

Л.Б. Лерман, Л.В. Породько

ЛАЗЕРНЫЙ НАГРЕВ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В МЕДИЦИНЕ

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, E-mail: lilphys@mail.ru, llerman@yandex.ru

Рассмотрен нагрев биметаллических сферических наночастиц с серебряным ядром и золотой оболочкой при воздействии лазерного излучения. Для однородного поля, действующего вдоль оси сферы, в электростатическом приближении найдено пространственное распределение энергии поля в частице. Показано, что в ядре энергия сохраняет постоянное значение, а в оболочке описывается двумя членами ряда в разложении по полиномам Лежандра. Найдены решения уравнения теплопроводности для шара в оболочке с внутренними источниками тепла, интенсивность которых определяется распределением энергии электрического поля. Показано, что необходимую для гибели онкоклеток температуру в ближайшей окрестности частицы можно получить при безопасной для организма мощности лазера.

Ключевые слова: лазерный нагрев, биметаллические наночастицы, электростатическая энергия, теплопроводность, уравнение Пуассона

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в большинстве стран мира наблюдается интенсивное внедрение лазерного излучения в биологические исследования и в практическую медицину. Уникальные свойства лазерного луча открыли широкие возможности его применения в

различных областях: хирургии, терапии и диагностике (см., например, [1–12]). Некоторые характеристики медицинских лазеров различных фирм-производителей приведены в таблице. Эти данные позволяют судить о диапазоне мощности и размере пятна лазерного луча.

Таблица. Характеристики медицинских лазеров

| Фирма, страна, модель | Средняя мощность, Вт | Радиус операционного поля, м | Минимальный размер пятна на ткани, мкм | Потребляемая мощность, Вт |
|--|----------------------|------------------------------|--|---------------------------|
| Coherent. США Ultrapulse 5000с | 0.05–100 | 1.8 | 300 | 3500 |
| Sharplan. Израиль, 40С | 1–40 | 1.2 | 160 | 960 |
| ДЕКА. Италия Smartoffice Mattioli. | 1–20 | 1.2 | 300 | 1000 |
| Италия Eagle 20 | 1–20 | 1.3 | 200 | 750 |
| Lasering. Италия Slim | 0.2–20 | 1.3 | 200 | 600 |
| КПБ. Россия Ланцет-2 | 0.1–20 | 1.2 | 200 | 600 |
| НИС. Япония НИС 15 | 1–15 | 0.4 | 100 | 480 |

Медицинские лазеры, характеристики которых приведены в таблице, делятся на: лазеры малой мощности: от 1 до 5 мВт; лазеры средней мощности: от 6 до 500 мВт; лазеры большой мощности: более 500 мВт.

Клинические наблюдения показали высокую эффективность лазеров ультрафиолетового, видимого и инфракрасного спектров для местного применения на патологический очаг и для воздействия на весь организм. В

частности, лазеры ИК-диапазона используются при гипертермии злокачественных клеток, при косметическом омоложении кожи, при лечении варикозного расширения вен, при изменении формы и регенерации хрящевой ткани. В этих и многих других случаях необходимо осуществлять лазерный нагрев, который, с одной стороны, указывал бы терапевтическое воздействие в заданной зоне, а с другой стороны, не затрагивал бы прилегающие ткани и жизненно важные органы, не подвергая их опасности.

Наночастицы обладают уникальными оптическими свойствами [13] и, благодаря их размерам, в сочетании с использованием лазера, открывают новые возможности в медицине. Экспериментально обнаружено, что золотые наночастицы имеют свойства скапливаться в онкологических образованиях [14]. Наночастицы из благородных металлов, особенно золота и серебра, обладают большим потенциалом для диагностики и терапии онкологических образований вследствие существования в таких частицах поверхностных плазмонных резонансов [13–18], которые существенно увеличивают поглощение света по сравнению с массивными образцами. Онкологические клетки, как и обычные, погибают при температурах 44–45 °С. Наночастицы, вследствие поглощения, преобразуют электромагнитную энергию в локальную тепловую энергию, и это может быть использовано для селективной фототемпературной терапии злокачественных опухолей. Более того, возникает возможность применения лазерного излучения с частотой поверхностных плазмонов для уничтожения злокачественных образований без хирургического вмешательства.

В настоящее время значительное внимание исследователей стали привлекать так называемые биметаллические наночастицы [19–23] и нанопокртия [24], состоящие из серебряного ядра и золотой оболочки или наоборот. Изменяя содержание золота и серебра в таких частицах, удается управлять как частотой поверхностного плазмона, так и интенсивностью поглощения. Это связано с тем, что частоты поверхностных плазмонов золота и серебра существенно разнесены в оптическом диапазоне, а поглощение серебряных наночастиц существенно больше, чем золотых [13, 23, 25]. В силу этого

представляется целесообразным использование биметаллических частиц с серебряным ядром и золотой оболочкой. Ввиду наличия золотой оболочки такие частицы по-прежнему будут скапливаться в онкологических образованиях, а поглощение энергии оказывается возможным существенно увеличить.

С формальной точки зрения следует решить задачу о нагреве сферической наночастицы при действии лазерного излучения и найти температурные поля в окрестности частицы. При этом необходимо рассмотреть две задачи: задачу определения электрического поля в частице для нахождения внутренних источников тепла и задачу теплопроводности с найденными источниками.

В работе [17] рассмотрен нагрев золотой наночастицы и золотых наночастиц в полимерной оболочке, которые помещались в лед. Под действием внешнего электрического поля нагрев частицы приводит к плавлению льда и образованию водной оболочки. Задача рассматривалась в условиях радиальной симметрии. Вместе с тем известно [13, 27], что даже при действии постоянного однонаправленного электромагнитного поля, когда задача хотя и обладает симметрией, в сферической частице возникает антисимметричное поле. Поэтому решение, приведенное в [17], является приближенным и нуждается в уточнении.

