

Исследование влияния квантовых эффектов на поглощение энергии плазмонными наночастицами с покрытием методом дискретных источников

Ю.А. Еремин,^{1,*} В.В. Лопушенко^{1,†}

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
факультет вычислительной математики и кибернетики, кафедра математической физики
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 52

(Поступила в редакцию 10.09.2025; подписана в печать 26.09.2025)

Рассматривается влияние квантовых эффектов на сечение поглощения золотых наночастиц с полимерным покрытием. Подобные слоистые структуры используются в качестве фототермических агентов при лечении онкологических образований. Для исследования используется модификация метода дискретных источников. Моделирование квантовых эффектов в плазмонном ядре осуществляется на основе мезоскопических граничных условий с параметрами Фейбельмана, которые позволяют учитывать такие квантовые эффекты, как пространственную нелокальность, смещение электронного облака по отношению к поверхности металла и затухание Ландау. В результате исследований установлено, что посредством изменения геометрии плазмонного ядра возможно управлять положением максимума сечения поглощения в окне прозрачности биоматериалов, в то время как вариация его объема влияет только на амплитуду сечения. Показано, что учет квантового эффекта приводит к смещению максимума сечения поглощения в область коротких волн на 10-15 нм, а также небольшому снижению его амплитуды в пределах 5%.

PACS: 42.25.Fx, 03.65.Ud, 03.50.De, 02.60.Cb. УДК:

Ключевые слова: рассеяние света, слоистая частица, золотое ядро, биосовместимое покрытие, мезоскопические граничные условия, параметры Фейбельмана, метод дискретных источников.

DOI: 10.55959/MSU0579-9392.80.2610101

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии синтеза позволяют точно контролировать размер, форму и структуру наночастиц (НЧ) золота и серебра [1]. Для использования в биомедицинских целях эти НЧ необходимо стабилизировать и модифицировать, покрывая их подходящими веществами [2, 3]. Такое покрытие придает НЧ необходимые свойства для многих инновационных приложений, таких как биосенсорика [4], лечение сердечно-сосудистых заболеваний [5], фототермическая терапия рака [6], подмена дефектных генов здоровыми копиями при лечении генетических заболеваний [7, 8], а также технология доставки лекарств [9]. Кроме того, надлежащее покрытие позволяет избавиться от агрегации частиц и обеспечивает им биосовместимость с внутренними органами [2]. В результате, функционализированные НЧ представляют собой двухслойные частицы, состоящие из плазмонного ядра и диэлектрической оболочки. Это приводит к изменению их плазмонных свойств по сравнению с исходными, непокрытыми НЧ [10].

Большинство наночастиц, разработанных для фототермической терапии, интенсивно поглощают излучение в первом ближнем инфракрасном (ИК)

диапазоне (~650–950 нм), где свет лучше и легче проникает в ткани. Работа в ближнем инфракрасном диапазоне может обеспечить оптическое возбуждение наночастиц в неопухолевых тканях и снизить нецелевой нагрев здоровых тканей при достаточной локализации и дисперсном распределении НЧ в опухоли [6]. В области фототермических приложений золотые наночастицы проявили себя как весьма перспективные фототермические агенты благодаря своим уникальным физическим, химическим и оптическим свойствам. Их способность к сильному поглощению света и быстрому преобразованию поглощенной энергии в тепло обусловлена явлением локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ПР) [11].

Положение и интенсивность ПР зависят от таких факторов, как размер и форма наночастиц, тип металла и состав покрытия. Более мелкие НЧ (менее 10 нм) могут легко проникать через клеточные мембраны и проходить через ядерные поры, обеспечивая прямой контакт с ядерной ДНК и белками. Кроме того, НЧ меньшего размера имеют большее отношение площади поверхности к объёму, что повышает их способность эффективно поглощать свет. Взаимодействие уменьшенных НЧ со светом создаёт более сильные резонансы, особенно в ближнем ИК, где многие биологические ткани прозрачны. В результате поглощение преобладает над рассеянием, что повышает эффективность фототермического преобразования. Таким образом, более высокая фототермическая эффективность до-

* E-mail: eremin@cs.msu.ru† E-mail: lopushnk@cs.msu.ru

стигается с помощью НЧ меньшего размера, поскольку они в первую очередь поглощают свет, а не рассеивают его [12].

В этом плане чаще всего используются наностержни, представляющие собой частицы вытянутой цилиндрической формы либо вытянутые сфероиды с соотношением осей от 2 до 5 [13]. Наностержни обеспечивают большее значение поглощенной энергии в ближнем ИК диапазоне, поскольку их удлиненная структура увеличивает площадь их поверхности относительно объема, что способствует резистивному нагреву от колебаний поверхностных плазмонов за счет энергии, которая не может быть полностью переизлучена в форме света [14]. Они также отличаются простотой функционализации, высокой биосовместимостью и нацеливанием, а также высокой эффективностью фототермического преобразования, то есть процентом преобразования поглощенной световой энергии в тепловую. Последние обстоятельства делают их превосходными фототермическими агентами для широкого использования [15].

