

О плазмонном резонансе в наночастицах эллипсоидальной формы

А.А.Ораевский*, А.Н.Ораевский**

Рассчитано изменение частоты плазмонного резонанса металлических эллипсоидов вращения в зависимости от их эксцентриситета. Плазмонный резонанс, сдвигаясь в красную сторону с увеличением эксцентриситета, возрастает по интенсивности. Показано, что интенсивность резонанса растет с уменьшением мнимой части диэлектрической проницаемости металла. Спектральное положение плазмонного резонанса во взвеси случайно ориентированных достаточно вытянутых наночастиц (большой эксцентриситет) практически не отличается от спектрального положения резонанса во взвеси ориентированных частиц. Эти особенности позволяют эффективно повысить чувствительность и разрешающую способность оптоакустической томографии путем ввода вытянутых металлических наночастиц в интересующую область исследуемого объекта. Обращено внимание на возможность сужения плазмонного резонанса путем помещения металлических наночастиц в усиливающую среду.

Ключевые слова: плазмонный резонанс, эксцентриситет, наночастицы.

1. Введение

Большое внимание исследователей к изучению физических свойств и способов изготовления наночастиц связано с их экспериментальными и технологическими применениями [1–6]. Одним из перспективных применений наночастиц в биомедицинской технологии является использование их как оптоакустических контрастных агентов для визуализации биологических тканей, а также в качестве фотоактивируемых терапевтических агентов [7, 8]. Для оптоакустической томографии раковых опухолей, расположенных в глубине тканей, применяются лазеры ближнего ИК диапазона [9, 10], так как их излучение проникает достаточно глубоко в биологические ткани.

Среди этих лазеров наибольшее распространение получили лазеры на алюмо-иттриевом гранате и алесандрите. Для повышения контраста изображений опухолей относительно нормальных биотканей необходимо совместить резонанс поглощения вводимых наночастиц с длиной волны излучения лазеров, применяемых для освещения биологических тканей. Однако резонансное поглощение наносфера, размер которого много меньше длины волны, обусловлено так называемым плазмонным резонансом [11]. Для большинства металлов длина волны плазмонного резонанса лежит в области видимых и более коротких длин волн.

В ряде работ [4, 5] отмечается, что спектральный диапазон поглощения электромагнитных волн металлическими наночастицами можно сдвигать, варьируя толщину металлического слоя, нанесенного на поверхность кварцевого наносфера. В настоящей работе изучается возмож-

ность управления резонансной частотой и интенсивностью поглощения металлических эллипсоидов путем изменения их эксцентриситета.

2. Плазмонный резонанс в эллипсоидах вращения

Для вычисления интенсивности и резонансной частоты поглощения в эллипсоиде необходимо знать амплитуду электромагнитного поля внутри него. Если длина волны заметно меньше линейных размеров эллипсоида, то компоненты поля внутри эллипсоида E_k выражаются через компоненты внешнего (возбуждающего) поля E_{0k} следующим образом [12]:

$$E_k = \frac{2\varepsilon_0}{(\varepsilon - \varepsilon_0)A_k + 2\varepsilon_0} E_{0k}, \quad (1)$$

где $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$ – диэлектрическая проницаемость металла, из которого изготовлен наноэллипсоид; ε_0 – диэлектрическая проницаемость среды, в которую погружены наноэллипсоиды. При записи формулы (1) предполагается, что оси координатной системы x, y, z направлены по осям эллипсоида; индекс k пробегает значения x, y, z . Величина A_k определяется интегралом:

$$A_k = \int_0^\infty \frac{abc}{(s + d_k^2)[(s + a^2)(s + b^2)(s + c^2)]^{1/2}} ds, \quad (2)$$

где $d_x \equiv a$; $d_y \equiv b$; $d_z \equiv c$; a, b, c – размеры осей эллипсоида. Условия применимости формулы (1) обсуждаются в разд.4.

Для шара ($a = b = c$) $A_k = 2/3$, и формула (1) редуцируется в соотношение

$$E_k = \frac{3\varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0} E_{0k}. \quad (3)$$

*University of Texas Medical Branch, Galveston, Texas, USA;
e-mail: alexander.oraevsky@utmb.edu

**Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: oraevsky@mail.l.lebedev.ru

Поступила в редакцию 16 октября 2001 г.

