

УДК 57.083 : 546.59

## ЛОКАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ В АНСАМБЛЯХ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ\*

А. А. Заболотский

*Институт автоматизации и электрометрии СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1  
E-mail: zabolotskii@iae.nsk.su*

Исследованы особенности формирования локальных полей в композитных сферических наночастицах, содержащих металлические ядра, окружённые кремнезёмной оболочкой с имплантированными в неё молекулами красителя. Рассмотрена система из двух близко расположенных наночастиц (димеров). Показано, что конфигурация поля в димере отвечает значительно более эффективной обратной связи, чем в случае с изолированными сферическими наночастицами. Численно изучена динамика поля флуоресценции вблизи плоского пакета композитных наночастиц с учётом усиления поля флуоресценции красителя, насыщения энергетического перехода и дифракции. Обнаружено, что близкое расположение наночастиц приводит в условиях накачки к формированию сильных полей, локализующихся со временем в пространстве окрестности пакета наночастиц.

*Ключевые слова:* композитные наночастицы, локальные поля, лазерная терапия.

DOI: 10.15372/AUT20160411

**Введение.** Явление лазерного импульса нагрева поглощающих наночастиц (НЧ) в прозрачных средах интенсивно исследуется в настоящее время. Первоначально интерес к этой проблеме был связан с вероятностью повреждения прозрачных сред, вызванного наличием НЧ [1]. Металлические НЧ, помещённые в живой организм, проникают сквозь биомембрану, например, в раковую клетку [2–5]. Нагрев НЧ внешним высокочастотным полем приводит к разрушению этой клетки. Область применения явления включает в себя терапию и диагностику рака [3, 4], адресную доставку лекарств и генов [6, 7]. Причина широких приложений нагрева металлических НЧ лазерными импульсами заключается в том, что металл наночастиц, возбуждаемый лазерным импульсом с частотой, близкой к частоте плазмонного резонанса частицы, может эффективно преобразовать электромагнитную энергию лазерного импульса в тепло и резко повысить температуру вблизи окрестности. Этот процесс служит предметом большого количества публикаций в физике, биологии, медицине, химии и т. д. (см. [8–10] и ссылки в них). Однако, несмотря на многочисленные экспериментальные исследования в данной области, теоретически подобные явления изучены недостаточно. При нагреве внешним резонансным полем НЧ, находящейся в биологической или иной молекулярной среде, следует одновременно учитывать влияние локального поля на её окружение и соседние НЧ [11, 12]. Индуцированная поляризация среды формирует локальное поле, действующее на НЧ, что в общем случае должно приводить к изменению динамики локального нагрева. Если собственные частоты окружающей среды и НЧ близки, то следует ожидать резкого роста локальной температуры среды, в которой находится НЧ, по сравнению с нерезонансным случаем.

Известны теоретические работы, посвящённые исследованию оптических свойств систем однородных наночастиц, т. е. не имеющих оболочки с усиливающей средой. Поляриза-

\*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-03-03833).

ционные эффекты, спектральные свойства систем металлических и других поляризуемых сферических наночастиц, находящихся в стационарном внешнем поле, детально изучены в оригинальных работах [13–17]. В [18] рассмотрены особенности нелинейных поляризационных эффектов в таких средах.

В качестве нанообъекта лазерного нагрева и воздействия на биологические клетки было предложено использовать композитные наночастицы (КНЧ), состоящие из металлического ядра и резонансной среды [19]. Наночастица представляет собой сферическое металлическое ядро, окружённое пористой нейтральной средой, например кремнезёмом, в которую имплантированы молекулы красителя. Параметры сред подбираются так, чтобы их резонансные частоты были близки. В работе [20] показано, что КНЧ могут быть наноразмерными аналогами лазеров. Экспериментальные исследования этих наночастиц в жидкости интерпретируются в [21] как доказательство существования лазерной генерации в одной КНЧ.

Композитные наночастицы захватываются клеткой и остаются в ней поодиночке или группой, включающей десятки наночастиц. Оптические характеристики данных групп КНЧ должны значительно отличаться от свойств такого же числа изолированных КНЧ. В частности, неоднородность локальных полей может играть критическую роль при нагреве металлических наночастиц и их воздействии на окружающие частицы и биологические объекты. Современные методы позиционирования и фокусировки светового луча позволяют селективно с нанометровой точностью [22] возбуждать КНЧ и изучать процессы, происходящие в одной клетке.

В связи с этим необходимо исследовать особенности генерируемого в системе электромагнитного поля с близко расположенными КНЧ, связанные с локальными полями и плазмон-поляритонным взаимодействием.