Использование все более мелких наночастиц имеет и обратную сторону. Когда размеры плазмонных структур уменьшаются до нанометрового масштаба, проявляются квантовые эффекты, влияющие на их оптический отклик [16]. Особенно это заметно при размерах около 10 нм и менее, когда такие явления, как пространственная нелокальность, смещение электронного облака относительно поверхности металла и затухание Ландау приобретают существенное значение, обусловленное квантово-механическими свойствами электронного газа [17, 18]. Хотя широко распространенная теория функционала плотности, зависящей от времени (time-dependent density functional theory, TDDFT) концептуально строга и часто используется исследователями, её применение ограничено наночастицами металлов размером в несколько нанометров. Это связано с тем, что вычислительные затраты TDDFT резко возрастают с увеличением размера частицы, что делает её малоприменимой для более крупных и интересных с практической точки зрения объектов [19]. В качестве более эффективного варианта, учитывающего важные неклассические эффекты (пространственную нелокальность, выплеск электронного облака и затухание Ландау), предлагается метод функций поверхностного отклика (surface response functions, SRF) с d -параметрами Фейбельмана [20]. Этот подход значительно упрощает расчеты, сводя задачу рассеяния света к решению системы классических уравнений Максвелла с мезоскопическими граничными условиями на поверхности плазмонного металла [21].

Важно отметить еще и то обстоятельство, что покрытие частиц создает дополнительные сложности для использования SRF. Это связано с тем, что параметры Фейбельмана до недавнего времени определялись на основе экспериментальных данных для металлов, располагающихся в свободном простран-

стве [22]. Однако в работе [23] была разработана формула для расчета параметров Фейбельмана для структур из благородных металлов, находящихся в плотной диэлектрической среде. Это позволяет анализировать золотые и серебряные частицы с диэлектрическим покрытием.

В настоящей работе мы адаптировали метод дискретных источников (МДИ) [24] применительно к расчету сечения поглощения плазмонных частиц со стабилизирующим покрытием. Для учета квантовых эффектов в плазмонном ядре наночастицы мы используем мезоскопические граничные условия на поверхности металла. Ранее было продемонстрировано, что МДИ с учетом квантовых эффектов обеспечивает высокую точность результатов для ближнего поля [25].

1. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ДИФРАКЦИИ

Рассмотрим рассеяние плоской Р-поляризованной электромагнитной волны волны $\{\mathbf{E}_0, \mathbf{H}_0\}$ на слоистой частице с золотым ядром (область D_i), окруженным слоем диэлектрика (область D_s). Предположим, что частица обладает осевой симметрией относительно оси OZ. Внешнюю область, окружающую частицу, обозначим как D_e . Границы металлического ядра и диэлектрического слоя, $\partial D_{i,s}$, считаем достаточно гладкими ($\partial D_{i,s} \in C^{(2,\tau)}$). Все среды считаются немагнитными, а временная зависимость электромагнитного поля имеет вид $\exp(j\omega t)$. Математическая постановка задачи дифракции с мезоскопическими условиями сопряжения на поверхности ядра включает в себя:

1. Систему уравнений Максвелла в областях постоянства параметров

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{H}_\alpha &= jk\varepsilon_\alpha \mathbf{E}_\alpha; \\ \nabla \times \mathbf{E}_\alpha &= -jk\mathbf{H}_\alpha \quad \text{в } D_\alpha, \alpha = i, s, e. \end{aligned} \quad (1)$$

2. Мезоскопические условия на поверхности металлического ядра

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_i \times (\mathbf{E}_i(P) - \mathbf{E}_s(P)) &= \\ = -d_\perp \mathbf{n}_i \times \nabla \{\mathbf{n}_i \cdot (\mathbf{E}_i(P) - \mathbf{E}_s(P))\}, \\ \mathbf{n}_i \times (\mathbf{H}_i(P) - \mathbf{H}_s(P)) &= 0, \\ P &\in \partial D_i. \end{aligned} \quad (2)$$

3. Классические условия сопряжения на внешней поверхности диэлектрического слоя

$$\begin{aligned} \mathbf{n}_s \times (\mathbf{E}_s(Q) - \mathbf{E}_e(Q)) &= \mathbf{n}_s \times (\mathbf{E}_0(Q)), \\ \mathbf{n}_s \times (\mathbf{H}_s(Q) - \mathbf{H}_e(Q)) &= \mathbf{n}_s \times (\mathbf{H}_0(Q)), \\ Q &\in \partial D_s. \end{aligned} \quad (3)$$

4. Условия излучения Сильвера-Мюллера [26] на бесконечности

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow \infty} r \cdot (\sqrt{\varepsilon_e} \mathbf{E}_e(M) \times \frac{\mathbf{r}}{r} - \mathbf{H}_e(M)) &= 0, \\ r &= |M|, \quad M \in D_e. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $\{\mathbf{E}_e, \mathbf{H}_e\}$ — рассеянное поле вне слоистой частицы, $\{\mathbf{E}_i, \mathbf{H}_i\}$ — полное поле внутри ядра, $\{\mathbf{E}_s, \mathbf{H}_s\}$ — полное поле внутри оболочки, $\varepsilon_{e,s,i}$ — диэлектрические проницаемости сред в соответствующих областях, причем $\text{Im } \varepsilon_{e,s} = 0$, $\text{Im } \varepsilon_i \leq 0$, $\mathbf{n}_{i,s}$ — единичные внешние нормали к поверхностям раздела сред с различными характеристиками $\partial D_{i,s}$, $k = 2\pi/\lambda$.