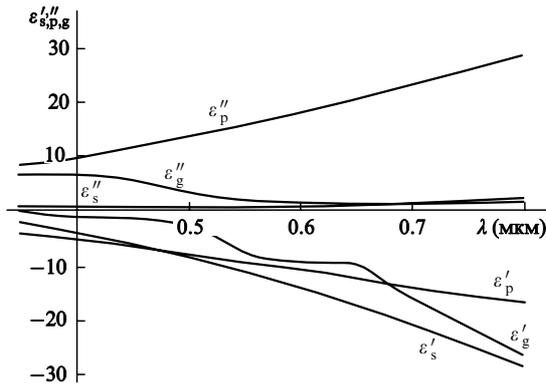


Рис.1. Действительная и мнимая части диэлектрических проницаемостей для золота ($\epsilon'_g, \epsilon''_g$), серебра ($\epsilon'_s, \epsilon''_s$) и платины ($\epsilon'_p, \epsilon''_p$) [13].

В этом случае мы имеем дело с «классическим» плазмонным резонансом, положение которого определяется условием $\epsilon' + 2\epsilon_0 = 0$. Расчет показывает, что резонанс золотого наночара, помещенного в воду, лежит вблизи $\lambda = 520$ нм, а серебряного – вблизи $\lambda = 390$ нм.

Для эллипсоида вращения ($b = c$) при ориентации поля вдоль его оси (оси z)

$$A_z(\xi) = \int_0^\infty \frac{\xi}{(s + \xi^2)(s + 1)[(s + \eta)]^{1/2}} ds, \quad \xi = \frac{a}{b}. \quad (4)$$

При ориентации поля перпендикулярно оси вращения эллипсоида

$$A_\perp(\xi) = \int_0^\infty \frac{\xi}{(s + 1)^2(s + \xi^2)^{1/2}} ds. \quad (5)$$

В рассматриваемом приближении, когда линейные размеры наночастицы малы по сравнению с длиной волны, поле внутри наночастицы однородно, так что поглощаемая в единицу ее объема мощность излучения

$$P(\lambda, \xi) = \frac{\epsilon''}{\lambda} \sum_k \frac{\epsilon_0^2}{[\epsilon'(\lambda)A_k(\xi) + (2 - A_k)\epsilon_0]^2 + [\epsilon''(\lambda)A_k(\xi)]^2} |E_{0k}|^2. \quad (6)$$

Формула (6) показывает, что влияние формы эллипсоида и его ориентации по отношению к полю определяется коэффициентами A_k , которые для эллипсоидов вращения, согласно (4) и (5), зависят только от одного параметра – эксцентриситета эллипсоида ξ .

В качестве объекта для дальнейших расчетов выберем золотые наночастицы, взвешенные в воде. Комплексные диэлектрические проницаемости ряда металлов в зависимости от длины волны приведены в книге [13]. Для золота, серебра и платины в оптическом диапазоне длин волн они представлены на рис.1. Будем считать, что вода прозрачна во всем видимом диапазоне и в силу этого ее диэлектрическая проницаемость ϵ_0 вещественна и равна 1.77. Ниже на рис.2, 4 и 5 показаны зависимости мощности, поглощаемой эллипсоидами вращения с разным эксцентриситетом, от длины волны.

Из рис.2 следует, что если поле направлено вдоль оси эллипсоида, то с увеличением эксцентриситета возрастает резонансный пик поглощения, а спектральное положение резонанса значительно сдвигается в сторону более длинных волн. Если внешнее поле направлено перпенди-