В работах [28–33] при использовании трансляционных матриц решены задачи взаимодействия электромагнитного поля со слоистыми сферическими частицами, а в работах [34–37] рассмотрены непосредственно двухслойные частицы. В этих работах найдены поляризуемость или характеристики светорассеяния, а задача нахождения напряженности поля и энергии в слоях не ставилась. Такая задача решена нами ранее для произвольного количества слоев [38], и из общих формул, приведенных там же, можно получить расчетные соотношения и для шара с оболочкой. Однако ввиду важности рассматриваемого случая целесообразно получить их независимо. Заметим, что тогда полученные результаты могут быть использованы для контроля вычислений при рассмотрении многослойных частиц.

Так как размеры наночастиц малы по сравнению с длиной волны, достаточно ограничиться электростатическим прибли-

жением [13]. После решения задачи электростатики для нахождения температурных полей в слоях и окружающей среде необходимо решить задачу теплопроводности для шара с оболочкой.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим биметаллическую сферическую наночастицу (рис. 1), состоящую из ядра и оболочки (двухслойный шар), помещенную в диэлектрическую среду. Частица находится под действием электромагнитного поля. Электрический потенциал поля обозначим через u_0 , а вектор напряженности через \mathbf{E}_0 . Вектор \mathbf{E}_0 направим вдоль оси шара, например оси z . Материалы частицы считаются немагнитными. Диэлектрические проницаемости (ДП) ядра, оболочки и окружающей среды обозначим через $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3 = \varepsilon_m$ соответственно. Считается, что ДП ядра и оболочки комплексные, а ДП среды – действительная. Таким образом $\varepsilon_j = \varepsilon'_j + i\varepsilon''_j$, $j = 1, 2$, $\varepsilon'_j, \varepsilon''_j$ – действительная и мнимая части ДП материалов ядра и оболочки. Ввиду наличия мнимой части в ДП ядра и оболочки, в частице происходит потеря энергии электромагнитного поля. Вся эта энергия расходуется на нагрев вещества и определяет внутренние источники тепла.

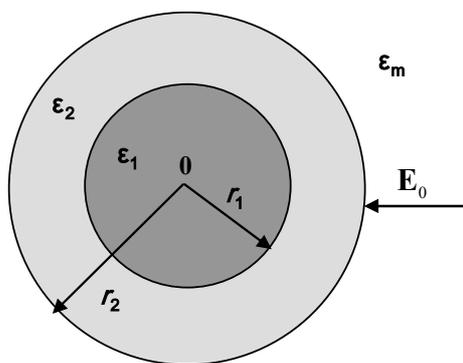


Рис. 1. Частица в оболочке

Объемная плотность мощности потерь энергии электромагнитного излучения W_j (Вт/м³) в ядре ($j=1$) и оболочке ($j=2$) находится по формуле

$$W_j = \frac{|\mathbf{E}_j|^2 \varepsilon_0 \varepsilon''_j \omega \operatorname{tg} \delta_j}{4\pi} = \frac{|\mathbf{E}_j|^2 \varepsilon_0 \varepsilon''_j c}{2\lambda}, \quad (j=1, 2), \quad (1)$$

$E_j = |\mathbf{E}_j|$ – модуль средней за период напряженности электрической составляющей электромагнитного поля, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – ДП вакуума, $\operatorname{tg} \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь, ω – частота излучения, $\lambda = 2\pi c / \omega$ – длина волны, c – скорость света в вакууме.

ЗАДАЧА ЭЛЕКТРОСТАТИКИ

Для нахождения \mathbf{E} необходимо решить задачу электростатики, которую обычно записывают в виде уравнения относительно потенциалов $u_j = u_j(r, \theta, \varphi)$, $j = 1, 2$

$$\operatorname{div}(\varepsilon \operatorname{grad} u_j) = 0, \quad (2)$$

где диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = \varepsilon(r)$ задается кусочно-постоянной функцией

$$\varepsilon(r) = \begin{cases} \varepsilon_1, & 0 < r < r_1, \\ \varepsilon_2, & r_1 < r < r_2. \end{cases}$$

В сферических координатах векторы электрической напряженности $\mathbf{E}_j = \mathbf{E}_j(r, \theta, \varphi)$ для ядра и оболочки выражаются через потенциал известной формулой

$$\mathbf{E}_j(r, \theta, \varphi) = \operatorname{grad} u_j(r, \theta, \varphi) = \frac{\partial u_j}{\partial r} \mathbf{e}_r + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial u_j}{\partial \varphi} \mathbf{e}_\varphi + \frac{1}{r} \frac{\partial u_j}{\partial \theta} \mathbf{e}_\theta, \quad (3)$$

где $\mathbf{e}_r, \mathbf{e}_\varphi, \mathbf{e}_\theta$ – орты сферической системы координат.

Для ядра и оболочки при фиксированной частоте ДП принимают постоянные значения и уравнение (2) переходит в уравнения Лапласа для ядра и оболочки

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial u_j}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 u_j}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial u_j}{\partial \theta} \right) = 0. \quad (4)$$

На поверхностях контакта слоев должны выполняться условия непрерывности потенциалов и нормальных составляющих векторов электрической индукции $\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}$:

$$u_j = u_{j+1}, \quad \varepsilon_j \frac{\partial u_j}{\partial r} = \varepsilon_{j+1} \frac{\partial u_{j+1}}{\partial r}. \quad (5)$$

На поверхности шара, т.е. в случае, когда $j=2$ и $r=r_2=a$, будем иметь условия

$$u_2 = u_0 + u_p, \quad \varepsilon_2 \left(\frac{\partial u_2}{\partial r} \right) = \varepsilon_m \left(\frac{\partial u_0}{\partial r} + \frac{\partial u_p}{\partial r} \right), \quad (6)$$

где u_0 – заданный потенциал внешнего поля, u_p – возмущающий потенциал, который вносит частица. К условиям (5), (6) добавляются условия ограниченности потенциалов в начале координат и на бесконечности, т.е. $u_1 < \infty$ при $r \rightarrow 0$ и $u_p \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$.