**Локальные поля в системе двух КНЧ.** Рассмотрим две близко расположенные КНЧ сферической формы (вставка на рис. 1). В [17] детально изучены оптические свойства однородных наночастиц, образующих димеры и другие конфигурации, а также особенности, связанные с неоднородной композитной структурой наночастиц. На металлическое ядро КНЧ 2 помимо внешнего и локального полей КНЧ 1 действуют локальные поля молекул красителя из её оболочки. Поляризуемость этих молекул имеет вид  $\mathbf{p}(\mathbf{r}) = \mathbf{d}_0(\mathbf{r})n_d(\mathbf{r})(\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}(\mathbf{r})^*)$ , где  $\mathbf{r}$  — положение молекулы красителя в оболочке,  $n_d(\mathbf{r})$  —

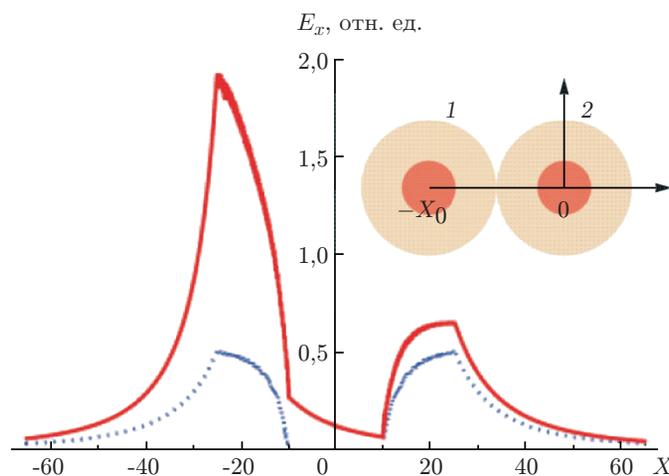


Рис. 1. Зависимости  $E_x(x)$  для одиночной КНЧ 2 (пунктирная кривая) и КНЧ 2 в локальном поле КНЧ 1 (сплошная кривая). Радиус ядер КНЧ  $R_0 = 10$  нм, толщина оболочек  $h = 15$  нм. Поляризация поля направлена по оси  $X$

плотность молекул красителя,  $\mathbf{d}_0$  — дипольный момент,  $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$  — недиагональный элемент матрицы плотности двухуровневого перехода.

Представим быстроосциллирующее электрическое поле  $\mathbf{E}$  и элемент матрицы плотности  $\tilde{\rho}$  в виде квазимонохроматических волновых пакетов:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t) + \text{c.c.}; \quad \tilde{\rho} = \rho \exp(-i\omega t) + \text{c.c.}, \quad (1)$$

где  $\rho$  — недиагональный элемент матрицы, и используем далее приближение вращающейся волны. Выберем поляризацию поля вдоль оси димера, т. е. вдоль оси  $X$ . Поле накачки приводит к инверсии заселённости энергетического уровня молекул красителя. Затравочное поле  $\mathbf{E}$  выстраивает диполи молекул в КНЧ 1 и КНЧ 2 в одном направлении (ось  $X$ ). Для этого направления поле, действующее на КНЧ, максимально. Неоднородность дипольных полей молекул красителя не меняет направления общей поляризации вне КНЧ 1. При однородных поляризуемости и распределении молекул красителя в оболочке КНЧ суммарный вклад их диполей внутри сферического металлического ядра равен нулю. В то же время диполи находящейся вблизи КНЧ 1 генерируют суммарное неоднородное локальное поле, приводящее к существенно неоднородному распределению возбуждения  $\propto |\rho(\mathbf{r})|^2$  внутри оболочки КНЧ 2, и индуцируют дипольный момент её ядра. Компонента электрического поля диполей  $x$  с поляризацией  $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ , однородной в оболочке КНЧ 2, имеет вид

$$E_x(\mathbf{r}_f) = -\frac{\partial}{\partial x} \int \frac{\rho(\mathbf{r})n_d(\mathbf{r})((\mathbf{r}_f - \mathbf{r})\mathbf{d}_0)}{|\mathbf{r}_f - \mathbf{r}|^3} dV_d(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где  $\mathbf{r}_f$  — точка, в которой определяется поле. Интеграл в (2) берётся по объёму оболочки КНЧ 2, содержащей краситель. Считаем, что дипольные моменты всех молекул имеют одинаковое направление, заданное внешним затравочным или начальным полем флуоресценции соседней КНЧ. Пусть  $\theta$  — угол между осью  $X$ , совпадающей с вектором поляризации поля, и направлением из центра КНЧ 2 в точку положения красителя ( $\mathbf{r}$ ) в слое. Выберем  $\mathbf{d}_0 = (d_0, 0, 0)$ . Дополнительно к однородному внешнему полю  $E_0$  на КНЧ 2 действуют дипольные поля  $N_0$  молекул с моментом  $\mathbf{d}_0$  и индуцированного диполя металлического ядра КНЧ 1  $(-x_0, 0, 0)$ . Для сферической КНЧ 1 можно считать, что все диполи локализованы в точке  $(-x_0, 0, 0)$ . В линейном по интенсивности поля приближении находим вклад индуцированных поляризаций молекул красителя  $4\pi\chi E_0$  на частоте флуоресценции