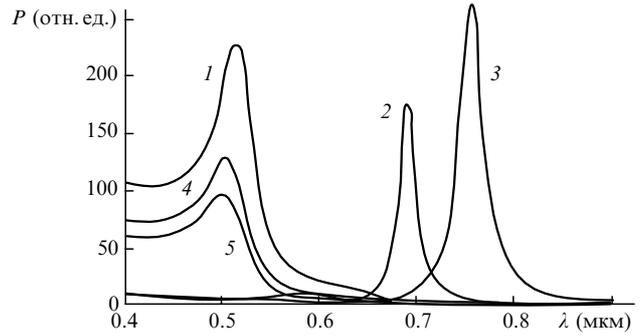


Рис.2. Зависимости $P(\lambda, \xi)$ для шара ($\xi = 1$) и вытянутого эллипсоида вращения при $\xi = 3$ (2, 4) и $\xi = 4$ (3, 5), когда внешнее поле направлено вдоль оси эллипсоида (2, 3) и перпендикулярно оси эллипсоида (4, 5). Масштаб графиков 1, 4 и 5 по оси ординат увеличен в 20 раз.

кулярно оси эллипсоида, то с ростом эксцентриситета положение резонанса незначительно сдвигается в сторону более коротких длин волн. Резонансный пик в этом случае меньше, чем пик плазмонного резонанса в шаре. Эти особенности можно понять на основе анализа формулы (6). В точке резонанса по определению $\partial P(\lambda, \xi) / \partial \lambda = 0$. Если вблизи резонанса величины ϵ'' и $d\epsilon''/d\lambda$ малы по сравнению с $d\epsilon'/d\lambda$ (что, например, имеет место для золота и серебра, рис.1), то резонансная длина волны с хорошей степенью точности определяется уравнением

$$\epsilon'(\lambda)A_k(\xi) + [2 - A_k(\xi)]\epsilon_0 \approx 0. \quad (7)$$

В силу этого

$$P(\lambda_{\text{res}}, \xi) = \frac{1}{\lambda_{\text{res}} \epsilon''(\lambda_{\text{res}}) [A_k(\xi)]^2} |E_{0z}|^2. \quad (8)$$

Величина $A_z(\xi)$ уменьшается с ростом ξ (рис.3), что, согласно (8), ведет к увеличению резонансного пика. Вещественная часть диэлектрической проницаемости золота, будучи отрицательной, растет по модулю с увеличением длины волны (см. рис.1). Это свойство в оптическом диапазоне длин волн присуще и другим металлам, например серебру или платине, поэтому при уменьшении величины $A_z(\xi)$ резонансная длина волны сдвигается в красную сторону. Заметим, что, согласно (8), поглощаемая мощность в резонансной точке растет (а не уменьшается!) с уменьшением ϵ'' . Дело в том, что хотя поглощающие свойства материала и уменьшаются линейно с уменьшением ϵ'' , но при этом поле внутри эллипсоида возрастает обратно пропорционально $(\epsilon'')^2$.

Для платины (см.рис.1) ϵ'' и $d\epsilon''/d\lambda$ сравнимы с $d\epsilon'/d\lambda$, в силу чего резонансная частота для эллипсоидов, изготовленных из платины, не определяется уравне-

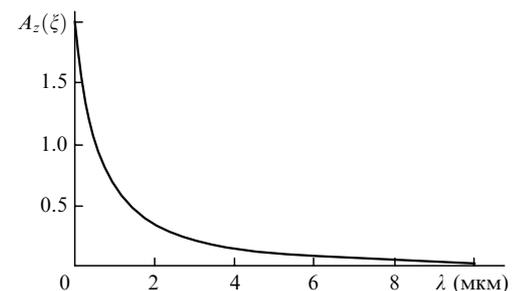


Рис.3. Функция $A_z(\xi)$.

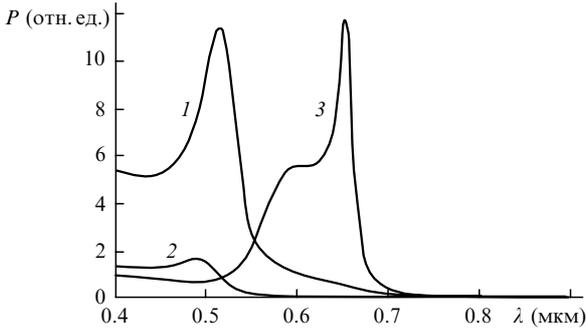


Рис.4. Зависимости $P(\lambda, \xi)$ для шара с $\xi = 1$ (1) и сфероида с $\xi = 0.25$ (2, 3) при внешнем поле, направленном вдоль (2) и перпендикулярно (3) оси сфероида.