Далее рассматриваем однородное поле, потенциал которого задается выражением $u_0 = -E_0 z = -E_0 r \cos \theta$, и задача будет осесимметричной. В этом случае в разложении потенциала внешнего поля по сферическим функциям (полиномам Лежандра) [38] имеем только один член $\cos \theta = P_1(\cos \theta)$. Соответственно все коэффициенты разложений потенциалов, кроме одного, обращаются в нуль. Будем различать разные представления решений в ядре, оболочке и среде

$$\begin{aligned} u_1(r, \theta) &= A_1(r/a) \cos \theta, \\ u_2(r, \theta) &= [A_2(r/a) + B_2(a/r)^2] \cos \theta, \\ u_p &= B_3(a/r)^2 \cos \theta. \end{aligned} \quad (7)$$

Используя выражения для производных потенциалов, для нахождения четырех произвольных постоянных A_1, A_2, B_2, B_3 из граничных условий получаем систему четырех линейных алгебраических уравнений

$$\begin{cases} A_1(r_1/a) = A_2(r_1/a) + B_2(a/r_1)^2 \\ \varepsilon_1 A_1 = \varepsilon_2 A_2 - 2\varepsilon_2 B_2(a/r_1)^3 \\ A_2 + B_2 = B_3 - E_0 a \\ \varepsilon_2 A_2 - 2\varepsilon_2 B_2 + 2\varepsilon_m B_3 = -\varepsilon_m a E_0 \end{cases} \quad (8)$$

Решая систему, находим

$$\begin{aligned} A_2 &= \frac{(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)}{3\varepsilon_2} A_1, \quad B_2 = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{3\varepsilon_2} (r_1/a)^3 A_1, \\ B_3 &= \left[\frac{(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1)}{3\varepsilon_2} + \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{3\varepsilon_2} (r_1/a)^3 \right] A_1 + E_0 a, \end{aligned} \quad (9)$$

$$A_1 = -\frac{9\varepsilon_m a E_0}{\{(2\varepsilon_m + \varepsilon_2)(2\varepsilon_2 + \varepsilon_1) - 2(\varepsilon_m + \varepsilon_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(r_1/a)^3\}}. \quad (10)$$

В соответствии с общим результатом [38] все коэффициенты выражаются через A_1 .

Напряженности в ядре и оболочке находятся по формуле

$$|\mathbf{E}_j|^2 = \left(\frac{\partial u_j}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_j}{\partial \theta} \right)^2 \quad (11)$$

и тогда

$$|\mathbf{E}_1|^2 = A_1^2 P_0 / a^2, \quad 0 < r < r_1 \quad (12)$$

$$\begin{aligned} a^2 |\mathbf{E}_2|^2 &= [(A_2)^2 + 2(B_2)^2 (a/r)^6] P_0 - [4A_2 B_2 (a/r)^3 - 2(B_2)^2 (a/r)^6] P_2, \\ r_1 < r < r_2, \end{aligned} \quad (13)$$

где коэффициенты определяются формулами (9), (10).

Таким образом, мощность источников полностью определена.

ЗАДАЧА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

Для нахождения температурных полей используем известные результаты [39, 40]. В соответствии с выражением для внутренних источников, функции распределения температур $T_j = T_j(r, \theta)$, $j = 1, 2$ также будут осесимметричными. Эти функции при наличии внутренних источников являются решениями уравнений Пуассона

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T_j}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T_j}{\partial \theta} \right) = \frac{1}{\lambda_j} f_j(r, \theta). \quad (14)$$

На поверхности раздела ядра и оболочки $r = r_1$ и на внешней поверхности $r = r_2 = a$ примем условия идеального теплового контакта [39, 40] (λ_j – коэффициенты теплопроводности)

$$\begin{aligned} T_j &= T_{j+1}, \quad \lambda_j \frac{\partial}{\partial r} T_j = \lambda_{j+1} \frac{\partial}{\partial r} T_{j+1}, \\ j &= 1, 2. \end{aligned} \quad (15)$$

Общие решения уравнений Пуассона в сферических координатах имеют вид [39, 40] (верхние индексы 1, 2, 3 в скобках соответствуют ядру, оболочке и среде)

$$T_l(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [C_l^{(1)} (r/a)^l + v_l^{(1)}] P_l(\cos \theta), \quad 0 < r < r_1, \quad (16)$$

$$T_2(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [C_l^{(2)}(r/a)^l + D_l^{(2)}(a/r)^{l+1} + v_l^{(2)}] P_l(\cos \theta), \quad r_1 < r < r_2, \quad (17)$$

$$T_3(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [D_l^{(3)}(a/r)^{l+1}] P_l(\cos \theta), \quad r_2 < r < \infty, \quad (18)$$

где $v_l^{(1)}$, $v_l^{(2)}$ – частные решения для ядра и оболочки.

Так как в разложениях функции источников по полиномам Лежандра присутствуют члены ряда с P_0 и P_2 , то будут иметь место представления

$$T_1(r, \theta) = [C_0^{(1)} + v_0^{(1)}] P_0, \quad 0 < r < r_1, \quad (19)$$

$$T_2(r, \theta) = [(C_2)^2 + 2(D_2)^2(a/r)^6 + v_0^{(2)}] P_0 + [C_2^{(2)}(r/a)^2 + D_2^{(2)}(a/r)^3 + v_2^{(2)}] P_2, \quad r_1 < r < r_2. \quad (20)$$

Частные решения $v_0^{(1)}(r)$, $v_0^{(2)}(r)$, $v_2^{(2)}(r)$ находим из уравнений