Комплексный параметр Фейбельмана $d_\perp(\omega)$ определяется через плотность индуцированных внешним полем поверхностных зарядов на поверхности раздела металл-диэлектрик. Его вещественная часть соответствует центру масс электронного облака поверхностных зарядов, мнимая — описывает затухание Ландау. Для случая золотого ядра вещественная часть $\text{Re } d_\perp \leq 0$ [21].

2. МЕТОД ДИСКРЕТНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Поскольку в случае несферической слоистой частицы получить точное решение граничной задачи (1)–(4) не представляется возможным, предлагается использовать метод дискретных источников (МДИ) [24, 25] для получения приближенного решения. МДИ — это численно-аналитический, поверх-

ностно-ориентированный метод. В рамках МДИ представление для поля строится в виде суммы полей мультиполей, расположенных на оси симметрии внутри частицы. Такой подход позволяет автоматически удовлетворить уравнениям Максвелла (1) в областях с постоянными параметрами среды и условиям излучения Сильвера-Мюллера (4) на бесконечности. Неизвестные коэффициенты (амплитуды) этих дискретных источников (ДИ) находятся из мезоскопических условий сопряжения (2) на поверхности ядра и стандартных условий сопряжения (3) на внешней поверхности оболочки. Важно подчеркнуть, что МДИ особенно эффективен для задач рассеяния с мезоскопическими граничными условиями, поскольку поля, создаваемые дискретными источниками вблизи поверхности ядра, являются аналитическими функциями. Это позволяет аналитически вычислять производные любого порядка на поверхности ядра, что необходимо для удовлетворения мезоскопических граничных условий.

Будем строить поля в областях $D_{i,s,e}$ на основе векторных потенциалов, которые в цилиндрической системе координат могут быть записаны следующим образом [25]

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{mn}^{1,\alpha} &= Y_m^\alpha(\zeta, z_n^\alpha) \{ \mathbf{e}_\rho \cos[(m+1)\varphi] - \mathbf{e}_\varphi \sin[(m+1)\varphi] \}, \\ \mathbf{A}_{mn}^{2,\alpha} &= Y_m^\alpha(\zeta, z_n^\alpha) \{ \mathbf{e}_\rho \sin[(m+1)\varphi] + \mathbf{e}_\varphi \cos[(m+1)\varphi] \}, \\ \mathbf{A}_{mn}^{3,\alpha} &= Y_0^\alpha(\zeta, z_n^\alpha) \mathbf{e}_z, \quad \alpha = i, s, e, \end{aligned} \quad (5)$$

где соответствующие функции имеют вид

$$\begin{aligned} Y_m^e(\zeta, z_n^e) &= h_m^{(2)}(k_e R_{z_n^e}) \left(\frac{\rho}{R_{z_n^e}} \right)^m, \\ [5pt] Y_m^i(\zeta, z_n^i) &= j_m(k_i R_{z_n^i}) \left(\frac{\rho}{R_{z_n^i}} \right)^m, \\ [5pt] Y_m^{s\pm}(\zeta, z_n^s) &= h_m^{(2,1)}(k_s R_{z_n^s}) \left(\frac{\rho}{R_{z_n^s}} \right)^m, \end{aligned}$$

$h_m^{(1,2)}$ — сферические функции Ханкеля, в D_e $h_m^{(2)}$ удовлетворяет условиям излучения, j_m — сферические функции Бесселя, $k_{i,s} = k\sqrt{\varepsilon_{i,s}}$, $\zeta = (\rho, z)$, $\rho^2 = x^2 + y^2$, $R_{z_n^\alpha}^2 = \rho^2 + (z - z_n^\alpha)^2$, $\{z_n^\alpha\}_{n=1}^{N_\alpha^m}$, $\alpha = i, s, e$ — координаты ДИ, распределенных вдоль оси вращения OZ и располагающихся внутри частицы, число которых может различаться в зависимости от номера гармоники Фурье по φ .

Тогда представления для полей $\{\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{H}_\alpha\}$ в случае Р-поляризации приобретают вид

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_\alpha^N &= \sum_{m=0}^M \sum_{n=1}^{N_\alpha^m} \{ p_{mn}^\alpha \frac{j}{k\varepsilon_\alpha} \nabla \times \nabla \times \mathbf{A}_{mn}^{1,\alpha} + q_{mn}^\alpha \frac{1}{\varepsilon_\alpha} \nabla \times \mathbf{A}_{mn}^{2,\alpha} \} + \sum_{n=1}^{N_\alpha^0} r_n^\alpha \frac{j}{k\varepsilon_\alpha} \nabla \times \nabla \times \mathbf{A}_n^{3,\alpha}, \\ \mathbf{H}_\alpha^N &= \frac{j}{k} \nabla \times \mathbf{E}_\alpha^N, \quad \alpha = i, s, \pm, e. \end{aligned} \quad (6)$$