$$\begin{aligned} \chi = \kappa_0 R_0^3 \int \frac{R^2(3 \cos(\theta)^2 - 1) + 4Rx_0 \cos(\theta) + 2x_0^2}{[R^2 + 2Rx_0 \cos(\theta) + x_0^2]^{5/2}} \times \\ \times \frac{R^2 + 4x_0^2 - 8Rx \cos \theta + 3R^2 \cos(2\theta)}{2(R^2 + x_0^2 - 2Rx_0 \cos \theta)^{5/2}} d \cos \theta R^2 dR, \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$\kappa_0 = \frac{2\pi}{\epsilon_0} \left( \frac{d_0^2 N_0}{R_0^3 \hbar \gamma_2} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_m}{\epsilon_0 + 2\epsilon_m} \right). \quad (4)$$

Здесь  $E_0$  — амплитуда внешнего однородного поля. Интеграл в (3) берётся по объёму оболочки КНЧ 2;  $\gamma_2$  — константа релаксации;  $\alpha = (\epsilon_0 - \epsilon_m)R_0^3/(\epsilon_0 + 2\epsilon_m)$  — поляризуемость сферических ядер;  $\epsilon_m$  и  $\epsilon_0$  — диэлектрические проницаемости металла и среды соответственно ( $\epsilon_m$  описывается моделью Друде для сферических наночастиц золота [1],  $\epsilon_0 = 2,15$ ).

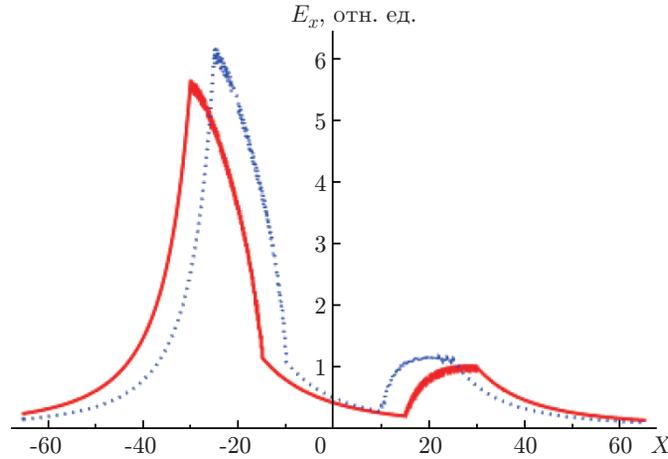


Рис. 2. Зависимости  $E_x(x)$  радиусов металлического ядра КНЧ  $R_0 = 15$  и  $R_0 = 10$  нм (сплошная и пунктирная кривые соответственно) при  $h = 15$  нм

Исследуем изменение локального поля внутри и в окрестности КНЧ 2, обусловленное индуцированной поляризацией молекул красителя КНЧ 1. На рис. 1, 2 представлены результаты численного интегрирования выражения (3) с учётом изменения распределения  $\rho(\mathbf{r})$ , вызванного локальным полем КНЧ 1, но без учёта влияния индуцированного дипольного момента (ИДМ) металлического ядра КНЧ 2. На рис. 1 показаны зависимости  $E_x(x)$  для изолированной КНЧ 2 и димера. Локальное поле соседней КНЧ во втором случае вызывает неоднородность распределения возбуждения  $|\rho(\mathbf{r})|^2$  молекул красителя, что в итоге приводит к возникновению ненулевого суммарного вклада полей диполей молекул красителя КНЧ 2 в нагрев его металлического ядра. Для сферических КНЧ одного размера, но с разными радиусами металлических ядер локальное поле растёт с увеличением ядра. На рис. 2 приведены зависимости  $E_x(x)$  для двух случаев, отличающихся толщиной оболочки и радиусами ядра, но с равными размерами КНЧ. Максимум локального поля находится на краю КНЧ. Наибольшее изменение поля наблюдается в его максимуме, т. е. в точке касания КНЧ.

Вклад индуцированного локальным полем КНЧ 1 дипольного момента металлического ядра КНЧ 2 существенно меняет распределение поляризации двухуровневой усиливающей среды в оболочке КНЧ 2. Асимметрия приводит к неоднородному распределению возбуждения в оболочке этой наночастицы и, как следствие, к наиболее сильному для использованных выше параметров росту суммарного поля молекулярных диполей внутри её ядра.

На рис. 3 показано относительное изменение зависимостей дипольного вклада молекул красителя  $E_x(x)$  внутри и вне КНЧ 2 с учётом поля индуцированного момента ядра КНЧ 2 и без него. В первом случае наблюдается на порядок большее изменение поля внутри ядра, чем во втором. В итоге локальное поле расположенной вблизи КНЧ 1 может существенно увеличить эффективность нагрева металлической части КНЧ 2.