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial v_0^{(1)}}{\partial r}) = \alpha_1 \frac{A_1^2}{a^2} P_0, \quad 0 < r < r_1; \quad (21)$$

$$C_l^{(1)} = \frac{\beta_{11,l} \lambda_2 [-\eta_l^{(A)} + (l+1)\eta_l^{(B)} - a \Delta_l \frac{\partial}{\partial r} v_2^{(l)}(r_2)] + \lambda_2 \beta_{21,l} [\eta_l^{(A)} + \eta_l^{(B)} + \Delta_l v_2^{(l)}(r_2)]}{\beta_{11,l} \lambda_3 \Delta_l (l+1) + \lambda_2 \beta_{21,l} \Delta_l}, \quad (27)$$

$$C_2^{(l)} = \Delta_l^{(A)} / \Delta_l, \quad D_2^{(l)} = \Delta_l^{(B)} / \Delta_l, \quad (28)$$

$$D_l^{(3)} = \frac{\beta_{11,l} \lambda_2 [-\eta_l^{(A)} + (l+1)\eta_l^{(B)} - a \Delta_l \frac{\partial}{\partial r} v_2^{(l)}(r_2)] + \lambda_2 \beta_{21,l} [\eta_l^{(A)} + \eta_l^{(B)} + \Delta_l v_2^{(l)}(r_2)]}{\beta_{11,l} \lambda_3 \Delta_l (l+1) + \lambda_2 \beta_{21,l} \Delta_l}, \quad (29)$$

где использованы обозначения

$$\beta_{11,l} = \left\{ [\lambda_1 l - \lambda_2 (l+1)] (a/r_1)^2 + (\lambda_1 - \lambda_2) l (r_1/a)^{2l-1} \right\},$$

$$\beta_{21,l} = \left\{ l [\lambda_1 l - \lambda_2 (l+1)] (a/r_1)^2 - (l+1) [(\lambda_1 - \lambda_2) l (r_1/a)^{2l-1}] \right\},$$

$$\Delta_l^{(A)} = -[\lambda_2 (l+1) - \lambda_1 l] (a/r_1)^2 C_1^{(l)} + \eta_l^{(A)},$$

$$\Delta_l^{(B)} = (\lambda_1 - \lambda_2) l (r_1/a)^{2l-1} C_1^{(l)} + \eta_l^{(B)},$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial v_0^{(2)}}{\partial r}) = -\alpha_2 \frac{1}{a^2} [(A_2)^2 + 2(B_2)^2 (a/r)^6], \quad r_1 < r < r_2; \quad (22)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dv_2^{(2)}(r)}{dr} \right] = \alpha_2 \frac{1}{a^2} [-4A_2 B_2 (a/r)^3 + 2(B_2)^2 (a/r)^6], \quad r_1 < r < r_2, \quad (23)$$

где $\alpha_j = \varepsilon_0 \varepsilon_j'' c / (2\lambda)$.

Интегрируя дважды, получим

$$v_0^{(1)}(r) = \alpha_1 \frac{(A_1)^2}{6a^2} r^2, \quad 0 < r < r_1; \quad (24)$$

$$v_0^{(2)}(r) = \alpha_2 \frac{1}{6a^2} (A_2)^2 \left(\frac{r}{a}\right)^2 + \frac{1}{6} \alpha_2 (B_2)^2 \left(\frac{a}{r}\right)^4, \quad r_1 < r < r_2; \quad (25)$$

$$v_2^{(2)}(r) = 4\alpha_2 A_2 B_2 (a/r) (\ln r + 1) + \frac{1}{6} \alpha_2 (B_2)^2 (a/r)^4, \quad r_1 < r < r_2. \quad (26)$$

Из граничных условий (15) после решения алгебраической системы относительно коэффициентов C_0, C_2, D_2 находим ($l = 0; 2$):

$$\eta_l^{(B)} = (r_1/a)^l \left[\lambda_1 a \frac{\partial}{\partial r} v_1^{(l)}(r_1) - \lambda_2 a \frac{\partial}{\partial r} v_2^{(l)}(r_1) \right] - \lambda_2 l (r_1/a)^{l-1} [v_1^{(l)}(r_1) - v_2^{(l)}(r_1)],$$

$$\Delta_l = -\lambda_2 (2l+1) (a/r_1)^2.$$

Таким образом, задача полностью решена.

ЧИСЛЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Целью данной работы является оценка возможности уничтожения онкологических

образований за счет лазерного нагрева наночастиц, поэтому в первую очередь нас будет интересовать нагрев окружающей среды, температура которой определится выражением

$$T_{med}(r, \theta) = u_3(r, \theta) = D_0^{(3)}(a/r)P_0 + D_2^{(3)}(a/r)^3 P_2(\cos \theta), \quad a < r < \infty, \quad (30)$$

а коэффициенты $D_0^{(3)}, D_2^{(3)}$ находятся по формулам (29). Физические свойства ядра и оболочки, а также строение частицы учитывается в выражениях для этих коэффициентов.

Приведем некоторые результаты расчетов. В данном случае рассматривалась наночастица с внешним радиусом 20 нм, а размеры серебряного ядра при определении температурного поля варьировались.

Для описания диэлектрических функций ядра и оболочки в расчетах использовалась модель Друде [13]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \omega_p^2 / [\omega(\omega + i\gamma_p)], \quad (31)$$

где ε_∞ – предельное значение ДП ($\omega \rightarrow \infty$); ω_p – плазменная частота сплошного материала; ω_p , γ_p – частота поглощения [13, 25, 26].

Принято, что для серебра $\varepsilon_\infty = 4.5$, $\omega_p = 1.46 \times 10^{16} \text{c}^{-1}$, $\gamma_p = 0.24 \times 10^{14} \text{c}^{-1}$, а для золота – $\varepsilon_\infty = 10.0$, $\omega_p = 1.37 \times 10^{16} \text{c}^{-1}$, $\gamma_p = 0.34 \times 10^{14} \text{c}^{-1}$, а для среды $\varepsilon_{med} = 1.77$. Расчеты выполнены для двух значений волн в диапазоне существования поверхностных плазмонов золота и серебра: $\lambda_{Au} = 526 \text{ нм}$, $\lambda_{Au} = 326 \text{ нм}$.