Поле внутри оболочки представляется в виде суммы «уходящих» и «приходящих» волн, то есть

$$\mathbf{E}_s^N = \mathbf{E}_{s+}^N + \mathbf{E}_{s-}^N, \quad \mathbf{H}_s^N = \mathbf{H}_{s+}^N + \mathbf{H}_{s-}^N. \quad (7)$$

Легко убедиться, что построенные таким образом поля (5)–(7) удовлетворяют всем условиям граничной задачи (1) за исключением граничных условий (2)–(3), поставленных на поверхностях раздела

различных сред $\partial D_{i,s}$. Неизвестные амплитуды ДИ $\{p_{mn}^\alpha, q_{mn}^\alpha, r_n^\alpha\}$, $\alpha = i, s, \pm, e$ определяются из этих граничных условий.

В качестве внешнего возбуждения будем рассматривать Р-поляризованную плоскую волну, распространяющуюся наклонно по отношению к оси симметрии слоистой частицы ОЗ. Будем полагать, что электрический вектор \mathbf{E}_0 лежит в плоскости падения ХЗ, а угол между волновым вектором и осью вращения составляет $\pi - \theta_0$. В этом случае поле внешнего возбуждения принимает вид

$$\begin{aligned}\mathbf{E}_0 &= (\mathbf{e}_x \cos \theta_0 + \mathbf{e}_z \sin \theta_0) \cdot \chi(x, z), \\ \mathbf{H}_0 &= -\sqrt{\varepsilon_e} \mathbf{e}_y \cdot \chi(x, z),\end{aligned}\quad (8)$$

где $\chi(x, z) = \exp\{-jk_e(x \sin \theta_0 - z \cos \theta_0)\}$, $k_e = k\sqrt{\varepsilon_e}$, $(\mathbf{e}_x, \mathbf{e}_y, \mathbf{e}_z)$ — декартов базис.

Кратко опишем вычислительную схему метода МДИ. Она сводится к реализации ряда последовательных шагов:

1. Поле плоской волны (8) разлагается в ряд по азимутальной переменной φ

$$\begin{aligned}\exp\{-jk_e x \sin \theta_0\} &= \\ &= \sum_{m=0}^{\infty} (2 - \delta_{0m}) (-j)^m j_m(k_e \rho \sin \theta_0) \cos(m\varphi).\end{aligned}$$

Здесь δ_{0m} — символ Кронекера, j_m — цилиндрическая функция Бесселя, ρ, φ — цилиндрические координаты.

2. Поскольку представление для приближенного решения (6) представляет конечную сумму ряда Фурье по φ , то удовлетворение граничного условия на поверхностях вращения $\partial D_{i,s}$ сводится к последовательному сшиванию Фурье-гармоник на образующих этих поверхностей.
3. Последняя задача решается с использованием обобщенного метода коллокаций [27]. Контроль качества решения осуществляется вычислением невязки полей на поверхностях вращения $\partial D_{i,s}$ [24].

При проведении расчетов нас будет интересовать сечение поглощения энергии. Для его вычисления мы будем использовать оптическую теорему [28]:

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{scs}, \quad (9)$$

здесь σ_{scs} — полное сечение рассеяния, σ_{ext} — сечение экстинкции, которое показывает, какую часть энергии забирает рассеиватель из энергии плоской волны на рассеяние и поглощение энергии. Сечение экстинкции вычисляется на основе диаграммы направленности рассеянного поля [26], компоненты которой применительно к нашему случаю принимают вид

$$\begin{aligned}F_\theta(\theta, \varphi) &= jk_e \sum_{m=0}^M (j \sin \theta)^m \cos(m+1)\varphi \sum_{n=1}^{N_e^m} \{p_{mn}^e \cos \theta + q_{mn}^e\} \exp\{jk_e z_n^e \cos \theta\} - \\ &\quad - jk_e \sin \theta \sum_{n=1}^{N_e^0} r_n^e \exp\{jk_e z_n^e \cos \theta\}, \\ F_\varphi(\theta, \varphi) &= -jk_e \sum_{m=0}^M (j \sin \theta)^m \sin(m+1)\varphi \sum_{n=1}^{N_e^m} \{p_{mn}^e + q_{mn}^e \cos \theta\} \exp\{jk_e z_n^e \cos \theta\}.\end{aligned}$$

Сечение экстинкции в этом случае запишется через диаграмму как:

$$\sigma_{ext}(\lambda, \theta_0) = -\frac{4\pi}{k_e} \text{Im} F_\theta(\pi - \theta_0, \pi). \quad (10)$$

В свою очередь, сечение рассеяния определяется следующим образом

$$\begin{aligned}\sigma_{scs}(\lambda, \theta_0) &= \\ &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \left\{ |F_\theta(\theta, \varphi)|^2 + |F_\varphi(\theta, \varphi)|^2 \right\} \sin \theta d\theta.\end{aligned}\quad (11)$$

3. ЧИСЛЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Будем рассматривать слоистую наночастицу ядро@оболочка. Ядро представляет собой вытянутый золотой сфероид эквиобъемного диаметра $D=12$ нм с соотношением осей $r = b/a = 4$ (здесь b — большая ось сфероида, совпадающая с осью симметрии ОЗ, a — малая ось). В этом конкретном случае значения осей сфероида составляют $b=30.2$ нм, $a=7.6$ нм. Ядро окружено диэлектрической оболочкой толщины $d=2$ нм, состоящей из материала СТАВ (гексадецилтриметиламмония бромид), показатель преломления которого $\sqrt{\varepsilon_s}=1.526$ [10]. Пусть слоистая частица располагается во внешней среде без поглощения, моделирующей женскую грудь с показателем преломления $\sqrt{\varepsilon_e}=1.405$ [29]. Возбуждение части-

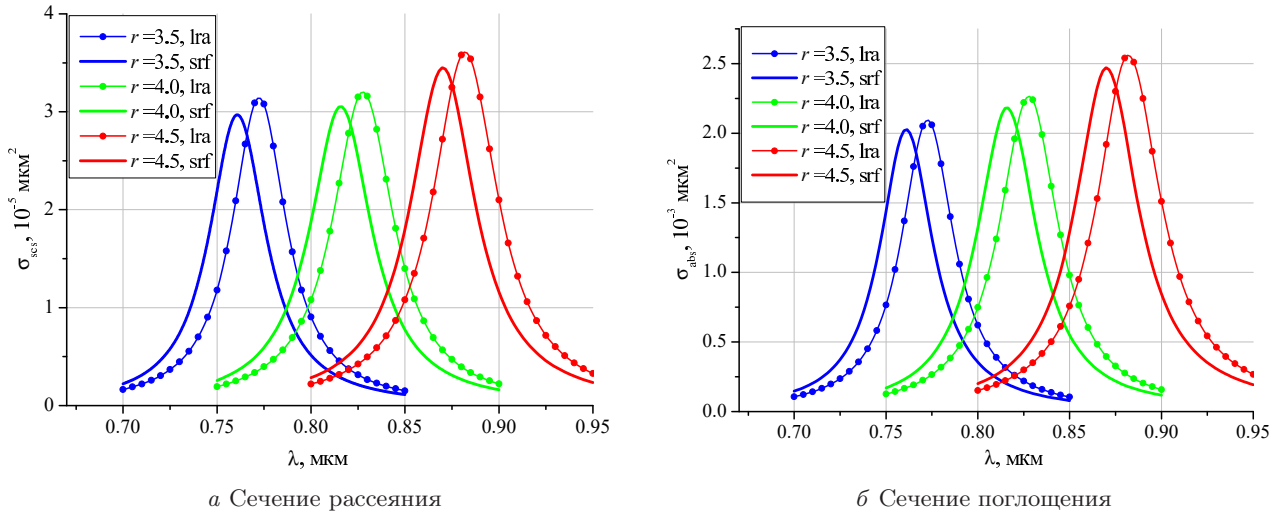


Рис. 1: Плазмонный резонанс в локальном (lra) и мезоскопическом (srf) случаях в частицах с эквивалентным диаметром ядра $D = 12$ нм и толщиной оболочки $d = 2$ нм и различными отношениями осей ядра $r = 3.5, 4, 4.5$.

цы осуществляется Р-поляризованной плоской волной, распространяющейся в направлении, перпендикулярном оси симметрии ($\theta_0 = 90^\circ$). При этом вектор электрического поля волны лежит в плоскости XZ и параллелен большей оси сфероида. Данная конфигурация возбуждения обеспечивает достижение максимальной амплитуды плазмонного резонанса (ПР), согласно предшествующим исследованиям [25].

Квантовые параметры, необходимые для вычисления параметра Фейбельмана (ПФ) для золота, определены значениями [25] $\hbar\omega_p = 9.02$ эВ, $\hbar\gamma = 0.071$ эВ, $v_F = 1.39 \times 10^{12}$ мкм/с, $\mathfrak{D} = 8.62 \times 10^8$ мкм²/с, где ω_p — плазменная частота металла, γ — скорость затухания Друде, v_F — скорость Ферми, \mathfrak{D} — коэффициент диффузии электронов и \hbar — приведенная постоянная Планка. Показатели преломления золота с учетом частотной дисперсии брались из базы данных [30].

Для золота мы используем аналитическую формулу для ПФ, полученную в работе [31], а именно

$$d_{\perp}(\omega) = -j \frac{\varepsilon_i \varepsilon_e}{\varepsilon_i - \varepsilon_e} \cdot \frac{\sqrt{\beta^2 + \mathfrak{D}(\gamma + j\omega)}}{\omega_p \sqrt{\varepsilon_b}} \left(\frac{\varepsilon_b}{\varepsilon_i} - 1 \right)^{3/2},$$

где $\varepsilon_b = \varepsilon_i + \omega_p^2/(\omega(\omega - j\gamma))$, $\beta^2 = 3/5v_F^2$.

