. Iler R.K. Multilayers of colloidal particles // J. Colloid Interface Sci. 1966. V. 21, N. 6. P. 569–594.
2. Decher G., Hong J.D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 1. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces // Macromol. Chem. Sym. 1991. V. 46. P. 321–327.
3. Sukhorukov G.B., Donath E., Davis S., Lichtenfeld H., Caruso F., Popov V.I., Mohwald H. Stepwise polyelectrolyte assembly on particles surface: A novel approach to colloid design // Polym. Adv. Technol. 1998. V. 9, N 10–11. P. 759–767.
4. Donath E., Sukhorukov G.B., Caruso F., Davis S.A., Mohwald H. Novel hollow polymer shells by colloid-templated assemble of polyelectrolytes // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. V. 37. P. 2201–2205.
5. Timin A.S., Gao H., Voronin D.V., Gorin D.A., Sukhorukov G.B. Inorganic/organic multilayer capsule composition for improved functionality and external triggering // Adv. Mater. Interfaces. 2016. 1600338. DOI: 10.1002/admi.201600338.
6. Miyazawa K., Yajima I., Kaneda I., Yanaki T. Preparation of a new soft capsule for cosmetic // J. Cosmet. Sci. 2000. V. 51. P. 239–252.
7. Langer R., Tirrell D.A. Designing materials for biology and medicine // Nature (Gr. Brit.). 2004. V. 428. P. 487–492.
8. Galanzha E.I., Weingold R., Nedosekin D.A., Sarimol-laoglu M., Kuchyanov A.S., Parkhomenko R.G., Plekhanov A.I., Stockman M.I., Zharov V.P. // Spaser as novel versatile biomedical tool. 2015. arXiv:1501.00342.
9. Rosenberg M., Lee S.-J. Water-insoluble, whey protein-based microspheres prepared by an all-aqueous process // J. Food Sci. 2004. V. 69. P. FEP50–FEP58. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2004.tb17867.x.
10. Skirtach A.G., Javier A.M., Kreft O., Köhler K., Albero A.P., Möhwald H., Parak W.J., Sukhorukov G.B. Laser-induced release of encapsulated materials inside living cells // Angew. Chem. Int. Ed. 2006. V. 45, N 28. P. 4612–4617.
11. Angelatos A.S., Radt B., Caruso F. Light-responsive polyelectrolyte/gold nanoparticle microcapsules // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109, N 7. P. 3071–3076.
12. Skirtach A.G., Antipov A.A., Shchukin D.G., Sukhorukov G.B. Remote activation of capsules containing Ag nanoparticles and IR dye by laser light // Langmuir. 2004. V. 20, N 17. P. 6988–6992.
13. Gao H., Wen D., Tarakina N.V., Liang J., Bushby A.J., Sukhorukov G.B. Bifunctional ultraviolet/ultrasound responsive composite TiO₂/polyelectrolyte microcapsules // Nanoscale. 2016. V. 8. P. 5170–5180.
14. Terakawa M., Mitsuhashi T., Shinohara T., Shimizu H. Near-infrared femtosecond laser-triggered nanoporation of hollow microcapsules // Opt. Express. 2013. V. 21, N 10. P. 12604–12610.
15. Hashimoto K., Irie H., Fujishima A. TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects // Japan. J. Appl. Phys. 2005. V. 44, N 12. P. 8269–8285.
16. Гейнц Ю.Э., Землянов А.А., Панина Е.К. Моделирование пространственного распределения поглощенной энергии лазерного излучения внутри сферических микрокапсул // Квант. электрон. 2016. Т. 46, № 9. С. 815–820.
17. Taflove A., Hagness S. Computational electrodynamics: The finite-difference time-domain method. Boston: Artech House Pub., 2000. 852 p.
18. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970. 856 с.
19. Geints Yu.E., Zemlyanov A.A., Panina E.K. The influence of spherical microcapsules on the spatial distribution of absorbed laser radiation power // Atmos. Ocean. Opt. 2016. V. 29, N 5. P. 477–481.
20. Chen Z., Taflove A., Backman V. Photonic nanojet enhancement of backscattering of light by nanoparticles: A potential novel visible-light ultramicroscopy technique // Opt. Express. 2004. V. 12, N 7. P. 1214–1220.

Yu.E. Geints, E.K. Panina, A.A Zemlyanov. Peculiarities of light absorption by an ensemble of microcapsules.

Specific features of scattering and absorption of laser radiation by an ensemble of two identical microcapsules are theoretically investigated. Each capsule is modelled by a two-layered spherical micron-sized particle consisting of water core and light absorbing polymer shell. By virtue of the numerical electrodynamics technique it is shown that the internal particles structure, as well as their mutual arrangement affect the character of the spatial distribution and amplitude characteristics of the power absorbed. The highest values of the absorbed power density in the microcapsule dimer could be achieved if the particles are displaced relative to each other by a distance of about diameter (strongly absorbing particles) or if the particles are in the geometric shadow of each other (weak absorption).