Так как в соответствии с формулой (1), энергия пропорциональна квадрату модуля напряженности электрического поля, то представленные графики качественно показывают, каким образом изменяется энергия внутри частицы. На рис. 2, 3 показано распределение безразмерной величины $|E|^2 / |E_0|^2$ внутри частицы вдоль координаты r , для меридионального угла $\theta = 0$ ($\cos \theta = 1$) при $r_1 = 0.5r_2$.

Таким образом, в ядре частицы энергия сохраняет постоянное значение, а в оболочке частицы быстро убывает, при этом, убывание функции $D_3^{(0)}(a/r)$ происходит быстрее, чем функции $D_3^{(2)}(a/r)^3$.

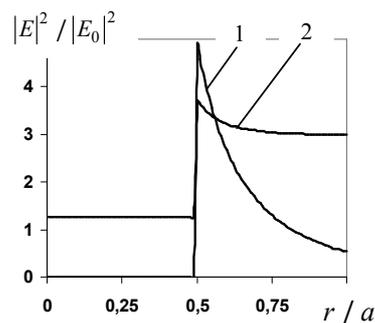


Рис. 2. Распределение энергии по толщине частицы для $\lambda = 526 \text{ нм}$: 1 – функция при P_0 , 2 – функция при P_2

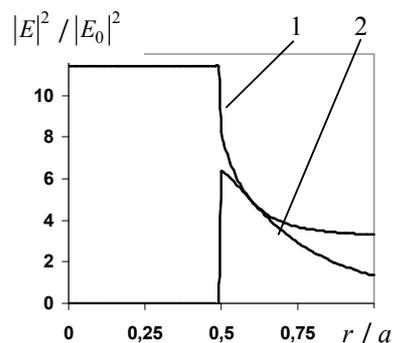


Рис. 3. Распределение энергии по толщине частицы для $\lambda = 326 \text{ нм}$: 1 – функция при P_0 , 2 – функция при P_2

Уровень энергии существенно зависит от длины волны лазерного излучения. На частоте поверхностного плазмона серебра уровень энергии в серебряном ядре превышает уровень энергии в оболочке, а на частоте поверхностного плазмона золота – наоборот.

Получить информацию о нагреве среды, которая окружает частицу, позволяют судить графики, показанные на рис. 4, 5. Результаты, полученные для наночастиц с внешним радиусом $a = 20 \text{ нм}$ и разными размерами серебряного ядра; выполнены для двух значений длины волны. На рис. 5 напряженность поля в полтора раза больше.

Из приведенных результатов и других выполненных расчетов следует, что температура окружающей среды быстро убывает при удалении от частицы. При увеличении радиуса серебряного ядра температура повышается и, конечно, зависит от размеров частицы. В-третьих, энергия обратно пропорциональна квадрату внешнего радиуса частицы (формулы (14), (15)), поэтому при уменьшении радиуса частиц a электрическая энергия будет увеличиваться. Так как энергия и

мощность источников пропорциональны квадрату напряженности внешнего поля, то такие расчеты позволяют определить необходимую мощность источника лазерного излучения. Также оказывается возможным подобрать размеры ядра при выбранной (заданной) длине волны лазера для достижения необходимой температуры на определенном расстоянии от частицы.

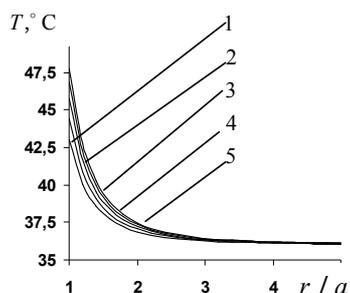


Рис. 4. Температура окружающей среды для $\lambda = 526$ нм: 1 – $r_1 = 12$ нм; 2 – $r_1 = 13$ нм; 3 – $r_1 = 14$ нм; 4 – $r_1 = 15$ нм; 5 – $r_1 = 16$ нм

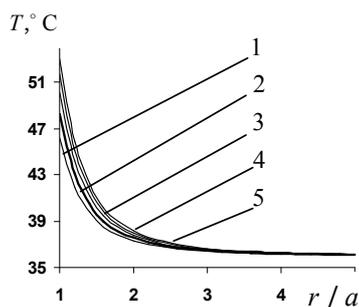


Рис. 5. Температура окружающей среды для $\lambda = 326$ нм: 1 – $r_1 = 12$ нм; 2 – $r_1 = 13$ нм; 3 – $r_1 = 14$ нм; 4 – $r_1 = 15$ нм; 5 – $r_1 = 16$ нм

ВЫВОДЫ

1. Для биметаллической сферической частицы из золота и серебра получены расчетные формулы для однородного электростатического внешнего поля. Определена энергия электрического поля и мощность тепловых источников. Показано, что в ядре частицы энергия сохраняет постоянное значение, а в оболочке определяется двумя членами ряда в разложениях по полиномам Лежандра.
2. Установлено, что температура быстро падает при удалении от частицы, зависит от ее размеров, строения частицы и пропорциональна квадрату напряженности внешнего поля.
3. На частоте поверхностного плазмона серебра температура больше, чем на частоте поверхностного плазмона золота.
4. Необходимые значения температуры на расстоянии радиуса от поверхности частицы удастся достичь при значениях напряженности электрического поля порядка $E_0 \approx 500$ В/м.
5. Разработанная методика может быть использована для получения практических рекомендаций при определении параметров лазерной установки, с помощью которой планируется уничтожать онкологические образования. Отметим, что все результаты необходимо обосновывать специальными экспериментальными исследованиями.