Таким образом, необходимо принимать во внимание обратное влияние поляризации КНЧ 2 на поляризацию КНЧ 1, что вызывает модификацию выражения (3), которая, в свою очередь, приводит к незначительному росту максимумов (менее 10 %) амплитуд полей и к ещё более слабому влиянию на затухание поля в окрестности КНЧ. Оценим требуемое для наблюдения эффекта число молекул красителя. Для  $R_0 \sim 10$  нм,  $h \sim 10$  нм,  $d_0 = 3 \cdot 10^{-18}$  СГС,  $\gamma_2 \approx 10^{-13}$  с,  $N_0 \sim 10^3 - 10^4$  находим  $d_0^2 N_0 / (R_0^3 \hbar \gamma_2) \sim 0,1 - 1$ .

**Динамика поля плоского слоя КНЧ.** Нередко биологическая клетка поглощает наряду с изолированными наночастицами группу из нескольких частиц или даже нескольких

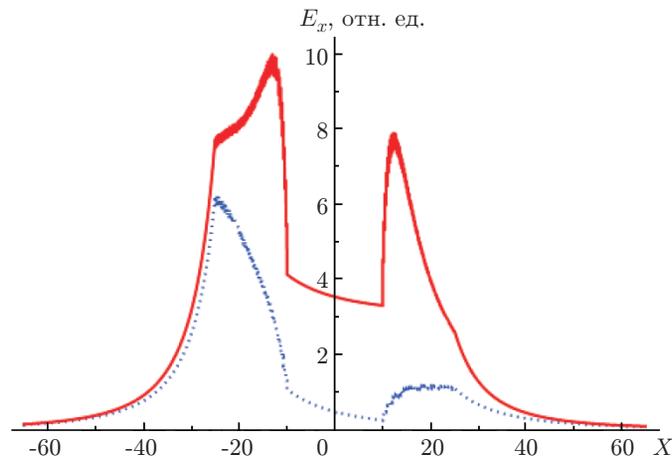


Рис. 3. Зависимости суммарного поля диполей красителя  $E_x(x)$  для  $R_0 = 10$  нм,  $h = 15$  нм с учётом поля индуцированного диполя ядра и без него (сплошная и пунктирная кривые соответственно)

десятков наночастиц, которые собираются внутри клетки в плотно упакованный пакет. В этом случае важно изучить особенности нагрева КНЧ в такой группе, условия воздействия слоя плотно расположенных КНЧ на биологическую клетку или близлежащие наночастицы. Необходимо исследовать характеристики и динамику локального поля, создаваемого ансамблем наночастиц. В качестве простой модели рассмотрим плоский слой размещённых вплотную КНЧ. Проанализируем динамику создаваемого ими локального поля в близко лежащей плоскости, в которой могут находиться другие КНЧ или биологическая среда.

Пусть слой КНЧ, имеющих сферическую форму, состоящих из металлического ядра с радиусом  $R_0$  и кремнезёмной оболочки толщиной  $h$ , с имплантированными в каждую оболочку  $N_0$  молекулами красителя находится в плоскости  $z = 0$  (вставка на рис. 4). Центры КНЧ расположены в точках  $\mathbf{r}_{mn} = (x_n, y_m, 0)$ , где  $x_n = (\sqrt{2} + 2n)R$ ,  $y_m = (\sqrt{2} + 2m)R$ .

Поле в окрестности слоя КНЧ определяется поляризациями металлических ядер КНЧ и молекул красителя. Ограничимся дипольным приближением, в котором можно считать, что индуцированный момент диполя КНЧ локализован в её центре. Учёт вклада в ИДМ КНЧ ближайших соседей может быть смоделирован дифракционными эффектами. В усиливающей среде амплитуда поля в окрестности слоя КНЧ должна расти со временем, по крайней мере, в некоторых точках массива. Увеличение амплитуды поля ограничено дифракционными эффектами и насыщением энергетического перехода молекул красителя. Квантовые эффекты в системе металлических наночастиц размером менее 5 нм могут ассоциироваться с кубичной нелинейностью [1]. Однако в данной работе они не учитывались в предположении, что наночастицы достаточно велики.

Динамика поля флуоресценции  $\mathbf{E}_f$  молекул красителя плоского слоя КНЧ в параллельной плоскости, отстоящей на расстояние  $z_0$ , с учётом дифракции описывается уравнением Максвелла

$$i\frac{2\omega}{c^2}\frac{\partial}{\partial t}\mathbf{E}_f + \frac{\omega^2}{c^2}\mathbf{E}_f + \frac{\partial^2}{\partial x^2}\mathbf{E}_f + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\mathbf{E}_f = \frac{\omega^2}{c^2}\int f(\mathbf{r}' - \mathbf{r})\mathcal{P}(\mathbf{r}')d\mathbf{r}, \quad (5)$$

где  $\mathcal{P}(\mathbf{r})$  — поляризуемость среды в точке  $\mathbf{r}$ ;  $f(\mathbf{r})$  — геометрический фактор. Выражение в правой части уравнения (5), описывающее вклад ИДМ молекул красителя и металличе-