нием (7), поэтому для платиновых наночастиц зависимость поглощения в резонансной точке от ε'' имеет более сложный характер.

Сравним характеристики плазмонного резонанса в вытянутом эллипсоиде вращения и в сфероиде. Поглощаемая мощность в сфероиде представлена на рис.4. При ориентации поля перпендикулярно оси сфероида происходит заметный сдвиг резонансной частоты в красную сторону аналогично тому, как это имеет место в вытянутом эллипсоиде при ориентации поля вдоль его оси вращения. Однако интенсивность резонанса в сфероиде значительно меньше. При ориентации поля вдоль оси сфероида происходит небольшой сдвиг резонанса в сторону более коротких длин волн и заметно уменьшается интенсивность поглощения по сравнению с шаром. Оба эти обстоятельства интерпретируются на основе формул (7) и (8).

В эксперименте излучение может быть неполяризовано, а эллипсоиды хаотически ориентированы в пространстве. В этом случае интегрирование формулы (5) по углам ориентации приводит к следующему соотношению:

$$P(\lambda, \xi) = \frac{|E_0|^2 \varepsilon''}{3 \lambda \varepsilon_0^2} \left\{ \frac{1}{|[\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_0] A_z(\xi) + 2\varepsilon_0|^2} + \frac{2}{|[\varepsilon(\lambda) - \varepsilon_0] A_{\perp}(\xi) + 2\varepsilon_0|^2} \right\} \quad (9)$$

Второе слагаемое в (9) соответствует вкладу в поглощение эллипсоидов с перпендикулярной по отношению к полю ориентацией оси. Оно очень мало по сравнению со вкладом продольно ориентированных частиц (см. рис.2), так что спектральное положение резонанса в суспензии с хаотически ориентированными частицами почти не изменится по сравнению со случаем регулярной продольной ориентации, интенсивность же пика поглощения уменьшится в три раза. Практическое совпадение спектрального положения резонанса поглощения ориентированными и неориентированными вытянутыми эллипсоидами делает перспективным метод регулирования положения резонанса путем подбора эксцентриситета эллипсоидов, так как при этом не требуется ориентировать эллипсоиды, введенные в исследуемый объект.

В табл.1 для золота, серебра и платины приведены эксцентриситет эллипсоида вращения и относительная интенсивность, соответствующие резонансу поглощения наночастиц, погруженных в воду. Для иллюстрации выбрана длина волны в 755 нм, характерная для излучения лазера на александрите. Очевидно, что погружение нано-

Табл.1.

Материал	Длина волны (нм)	Эксцентриситет	Интенсивность резонанса (отн. ед.)
Золото	755	3.98	265
Серебро	755	4.34	360
Платина	755	6.25	27

частиц в другую среду потребует изменения эксцентриситета наноэллипсоидов.

Сравнение величин, приведенных в табл.1, показывает примерную эквивалентность характеристик золота и серебра и резкое отличие от них характеристик платины. Особенно явно уступает платина золоту и серебру в интенсивности резонансного пика. Расчет показывает, что и острота резонанса в золоте и серебре значительно больше таковой в платине. Из рис.2 следует, что спектральная полуширина резонансного пика в области 755 нм для золотых наночастиц составляет около 15 нм. Примерно такой же полушириной обладает и резонанс поглощения серебряными наночастицами. В случае наночастиц, изготовленных из платины, резонанс очень широк, что и демонстрирует рис.5.

Попутно обратим внимание на такой факт. Если поместить металлический эллипсоид в усиливающую среду ($\varepsilon_0 = \varepsilon'_0 - i\varepsilon''_0, \varepsilon''_0 > 0$), то формула (8) переписется в виде

$$P(\lambda_{\text{res}}, \xi) = \frac{\varepsilon''}{\lambda_{\text{res}}} \frac{\varepsilon_0^2}{[A_k \varepsilon'' - (2 - A_k) \varepsilon_0']^2} |E_{0z}|^2 \quad (10)$$

Видно, что подбором усиления в среде плазмонный резонанс можно сделать очень узким и интенсивным. Таким образом, если резонанс усиления активной среды сравнительно узок, его надо совместить с плазмонным резонансом. При подборе активной среды играет на руку тот факт, что для сильно вытянутых эллипсоидов параметр $A_k(\xi) \ll 1$. Это значит, что компенсировать усилением необходимо не ε'' , а гораздо меньшую величину $A_k \varepsilon''$. Тем не менее для наблюдения этого эффекта в суспензии золотых или серебряных частиц требуется активная среда с очень большим коэффициентом усиления – порядка 10^2 см^{-1} – даже при эксцентриситете $\xi \approx 10$.