На рис. 1 приведены результаты, полученные для сфероида с эквивалентным диаметром ядра $D=12$ нм, толщиной оболочки $d=2$ нм при различных вытянутостях сфероида $r = 3.5, 4, 4.5$ с использованием двух подходов: классической теории (local response approximation, lra) и мезоскопической (srf), учитывающей квантовые эффекты. Сечения рассеяния (11) представлены на рис. 1а. Видно, что увеличение вытянутости приводит к смещению ПР в область длинных волн, при этом влияние поверхностного квантового эффекта (КЭ) на величину ПР приводит к снижению амплитуды

(damping) и сдвигу его в коротковолновую область (blue shift). Еще меньшее влияние оказывает КЭ на амплитуду ПР для сечения поглощения (9) (см. рис. 1б), которое составляет всего около 3%. При этом сдвиг ПР оказывается одинаковым с представленным на предыдущем рисунке и составляет величину 10–15 нм. Как явствует из рисунков, величина сечения поглощения на два порядка превосходит величину сечения рассеяния. Из поведения кривых следует, что варьируя соотношение осей сфероида, можно управлять положением ПР в частотной области и добиться расположения ПР сечения поглощения в окне прозрачности биологических тканей в диапазоне длин волн $\lambda \sim 650 - 950$ нм [10].

На рис. 2а приведены результаты сравнительного анализа влияния КЭ, для слоистой частицы с толщиной оболочки $d = 2$ нм при соотношении осей золотого сфероида $r = 4$ для сфероидов с эквивалентными диаметрами $D = 11, 12, 13$ нм. Влияние КЭ в этом случае выражается в небольшом снижении амплитуды ПР и сдвиге в 10 нм в коротковолновую область. Характерная особенность в данном случае состоит в том, что изменение эквивалентного диаметра золотого сфероида практически не влияет на положение ПР в частотной области и ведет лишь к изменению его амплитуды. Естественно, увеличение диаметра ведет к росту амплитуды ПР.

Рис. 2б посвящен исследованию влияния толщины оболочки $d = 2, 4, 6$ нм слоистой частицы на оптические характеристики ближнего поля. Рассматривается частица с ядром $D = 12$ нм и соотношением осей $r = 4$. В этом случае толщина оболочки оказывает влияние как на амплитуду ПР, так и на его положение в частотной области, вызывая сдвиг в область длинных волн за счет увеличения общего объема слоистой частицы. При этом учет КЭ приводит к сдвигу ПР в область коротких волн на 15 нм и небольшому снижению его амплитуды на 5%.

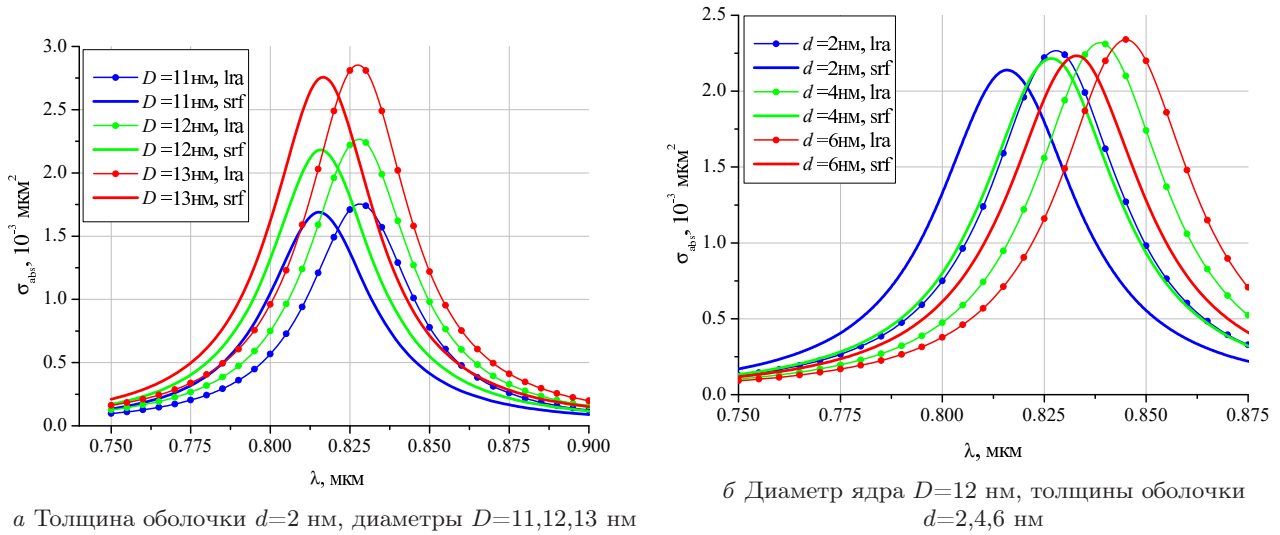


Рис. 2: Зависимость сечения поглощения вытянутых частиц с соотношением осей $r = 4$ от эквивалентного диаметра ядра (а) и толщины оболочки (б). Сравнение локального (lra) и мезоскопического (srf) случаев