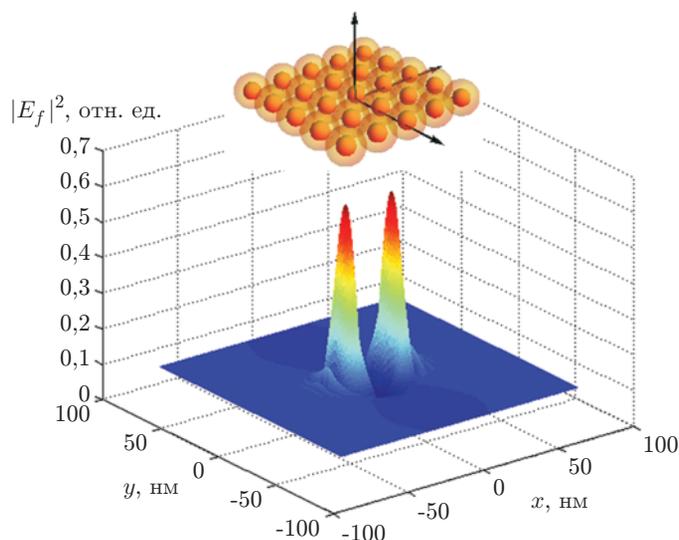


Рис. 4. Интенсивность поля  $|E_f|^2$  для плоского пакета  $5 \times 5$  КНЧ в момент времени  $\tau = 5\tau_0$  ( $\tau_0 = 10^{-11}$ с) при  $z_0 = 25$  нм,  $R_0 = 10$  нм,  $h = 15$  нм;  $\max |E_f|^2 = 0,6$ . Начальное значение амплитуды поля  $E_0(x, y, 0) = 0,1$ . На вставке изображён плоский пакет из 25 КНЧ (масштаб увеличен в 2 раза)

ких ядер КНЧ, в дипольном приближении имеет вид

$$\int f(\mathbf{r}' - \mathbf{r})\mathcal{P}(\mathbf{r}')d\mathbf{r} = \sum_{\mathbf{r}'} \rho(\mathbf{r}') \frac{3((\mathbf{r} - \mathbf{r}')\mathbf{d}_0)(\mathbf{r} - \mathbf{r}') - \mathbf{d}_0 L'^2}{L'^5} +$$

$$+ \alpha E_d \sum_{mn} \frac{3((\mathbf{r} - \mathbf{r}_{mn})\mathbf{d}_0)(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{mn}) - \mathbf{d}L_{mn}^2}{L_{mn}^5}, \quad (6)$$

где  $L_{mn} = \sqrt{(x - x_n)^2 + (y - y_m)^2 + z_0^2}$  — расстояние от центра КНЧ  $(x_n, y_m)$  до точки  $(x, y, z_0)$ ;  $L'(x - x', y - y') = \sqrt{(x - x')^2 + (y - y')^2 + z_0^2}$  — соответствующее расстояние от положения молекулы красителя  $(x', y', 0)$  до точки  $(x, y, z_0)$ . Суммирование в правой части (6) ведётся по молекулам красителя, расположенным в точках  $(x', y')$ , и КНЧ с центрами в точках  $(x_n, y_m)$ . Для расстояния между молекулами красителя, много меньшего расстояния до точки  $(x, y)$ , можно заменить сумму в правой части (6) одной КНЧ на  $N_0\rho(x_n, y_m)$ . Пусть  $\mathbf{E}_d = \mathbf{e}E_d$  и  $\mathbf{d}_0 = \mathbf{e}d_0$  ( $\mathbf{e} = (1, 0, 0)$ ), т. е. векторы дипольных моментов молекул красителя и индуцированных поляризации металлических ядер КНЧ ориентированы вдоль вектора поляризации внешнего или начального затравочного поля по оси  $X$ . Проекция локального поля  $\mathbf{E}_f = E_f\mathbf{e}$  на направление дипольного момента имеет вид

$$(\mathbf{E}_f(\mathbf{r}_{mn})\mathbf{d}_0) = E_f(\mathbf{r}_{mn})d_0 + 4\pi N_0 d_0^2 \sum_{m'n' \neq mn} f_{m'n' \rightarrow mn} \rho_{m'n'} + 4\pi d_0 \alpha \times$$

$$\times \left[ \sum_{m'n' \neq mn} f_{m'n' \rightarrow mn} E_f(\mathbf{r}_{m'n'}) + d_0 N_0 \sum_{m'n' \neq mn} f_{m'n' \rightarrow mn} \sum_{pq \neq m'n'} f_{pq \rightarrow m'n'} \rho_{pq} \right], \quad (7)$$

где

$$f_{m'n' \rightarrow mn} = \frac{3((\mathbf{r}_{mn} - \mathbf{r}_{m'n'}) \mathbf{e}_0)^2 - l_{mn \rightarrow m'n'}^2}{l_{mn \rightarrow m'n'}^5}. \quad (8)$$

Здесь  $l_{mn \rightarrow m'n'} = \sqrt{(x_n - x_{n'})^2 + (y_m - y_{m'})^2}$ ;  $m' \neq m$ ;  $n' \neq n$ ; функция  $f_{m'n' \rightarrow mn}$  — геометрический фактор, описывающий проекцию поля в точке  $\mathbf{r}_{mn}$  диполя, находящегося в точке  $\mathbf{r}_{m'n'}$  плоскости  $z = 0$ , на вектор  $\mathbf{e}_0$ .