3. Применимость использованных приближений

В основе наших расчетов лежит формула (1) для поля внутри эллипсоида. По сути она является первым членом разложения поля в ряд по параметру $(2\pi/\lambda) d_k [|\varepsilon(\lambda)|]^{1/2}$ и потому справедлива при $(2\pi/\lambda) a [|\varepsilon(\lambda)|]^{1/2} < 1$ [11], или при

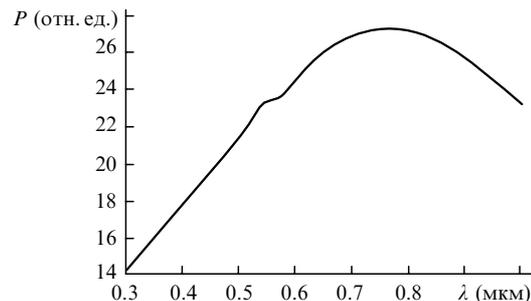


Рис.5. Зависимость $P(\lambda)$ для платиновых эллипсоидов вращения с эксцентриситетом $\xi = 6.25$.

$$a < d_{\max}(\lambda) \equiv \frac{\lambda}{2\pi[\varepsilon(\lambda)]^{1/2}}, \quad (11)$$

где a – максимальный линейный размер эллипсоида. Величина $d_{\max}(\lambda)$ зависит от диапазона длин волн и конкретного материала. Для золотых эллипсоидов в интервале длин волн 0.4–1 мкм имеем $d_{\max}(\lambda) \leq 38$ нм (рис.6).

Ограничение (9) на размер эллипсоида не является единственным. Коэффициенты разложения по параметру $(2\pi/\lambda)d_k[\varepsilon(\lambda)]^{1/2}$ пропорциональны величине $[\varepsilon(\lambda)A_k + (2 - A_k)\varepsilon_0]^{-1}$. Поскольку в точке резонанса $\varepsilon(\lambda)A_k + (2 - A_k)\varepsilon_0 \approx iA_k\varepsilon''(\lambda)$, то отброшенные члены в резонансной точке малы, если [10]

$$\frac{2\pi}{\lambda_{\text{res}}} a \frac{|\varepsilon(\lambda_{\text{res}})|^{1/2}}{A_z\varepsilon''(\lambda_{\text{res}})} < 1. \quad (12)$$

Условие (12) из-за малости A_z при больших ξ является более жестким, чем условие (10). Оценки показывают, что условие (11) ограничивает размер золотых наночастиц до 10–15 нм.

Неравенства (11) и (12) ограничивают применимость формулы (1) в случае наночастиц больших размеров. Однако существует ограничение и в случае их малых размеров. При очень малых размерах наночастицы проявляется так называемое размерное квантование, когда движение электронов внутри тела нельзя считать квазисвободным. Размерное квантование становится существенным, если длина когерентности l_{coh} волновой функции электрона превышает наименьший размер наноэллипсоида. Опыт показывает [14], что размерное квантование в металлах начинает проявляться при размере наночастицы порядка нанометра.

Таким образом, существует интервал допустимых размеров нанотел, при которых справедлива формула (1):

$$l_{\text{coh}} < a < d_{\max}(\lambda). \quad (13)$$

Однако это не значит, что при больших размерах эллипсоида описанные эффекты исчезнут – они изменятся количественно. Когда $a > d_{\max}(\lambda)$, для вычисления поля внутри эллипсоида следует решать электродинамическую проблему, подобную задаче Ми о возбуждении шара плоской волной [12]. Такие попытки предпринимались (см., напр. работу [15] и цитируемую в ней литературу), но считать задачу для эллипсоида доведенной до такого уровня, когда возможны сравнительно простые практические расчеты, пока не приходится.