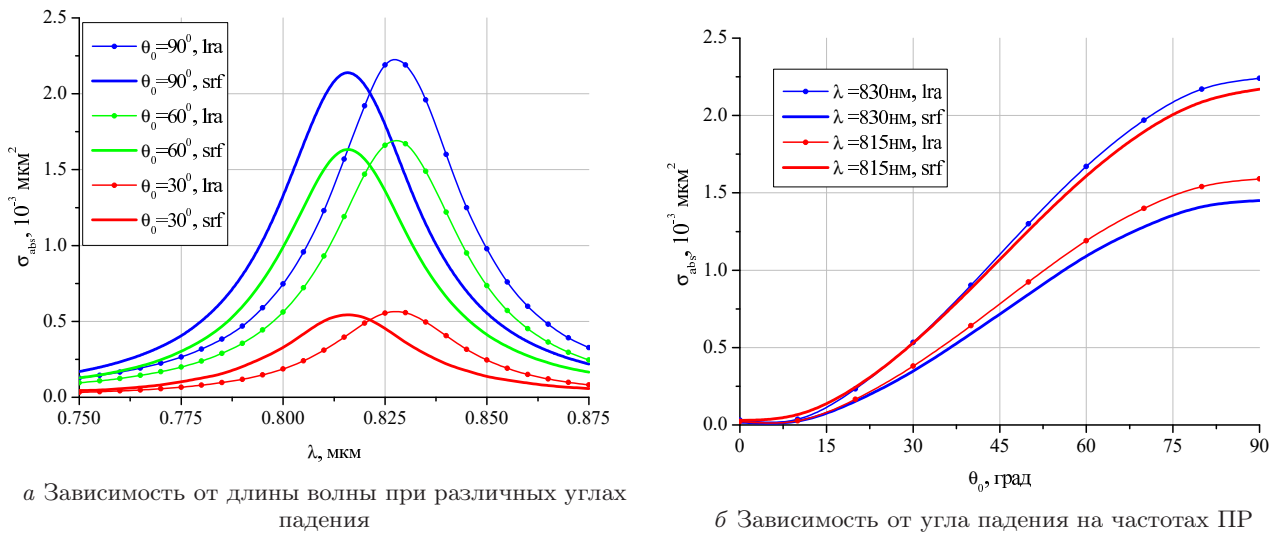


Рис. 3: Влияние угла падения θ_0 на сечение поглощения частицы с диаметром ядра $D = 12$ нм, толщиной оболочки $d = 2$ нм и соотношением осей $r = 4$ в локальном (lra) и мезоскопическом (srf) случаях

Исследуем зависимость сечения поглощения от угла падения волны θ_0 . Соответствующие результаты приведены на рис. 3а. Из рисунка видно, что уменьшение угла падения приводит к снижению амплитуды ПР, как и предполагалось ранее. Однако, сдвиг ПР и снижение амплитуды ПР с учетом КЭ остаются в тех же величинах, что и ранее.

На рис. 3б приведены зависимости амплитуды ПР для сечения поглощения в зависимости от угла падения на частотах ПР как для классического ($\lambda=830$ нм), так и мезоскопического ($\lambda=815$ нм) случаев. Как видно из рисунка, смещение по длине волны от резонансного значения приводит к падению амплитуды сечения поглощения на 35%. Это обстоятельство лишний раз подчеркивает необходимость учета КЭ в биосовместимых частицах при использовании их в качестве фототермических агентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулируем основные результаты, полученные в работе.

1. Метод дискретных источников обобщен на случай анализа оптических характеристик слоистых наночастиц с учетом квантового эффекта в плазмонном ядре на основе мезоскопических граничных условий с параметрами Фейбельмана.
2. Показано, что увеличение вытянутости плазмонного ядра существенно сдвигает ПР в глубину окна прозрачности биоматериалов, в то время как изменение его объема влияет лишь на амплитуду, но не на положение ПР в спектральной области.

3. Проведено моделирование задачи дифракции плоской волны слоистыми наночастицами (Au@СТАВ) различных конфигураций. Установлено, что учет квантового эффекта приводит к смещению ПР в область коротких волн (blue shift) на 10–15 нм, а также небольшому снижению его амплитуды в пределах 5%.
4. Определено, что сдвиг в спектральной области от резонансного значения, соответствующего положению ПР, на 15 нм приводит к падению амплитуды сечения поглощения на 35%. Данное обстоятельство подчеркивает необходимость учета квантового эффекта в биосовместимых частицах при использовании их в качестве фототермических агентов.

Исследования авторов поддержаны Московским центром фундаментальной и прикладной математики МГУ имени М. В. Ломоносова по соглашению № 075-15-2025-345.