Уравнения эволюции матрицы плотности, усреднённой по молекулам одной КНЧ в точке  $\mathbf{r}_{mn}$ , имеют вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + (\gamma_2 + i\omega - i\omega_0)\rho = \frac{(\mathbf{E}_f(\mathbf{r}_{mn})\mathbf{d}_0)N_0}{\hbar}, \quad (9)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} n + \gamma_1(n - n_0) = -\frac{1}{\hbar}[(\mathbf{E}_f(\mathbf{r}_{mn})\mathbf{d}_0)\rho^* - (\mathbf{E}_f(\mathbf{r}_{mn})\mathbf{d}_0)^*\rho], \quad (10)$$

где  $\omega, \omega_0$  — резонансные частоты НЧ и двухуровневого перехода молекулы красителя. Длина волны флуоресценции 560 нм,  $\gamma_1 = 10^{-10}$  с,  $\gamma_2 = 10^{-13}$  с.

Вклад в  $\mathbf{E}_f$  в общем случае дают ИДМ молекул красителя и металлических ядер КНЧ (7). Параметр  $\gamma_1 n_0(x_n, y_m) > 0$  — локальная скорость накачки энергетического уровня.

Упростим систему уравнений (5), (7), (9), (10), используя стандартные приближения. Считая, что плотность молекул красителя невелика, пренебрегаем вкладом поляризации молекул других КНЧ в динамику  $\rho_{mn}$ . Далее полагаем, что  $\mathbf{E}_f(\mathbf{r}_{mn})$  меняется медленно. В итоге получаем из (7)

$$(\mathbf{E}_f(\mathbf{r}_{mn})\mathbf{d}_0) = \left(1 + 4\pi\alpha \sum_{m'n' \neq mn} f_{m'n' \rightarrow mn}\right) d_0 \mathbf{E}_f(\mathbf{r}_{mn}). \quad (11)$$

Стационарное решение для двухуровневой усиливающей среды в условиях точного резонанса имеет вид

$$\rho = \frac{d_0 n_0 F}{\gamma_2 \hbar \left(1 + \frac{2d_0^2 |F|^2}{\hbar^2 \gamma_1 \gamma_2}\right)}, \quad (12)$$

где  $F = \left(1 + 4\pi\alpha \sum_{m'n' \neq mn} f_{m'n' \rightarrow mn}\right) E_f$ .

На рис. 4–6 показаны результаты численного моделирования уравнений (5) и (6), где  $\rho(\mathbf{r}') \rightarrow \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_{mn})N_0\rho_{mn}$  и  $\rho_{mn}$  — стационарное решение (12) системы (9), (10). Условие, отвечающее начальной стадии флуоресценции, выбрано в виде малого поля  $E_0(x, y) = 0,1$ . Изучались плоские квадратные пакеты, состоящие из  $5 \times 5$  и  $11 \times 11$  плотно упакованных в плоскости КНЧ. Для 25 КНЧ дифракция и нелинейность, связанная с насыщением перехода, приводят к локализации интенсивности поля флуоресценции в виде двух пиков. Для 121 КНЧ эти пики могут со временем в условиях постоянной накачки расщепляться ещё на два пика каждый. Сильная анизотропия генерируемого поля является следствием направления поляризации поля  $\mathbf{E}_f$ , лежащей в плоскости  $z = 0$ .

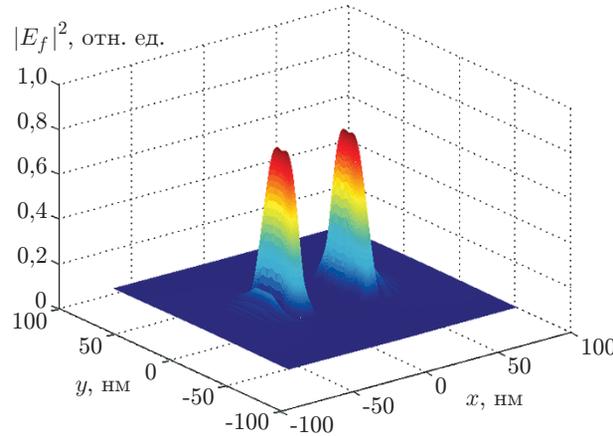


Рис. 5. Интенсивность поля  $\max |E_f|^2 = 0,8$  для плоского пакета  $11 \times 11$  КНЧ. Значения параметров как на рис. 4