4. Выводы

Направленная доставка (например, с помощью кротока) в исследуемый орган металлических наночастиц с достаточно большим отношением длины к линейному размеру поперечного сечения может существенно улучшить чувствительность различных методов оптической и оптоакустической томографии, т. к. поглощение металлическими наночастицами оптического излучения на частоте плазмонного резонанса существенно превышает по-

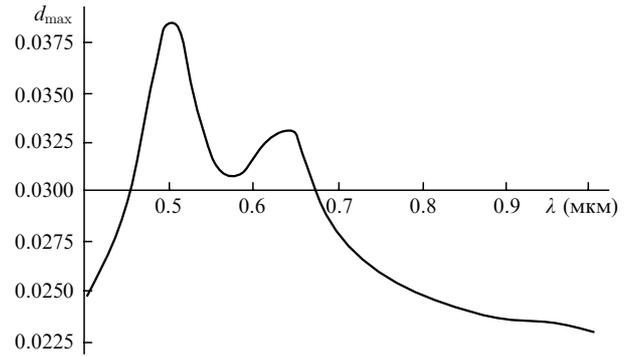


Рис.6. Зависимость d_{\max} от длины волны для золотого эллипсоида.

глошение излучения биотканями в ближнем ИК диапазоне длин волн. При этом интуитивно ясно, что практически не потребуется точного соблюдения строгой эллипсоидальной формы применяемых наночастиц. Это могут быть наночилиндры или частицы, состоящие из нескольких соосно (или почти соосно) соприкасающихся наночастиц.

Наши предварительные расчеты показывают, что аналогичным образом можно управлять не только положением резонанса поглощения наночастицей, но и положением резонанса отражения. Это может оказаться полезным как для развития методов томографии биотканей, основанной на рассеянии [16], так и при разработке материалов с управляемым коэффициентом преломления [6].

Авторы благодарят В.В.Климова и А.Г.Молчанова за полезную дискуссию.

1. Andres R.P., Bielefeld J.D., Henderson J.H., Janes D.B., Kolagunta V.R., Kubiak C.P., Mahoney W.J., Osifchin R.G. *Science*, **273**, 1690 (1996).
2. Климов В.В., Дюкля М., Летохов В.С. *Квантовая электроника*, **31**, 569 (2001).
3. Averitt R.D., Sarkar D., Halas N.J. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4217 (1996).
4. Oldenburg S.J., Averitt R.D., Westcott S.L., Halas N.J. *Chem. Phys. Lett.*, **288**, 243 (1998).
5. Oldenburg S.J., Jackson J.B., Westcott S.L., Halas N.J. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2897 (1999).
6. Ораевский А.Н., Проценко Е.Д. *Квантовая электроника*, **31**, 252 (2001).
7. Karabutov A.A., Savateeva E.V., Oraevsky A.A. *Proc. SPIE*, **4256**, 179 (2001).
8. Oraevsky A.A., Karabutov A.A., Savateeva E.V. *Proc. SPIE*, **4443**, 44 (2001).
9. Oraevsky A.A., Jacques S.L., Esenaliev R.O., Tittel F.K. *Advances in optical imaging and photon migration* (N.Y.: Academic Press, 1994, v. 21, p. 161).
10. Oraevsky A.A., Jacques S.L., Esenaliev R.O. *Optoacoustic imaging for medical diagnosis. US Patent 5,840,023*, Jan. 31, 1996.
11. Ваганов Р.Б., Каценеленбаум Б.З. *Основы теории дифракции* (М.: Наука, 1982).
12. Страттон Дж. *Теория электромагнетизма* (М.: ОГИЗ–Гостехиздат, 1948); Stratton J.A. *Electromagnetic theory* (N.Y.: McGraw-Hill, 1941).
13. Palik E.D. *Handbook of optical constants of solids* (Orlando: Academic Press, 1985).
14. Halperin W.P. *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 533 (1986).
15. Фараонов В.Г. *Дифф. уравн.*, **19**, 1765 (1983).
16. Tadorus P.J. *J. Patol.*, **191**, 115 (2000).