Лазерний нагрів біметалевих наночастинок, які застосовуються в медицині

Л.Б. Лерман, Л.В. Породько

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, lerman@yandex.ru, lilphys@mail.ru

Розглянуто нагрів біметалевих сферичних наночастинок із срібним ядром і золотою оболонкою при дії лазерного випромінювання. Для однорідного поля, що діє вздовж осі кулі, в електростатичному наближенні знайдено просторовий розподіл енергії поля в частинці. Показано, що в ядрі енергія зберігає сталі значення, а в оболонці складається з двох доданків у розкладах за поліномами Лежандра. Знайдено розв'язки рівняння теплопровідності для кулі в оболонці з внутрішніми джерелами тепла, інтенсивність яких визначається розподілом енергії електричного поля. Показано, що потрібну для загибелі онкоклітин температуру в ближньому околі частинки можна отримати при безпечній для організму потужності лазера.

Ключові слова: лазерний нагрів, біметалеві наночастинок, електростатична енергія, теплопровідність, рівняння Пуассона

Heating of bimetallic nanoparticles under the laser actions. Application in medicine

L.B. Lerman, L.V. Porodko

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, llerman@yandex.ru, lilphys@mail.ru*

In this paper, we present a theoretical analysis of heating spherical bimetallic nanoparticles with a silver core and a golden shell using laser radiation. The aim of the work is to prove a possibility for applying laser hyperthermia in oncology with use of these nanoparticles. At this, a power and distribution of heat sources in a nanoparticle should be found with subsequent estimation of the temperature in its environs.

We investigated a spatial distribution of the field energy in a particle within the electrostatic approximation for homogeneous field acting along the sphere axis. In this case electrostatic energy keeps a stable value in the core but corresponding expression for the shell consists of two terms of the series in expansion on Legendre polynomials. We have constructed a solution of the heat transfer equation for a sphere in a capsule with internal heat sources which intensity is formed by energy distribution of the electrical field. The calculations made show that the temperature necessary for destruction of onco-cells in the nearest environment of the particle can be reached using the laser power that is safe enough for a body system.

Keywords: laser heating, bimetallic nano-particles, electrostatic energy, thermal conductivity, Poisson equation

ЛИТЕРАТУРА

1. Байбеков И.М., Касымов А.Х., Козлов В.И. Морфологические основы низкоинтенсивной лазеротерапии. – Ташкент: Изд-во им. Ибн Сины, 1991. – 223 с.
2. Буйлин В.А. Низкоинтенсивная лазерная терапия с применением матричных импульсных лазеров. – Москва: ТОО «Фирма Техника», 1996. – 118 с.
3. Гримблатов В.М. Современная аппаратура и проблемы низкоинтенсивной лазерной терапии // Сб. Применение лазеров в биологии и медицине. – Киев, 1996. – С. 123–127.
4. Инюшин В.М., Чекуров П.Р. Биостимуляция лучом лазера и биоплазма. – Алма-Ата: Изд-во «Казахстан», 1975. – 120 с.
5. Кейси Х., Паниш М. Лазеры на гетероструктурах. – Москва: Наука, 1981. – 364 с.
6. Москвин С.В., Радаев А.А., Ручкин М.М. Новые возможности портативных лазерных терапевтических аппаратов «Мотылек» // Тр. VII Межд. науч.- практ. конф. «Применение лазеров в медицине и биологии». – Ялта, Украина, 1996. – С. 111–113.
7. Москвин С.В. Лазерная терапия, как современный этап развития гелиотерапии (исторический аспект) // Лазерная медицина. – 1997. – Т. 1, Вып. 1. – С. 45–49.
8. Прохончуков А.А., Жижина Н.А. Лазеры в стоматологии // Лазеры в клинической медицине. Руководство для врачей. – Москва: Медицина, 1996. – С. 283–303.
9. McKibbin L., Downie R. Treatment of Post Herpetic Neuralgia using a 904 nm (infrared) Low Incident Energy Laser: a Clinical Study // Laser Therapy. – 1991. – V. 3, N 1. – P. 35–39.
10. Titov M.N., Moskvina S.V., Priezzhev A.V. Optimization of the parameters of biostimulator «Mustang» in respect to the light scattering properties of the tissues // Paper 2086–22 presented at SPIE's. – Symposium «Biomedical Optics Europe'93», Budapest, Hungary, 1993.
11. Якупов Р.А. Лазерная рефлексотерапия. – Москва, 1998. – 241 с.
12. Денисов И.М. Применение низкоинтенсивных лазеров в медицине. – Москва: МЛЦ «ДАКСИМА», 2001. – 167 с.
13. Кондюрин А.В. Программируемый лазерный нагрев и ИК–радиометрическая диагностика биоматериалов: дис. ... канд. хим. наук / МГУ. – Москва, 2010. – 150 с.
14. Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. – New York: Wiley-Interscience, 1983. – 545 p. / Русский перевод: Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. – Москва: Мир, 1986. – 664 с.
15. Prashant K.J.Au., Ivan H.El. Nanoparticles target cancer // Nanotoday. – 2007. – V. 2, N 1. – P. 18–29.
16. Hongxing Xu. Surface plasmon Photonics. Thesis for the degree of doctor of philosophy / Geteborg University. – 2002. – 92 p.