В начальной стадии флуоресценция молекул красителя инициируется квантовыми флуктуациями. Случайный характер инициации процесса критически влияет на динамику генерируемого поля флуоресценции. Для флуктуаций начальной фазы поля  $E_0(x, y, 0) = 0,1 \exp(\phi(x, y))$  с характерным масштабом, много меньшим размеров КНЧ, существенного отличия в зависимости  $E_0(x, y, t)$  от случая когерентных начальных условий  $E_0(x, y, 0) = 0,1$  в рамках использованных приближений не обнаружено. Большой масштаб флуктуаций приводит к качественно иным результатам. Моделируем начальную стадию флуоресценции, приписывая каждой КНЧ стохастическую начальную фазу  $\phi(x_n, y_m)$ . Считаем, что все КНЧ обладают излучением в начальный момент независимо и с произвольным значением в интервале  $(-\pi, \pi)$  фазы (гауссовский шум). Численное моделирование показывает, что в этом случае вследствие конкуренции мод происходит перераспределение энергии, и локальная амплитуда поля флуоресценции может быть на порядок больше, чем в вышеописанных случаях. При постоянной накачке с ростом амплитуды нелинейные эффекты, связанные с насыщением перехода, наряду с дифракцией вызывают сильный рост амплитуды поля в одной или нескольких точках. На рис. 6 представлено распределение интенсивности поля в плоскости  $z = 25$  нм для 121 КНЧ в момент времени  $\tau_0$ .

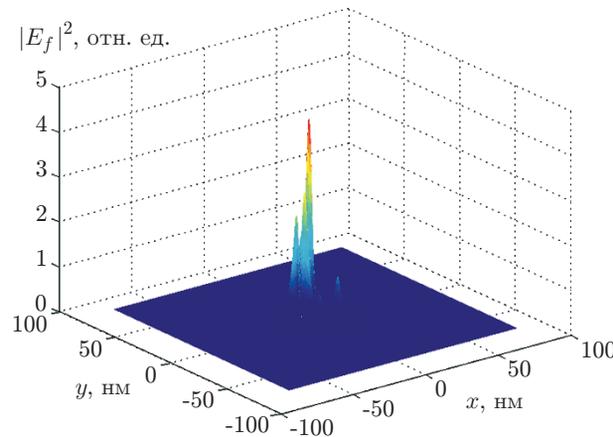


Рис. 6. Интенсивность поля для плоского пакета  $11 \times 11$  КНЧ. Начальная амплитуда поля  $E_0(x, y, 0) = 0,1 \exp(\phi(x_n, y_m))$ ,  $\max |E_f|^2 = 4,5$ . Остальные параметры как на рис. 4

**Заключение.** В предлагаемой работе исследовались особенности формирования и роль локальных полей в системе КНЧ. Найдено, что обратная связь в системе усиливающая среда — резонатор (молекулы красителя в условиях накачки — металлическое ядро) не появляется в случае изолированной сферической наночастицы для однородного распределения молекул. Таким образом, в рамках классического подхода для изолированных наночастиц с данной геометрией лазероподобная генерация невозможна. В то же время в димерах или более сложных структурах, образованных из КНЧ, возникает обратная связь между усиливающей средой и резонатором, что является необходимым условием лазерной генерации в подобных наносистемах. Поэтому наблюдение генерации в среде КНЧ, описанное в [21], может объясняться слипанием КНЧ или их достаточно большой плотностью.

Установлено, что близко расположенные КНЧ характеризуются сильными локальными полями, которые могут расти со временем при наличии усиливающей среды и её накачки. Изменение температуры металлического ядра КНЧ пропорционально  $\int_0^{\tau_p} |E_f|^2 dt$ , где  $\tau_p$  — время действия импульса лазерной накачки. Для короткого и мощного импульса возможен быстрый разогрев металлических частей КНЧ с последующим воздействием на окружающую среду. Экспериментальные данные [9] показывают, что композитные частицы, включающие металлические наноструктуры и усиливающие среды с длиной волны флуоресценции, близкой собственному значению металлической наночастицы, позволяют локально сильнее воздействовать на раковую клетку, чем металлические наночастицы без такой резонансной оболочки. Возможное объяснение заключается в том, что в дополнение к локальным на частоте накачки в системе КНЧ возникают поля на частоте флуоресценции. Для плотно упакованных КНЧ, как обнаружено выше, происходят пространственная локализация и рост энергии электромагнитного поля. В итоге быстрый локальный нагрев КНЧ может приводить к их взрывному разрушению и соответствующему воздействию на биологическую клетку помимо её нагрева. Для этого предпочтительно создавать условия, в которых КНЧ поглощаются клеткой в виде групп, а не поодиночке. Поскольку при нагреве металлического ядра КНЧ существенно влияние локальных полей, в том числе полей ИДМ красителя, её сферическая форма не является оптимальной. Предпочтительно использовать КНЧ, имеющую форму димера или более сложную структуру. Нахождение оптимального соотношения числа молекул красителя в кремнезёмной оболочке, размера ядра и конфигурации КНЧ, необходимых для эффективной лазерной генерации внутри клетки и её разрушения, требует дальнейшего исследования динамики процесса и температурных эффектов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Климов В. В.** Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2010. 480 с.
2. **Huang X., Jain P. K., El-Sayed I. H., El-Sayed M. A.** Gold nanoparticles: interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy // *Nanomedicine*. 2007. **2**, N 5. P. 681–693.
3. **Huang X., Jain P. K., El-Sayed I. H., El-Sayed M. A.** Plasmonic photothermal therapy (PPTT) using gold nanoparticles // *Lasers Med. Sci.* 2008. **23**, N 3. P. 217–228.
4. **Brigger I., Dubernet C., Couvreur P.** Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis // *Adv. Drug Delivery Rev.* 2002. **54**, N 5. P. 631–651.
5. **Lal S., Clare S. E., Halas N. J.** Nanoshell-enabled photothermal cancer therapy: impending clinical impact // *Acc. Chem. Res.* 2008. **41**, N 12. P. 1842–1851.
6. **Han G., Ghosh P., De M., Rotello V. M.** Drug and gene delivery using gold nanoparticles // *NanoBiotechnol.* 2007. **3**, N 1. P. 40–45.

7. Skirtach A. G., Dejumat C., Braun D. et al. The role of metal nanoparticles in remote release of encapsulated materials // Nano Lett. 2005. **5**, N 7. P. 1371–1377.
8. Volkov A. N., Sevilla C., Zhigilei L. V. Numerical modeling of short pulse laser interaction with Au nanoparticle surrounded by water // Appl. Surf. Sci. 2007. **253**, Is. 15. P. 6394–6399.
9. Richardson H. H., Carlson M. T., Tandler P. J. et al. Experimental and theoretical studies of light-to-heat conversion and collective heating effects in metal nanoparticle solutions // Nano Lett. 2009. **9**, N 3. P. 1139–1146.
10. Sassaroli E., Li K. C. P., O'Neill B. E. Numerical investigation of heating of a gold nanoparticle and the surrounding microenvironment by nanosecond laser pulses for nanomedicine applications // Phys. Med. and Biol. 2009. **54**, N 18. P. 5541–5560.
11. Заболотский А. А. Динамика экситонов в молекулярных агрегатах красителя вблизи металлических наночастиц // ЖЭТФ. 2014. **146**, вып. 4. С. 700–710.
12. Заболотский А. А. Оптическая бистабильность в системе молекулярных J-агрегатов и наночастиц золота // Автометрия. 2016. **52**, № 1. С. 92–103.
13. Markel V. A., Muratov L. S., Shtokman M. I. Optical properties of fractals: theory and numerical simulation // ЖЭТФ. 1990. **98**, вып. 1. С. 819–837.
14. Markel V. A., Muratov L. S., Stockman M. I., George T. F. Theory and numerical simulation of optical properties of fractal clusters // Phys. Rev. B. 1991. **43**, Is. 10. P. 8183–8195.
15. Markel V. A. Coupled-dipole approach to scattering of light from a one-dimensional periodic dipole structure // Journ. Mod. Opt. 1993. **40**, Is. 11. P. 2281–2291.
16. Markel V. A., Shalaev V. M., Stechel E. B. et al. Small-particle composites. I. Linear optical properties // Phys. Rev. B. 1996. **53**, N 5. P. 2425–2436.
17. Перминов С. В., Раутиан С. Г., Сафонов В. П. К теории оптических свойств фрактальных кластеров // ЖЭТФ. 2004. **125**, вып. 4. С. 789–804.
18. Драчев В. П., Перминов С. В., Раутиан С. Г. и др. Поляризационные эффекты в наноагрегатах серебра, обусловленные локальным и нелокальным нелинейно-оптическими откликами // ЖЭТФ. 2002. **121**, вып. 5. С. 1051–1067.
19. Galanzha E. I., Weingold R., Nedosekin D. A. et al. Spaser as Novel Versatile Biomedical Tool // ArXiv. 2015. 1501.00342.
20. Bergman D. J., Stockman M. I. Surface plasmon amplification by stimulated emission of radiation: Quantum generation of coherent surface plasmons in nanosystems // Phys. Rev. Lett. 2003. **90**, Is. 2. 027402.
21. Noginov M. A., Zhu G., Belgrave A. M. et al. Demonstration of a spaser-based nanolaser // Nature. 2009. **460**. P. 1110–1112.
22. Атутов С. Н., Кучьянов А. С., Сорокин В. А., Плеханов А. И. Простой позиционер с нанометровой воспроизводимостью положения сфокусированного светового луча на объекте // Автометрия. 2016. **52**, № 1. С. 79–84.

*Поступила в редакцию 17 ноября 2015 г.*