17. Лерман Л.Б. Виникнення додаткових плазмових резонансів у шаруватих малих частинках // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – Т. 7, № 1. – С. 37–47.
18. Govorov A.O., Wei Zhang. Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: melting and collective plasmon resonances // *Nanoscale Res. Lett.* – 2006. – N 1. – P. 84–90.
19. Chatterjee K., Banerjee S., Chakravorty D. Plasmon resonance shifts in oxide-coated silver nanoparticles // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 085421-1–085421-7.
20. Zhu J. Theoretical study of the optical absorption properties of Au-Ag bimetallic nanospheres // *Physica E.* – 2005. – V. 27. – P. 296–301.
21. Huazhong S., Lide S., Weiping C. Composition modulation of optical absorption in Ag_xAu_{1-x} alloy nanocrystals in suti within pores of nanopores silica // *J. Appl. Phys.* – 2000. – V. 87, N 3. – P. 1572–1575.
22. Гречко Л.Г., Лерман Л.Б., Корецький С.Л. та ін. Поглинання електромагнітного випромінювання біметалевими частинками та матрично-дисперсними системами на їх основі // *Вісн. Київськ. ун-ту. Сер. фіз.-мат.* – 2008. – № 4. – С. 260–264.
23. Лерман Л.Б., Люценко М.А., Сухоручко Я.С. Взаимодействие электромагнитного излучения с биметаллическими частицами, расположенными вблизи поверхности твердого тела // *Сб. Химия, физика и технология поверхности.* – 2009. – Вып. 15. – С. 51–54.
24. Grechko L.G., Grischuk E. Yu., Lerman L.B., Shpak A.P. Surface plasmons in assemblies of small particles // *Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics, Chemistry, and Applications.* – Springer, 2009. – P. 3–123.
25. Лерман Л.Б., Люценко М.О., Криворучко Я.С. Відбиття електромагнітного випромінювання від багат шарових металевих нанопокриттів // *Сб. Поверхність.* – 2010. – Т. 2, № 17. – С. 20–27.
26. Jonson P.B., Christy R.W. Optical Constants of the Noble Metals // *Phys. Rev. B.* – 1972. – V. 6, N 12. – P. 4370–4379.
27. Palik E.D. Handbook of Optical Constants of Solids. – New York: Academic Press, 1985. – 806 p.
28. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред – Москва: Наука, 1982. – Т. 8. – 624 с.
29. Moroz A. A recursive transfer-matrix solution for a dipole radiating and outside a stratified sphere // *Ann. Physics.* – 2005. – V. 315. – P. 352–418.
30. Wu Z.S., Wang Y.P. Electromagnetic scattering for multi-layered sphere: recursive algorithm // *Radio Sci.* – 1991. – V. 26. – P. 1393–1401.
31. Gurwicz I., Kleiman M., Shiloah N. et al. Scattering of electromagnetic radiation by multilayered spheroidal particles: recursive procedure // *Appl. Opt.* – 2000. – V. 39, N 3. – P. 470–477.
32. Гречко Л.Г., Лерман Л.Б., Шкода Н.Г. Розсіювання електромагнітного випромінювання на багат шаровій кулі // *Вісн. Київськ. ун-ту. Сер. фіз.-мат.* – 2004. – № 3. – С. 376–384.
33. Гречко Л.Г., Лерман Л.Б., Шкода Н.Г. Багат шаровий еліпсоїд в електричному полі // *Вісн. Київськ. ун-ту. Сер.: фіз.-мат. науки.* – 2004. – № 1. – С. 386–394.
34. Гречко Л.Г., Лерман Л.Б., Водоп'янов Д.Л., Шостак С.В. Поляризованість структурно-неоднорідних кульових частинок // *Вісн. Київськ. ун-ту. Серія: фіз.-мат науки.* – 2007. – № 1. – С. 207–212.
35. Roth J., Digman M.J. Scattering and extinction sections for a spherical particles coated with an oriented molecular layer // *J. Optical Society of America.* – 1973. – V. 6, N 3. – P. 308–311.
36. Лопатин В.Н., Сидько Ф.Я. Введение в оптику взвесей клеток. – Новосибирск: Наука, 1988. – 240 с.
37. Aden A.L., Kerker M. Scattering of Electromagnetic Waves from Two Concentric Spheres // *J. Appl. Phys.* – 1951. – V. 22, N 10. – P. 1242–1245.
38. Westcott S.L., Jackson J.B., Radloff C. et al. Relative contribution to the plasmon line shape of metal nanoshells // *Phys. Rev. B.* – 2002. – V. 66. – P. 155431-1–155431-5.
39. Породько Л.В., Лерман Л.Б. Электродинамическая энергия в сферических слоистых наночастицах // *Технол. аудит и резервы производства.* – 2013. – № 6/1 (14). – С. 41–44.
40. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. – Москва: Наука, 1964. – 488 с.
41. Лыков А.В. Теория теплопроводности. – Москва: Гос. изд. технико-теоретической литературы, 1952. – 392 с.

REFERENCES

1. Baybecov I.M., Kasymov A.H., Koslov V.I. *Morphological basics of low intensity laser therapy.* (Tashkent: Ibn Sina publishing house, 1991). [in Russian].
2. Builin V.A. *Low intensity laser therapy with using matrix pulsed lasers.* (Moscow: Publishing house engineering, 1996). [in Russian].
3. Grimlatov V.M. Present laser equipment and problems of low intensity laser therapy. *Medical and biology applications, Kyiv.* 1996. 123. [in Russian].

4. Inushin V.M., Chekurov P.R. *Laser biostimulation and bioplasm*. (Alma-Ata: Kazakhstan, 1975). [in Russian].
5. Keysi H., Panish M. *Lasers on heterostructure*. (Moscow: Nauka, 1981). [in Russian].
6. Moskwin S.V., Radaev A.A., Ruchkin M.M. New opportunities of portable laser therapeutic apparatus «Motylok». In: «*Medical and biology application of lasers*» Pr. VII Int. scientific–practical conf. (Yalta, Ukraine, 1996). P. 111. [in Russian].
7. Moskwin S.V. Laser therapy as modern stage of development heliotherapy (historical aspect). *Laser medicine*. 1997. **1**(1): 45. [in Russian].
8. Prohohchukov A.A., Gigina N.A. *Lasers in stomatology. Lasers in clinical medicine. Guide to doctors*. (Moscow: Medicina, 1996). [in Russian].
9. McKibbin L., Downie R. Treatment of Post Herpetic Neuralgia using a 904 nm (infrared) Low Incident Energy Laser: a Clinical Study. *Laser Therapy*. 1991. **3**(1): 35.
10. Titov M.N., Moskvin S.V., Priezzhev A.V. Optimization of the parameters of biostimulator «Mustang» in respect to the light scattering properties of the tissues. *Paper 2086–22 presented at SPIE's. Symposium «Biomedical Optics Europe '93»*. (Budapest, Hungary, 1993).
11. Yakupov R.A. *Laser reflexotherapy*. (Moscow: Infra-Med, 1998). [in Russian].
12. Denisov I.M. *Therapeutic use of low intensity lasers in medicine*. (Moscow: MLC «DAKSIMA», 2001). [in Russian].
13. Kondurin A.V. Ph.D. (Chem.) Thesis. (Moscow, 2010). [in Russian].
14. Bohren C.F., Huffman D.R. (1983). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. (New York: Wiley-Interscience, 1983).
15. Prashant K. J. Au., Ivan H. El. Nanoparticles target cancer. *Nanotoday*. 2007. **2**(1): 18.
16. Hongxing Xu. Doctoral (Philosoph.) Thesis. (Göteborg University, 2002).
17. Lerman L.B. Onset of additional plasmon resonances in lamellar small particles. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*. 2009. **7**(1): 37. [in Ukrainian].
18. Govorov A.O., Wei Zhang. Gold nanoparticle ensembles as heaters and actuators: melting and collective plasmon resonances. *Nanoscale Res. Lett*. 2006. **1**: 84.
19. Chatterjee K., Banerjee S., Chakravorty D. Plasmon resonance shifts in oxide-coated silver nanoparticles. *Phys. Rev. B*. 2002. **66**: 085421–1.
20. Zhu J. Theoretical study of the optical absorption properties of Au-Ag bimetallic nanospheres. *Physica E*. 2005. **27**: 296.
21. Huazhong S., Lide S., Weiping C. Composition modulation of optical absorption in Ag_xAu_{1-x} alloy nanocrystals in suti within pores of nanopores silica. *J. Appl. Phys*. 2000. **87**(3): 1572.
22. Grechko L.G., Lerman L.B., Koretskyi S.L. Absorption of electromagnetic irradiation by bimetallic particles and matrix disperse systems with such inclusion. *Bulletin of Kyiv University. Series: Physics & Mathematics*. 2008. **4**: 260. [in Ukrainian].
23. Lerman L.B., Lyuschenko M.A., Sukhoruchko Ya.S. Interaction electromagnetic irradiation with bimetallic spherical particles stationed near solid surface. *Coll. Chemistry, physics and technology of surface*. 2009. **15**: 51. [in Russian].
24. Grechko L.G., Grischuk E.Yu., Lerman L.B., Shpak A.P. *Surface plasmons in assemblies of small particles* (Nanomaterials and Supramolecular Structures: Physics, Chemistry, and Applications. Springer, 2009).
25. Lerman L.B., Lyuschenko M.A., Sukhoruchko Ya.S. Electromagnetic reflection from multilayer metallic nano-coatings. *Poverkhnya (Surface)*. 2010. **2**(17): 7. [in Ukrainian].
26. Jonson P.B., Christy R.W. Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B*. 1972. **6**(12). 4370.
27. Palik E.D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. (New York: Academic Press, 1985).
28. Landau L.D., Lifshic E.M. *Electrodynamics of continuous mediums*. V. 8. (Moscow: Nauka, 1982). [in Russian].
29. Moroz A. A recursive transfer-matrix solution for a dipole radiating and outside a stratified sphere. *Ann. Physics*. 2005. **315**: 352.
30. Wu Z.S., Wang Y.P. Electromagnetic scattering for multi-layered sphere: recursive algorithm. *Radio Sci*. 1991. **26**: 1393.
31. Gurwicz I., Kleiman M., Shiloah N., Cohen A. Scattering of electromagnetic radiation by multilayered spheroidal particles: recursive procedure. *Appl. Opt*. 2000. **39**(3). 470.
32. Grechko L. G., Lerman L.B., Shkoda N.G. Scattering of electromagnetic waves on multilayered sphere. *Bulletin of Kyiv University. Series: Physics & Mathematics*. 2004. **3**: 376. [in Ukrainian].
33. Grechko L.G., Lerman L.B., Shkoda N.G. Multi-layered ellipsoid in electric field. *Bulletin of Kyiv University. Series: Physics & Mathematics*. 2004. **1**: 386. [in Ukrainian].
34. Grechko L.G., Lerman L.B., Vodopyanov D.L., Shostak S.V. Polarizability of structurally-heterogeneous spherical particles. *Bulletin of Kyiv University. Series: Physics & Mathematics*. 2007. **1**: 416. [in Ukrainian].

35. Roth J., Digman M.J. Scattering and extinction sections for a spherical particles coated with an oriented molecular layer. *J. Optical Society of America*. 1973. **63**. **3**: 308.
36. Lopatin V.N, Sidko Th.Ya. *Introduction to optics of dredges of cells*. (Novosibirsk: Nauka, 1988). [in Russian].
37. Aden A.L., Kerker M. Scattering of Electromagnetic Waves from Two Concentric Spheres. *J. Appl. Phys.* 1951. **22**(10): 1242.
38. Westcott S.L., Jackson J.B., Radloff C., Halas N.J. Relative contribution to the plasmon line shape of metal nanoshells. *Phys. Rev. B*. 2002. **66**: 155431.
39. Porodko L.V., Lerman L.B. Electrodynamic energy in spherical sphere stratified nanoparticles. *Technology audit and production reserves*. 2013. **6/1**(14): 41. [in Ukrainian].
40. Carslaw H., Jaeger J. *Conduction of Heat in Solids*. (Oxford: At the clarendon press, 1959).
41. Lykov A.V. *Theory of thermal conduction of solids*. (Moscow: Gosudastvennoe izdatel'stvo tekhniko-teoreticheskoi literatury, 1952). [in Russian].

Поступила 09.06.2015, принята 31.03.2016