- [1] Liz-Marzán L. (Ed.) // Colloidal Synthesis of Plasmonic Nanometals. Jenny Stanford Publishing: New York. (2021).
- [2] Arcos Rosero W.A., Bueno Barbezán A., Daruich de Souza C., Chuery Martins Rostelato M.E. // *Pharmaceutics*. **16**, N 2. 255 (2024).
- [3] Patil T., Gambhir R., Vibhute A. et al. // *J. Clust. Sci.* **34**, 705 (2023).
- [4] Jha G., Sharma R.B., Sridhar S. et al. // *Cureus*. **16**, N 10. e72808 (2024).
- [5] Selim A.A., Sakr T.M., Essa B.M. // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. **57**, N 1. 29 (2023).
- [6] Skinner W.H., Salimi M., Moran L. et al. // *J. Phys. Chem. C*. **129**, N 3. 1864 (2025).
- [7] Du X., Zhao M., Jiang L. et al. // *Drug Delivery*. **31**, N 1. 2306231 (2024).
- [8] Hamimed S., Jabberi M., Chatti A. // *Naunyn-Schmiedeberg's Archives of Pharmacology*. **395**, N 7. 769 (2022).
- [9] Amina S.J., Guo B. // *Int. J. Nanomedicine*. **15**, 9823 (2020).
- [10] Khlebtsov N.G., Zarkov S.V. // *J. Phys. Chem. C*. **129**, N 24. 10958 (2025).
- [11] Bansal S.A., Kumar V., Karimi J. et al. // *Nanoscale Adv.* **2**, N 9. 3764 (2020).
- [12] Du B., Ma C., Ding G. et al. // *Small*. **13**, N 13. 1603275 (2017).
- [13] Khlebtsov N.G., Zarkov S.V. // *J. Phys. Chem. C*. **128**, N 36. 15029 (2024).
- [14] Badir A., Refki S., Sekkat Z. // *Heliyon*. **11**, N 4. e42738 (2025).
- [15] Zhou R., Zhang M., Xi J. et al. // *Nanoscale Res. Lett.* **17**, 68 (2022).
- [16] Zhu W., Esteban R., Borisov A.G. et al. // *Nat. Commun.* **7**, N 1. 11495 (2016).
- [17] David C., García de Abajo F.J. // *J. Phys. Chem. C*. **115**, N 40. 19470 (2011).
- [18] Tserkezis C., Yan W., Hsieh W. et al. // *Int. J. Mod. Phys. B*. **31**, N 24. 1740005 (2017).
- [19] Babaze A., Ogando E., Stamatopoulou P.E. et al. // *Opt. Express*. **30**, N 12. 21159 (2022).
- [20] Stamatopoulou P.E., Tserkezis C. // *Optical Materials Express*. **12**, N 5. 1869 (2022).
- [21] Mortensen N.A. // *Nanophotonics*. **10**, N 10. 2563 (2021).
- [22] Rodríguez Echarri A., Gonçalves P.A.D., Tserkezis C. et al. // *Optica*. **8**, N 5. 710 (2021).
- [23] Eriksen M.H., Tserkezis C., Mortensen N.A., Cox J.D. // *Nanophotonics*. **13**, N 15. 2741. (2024).
- [24] Еремин Ю.А., Свешников А.Г. // *Журн. вычислит. мат. мат. физ.* Т 61. № 4. 34 (2021). (Eremin Y.A., Sveshnikov A.G. // *Computat. Math. Math. Phys.* **61**, N 4, 564 (2021).)
- [25] Еремин Ю.А., Лопушенко В.В. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* **80**, № 4. 2540101 (2025). (Eremin Y.A., Lopushenko V.V. // *Moscow Univ. Phys. Bull.* **80**, N 4. 633 (2025).)
- [26] Колтон Д., Кресс Р. Методы интегральных уравнений в теории рассеяния. М.: Мир. 1987. (Colton D., Kress R. *Integral Equation Methods in Scattering Theory*. New York. Wiley. 1983.)
- [27] Бахвалов Н.С. Численные методы. М.: Наука. 1975.
- [28] Хёлл Х., Мауэ А., Вестпфаль К. Теория дифракции. М.: Мир. 1964.
- [29] Eremin Y.A., Lopushenko V.V. // *Nanomaterials*. **11**, N 12. 3297 (2021).
- [30] *Refractive index database* // <https://refractiveindex.info>
- [31] Еремин Ю.А., Лопушенко В.В. // *Физические основы приборостроения*. **13**, № 4. 12 (2024).

Study of the Influence of Quantum Effects on Energy Absorption by Coated Plasmonic Nanoparticles Using the Discrete Source Method

Yu. A. Eremin^a, V. V. Lopushenko^b

Department of Mathematical Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University
Moscow 119991, Russia

E-mail: ^aeremin@cs.msu.ru, ^blopushnk@cs.msu.ru

The influence of quantum effects on the absorption cross section of gold nanoparticles with a polymer coating is considered. Such layered structures are used as photothermal agents in the treatment of oncological formations. A modification of the discrete source method is used for the study. Modeling of quantum effects in the plasmonic core is carried out based on mesoscopic boundary conditions with Feibelman parameters, which allow taking into account such quantum effects as spatial nonlocality, displacement of the electron

cloud with respect to the metal surface, and Landau attenuation. As a result of the studies, it was found that by changing the geometry of the plasmonic core, it is possible to control the position of the absorption cross section maximum in the transparency window of biomaterials, while variation of its volume affects only the cross section amplitude. It is shown that taking into account the quantum effect leads to a shift in the absorption cross section maximum to the short-wave region by 10–15 nm, as well as a slight decrease in its amplitude within 5%.

PACS: 42.25.Fx, 03.65.Ud, 03.50.De, 02.60.Cb.

Keywords: light scattering, layered particle, gold core, biocompatible coating, mesoscopic boundary conditions, Feibelman parameters, discrete source method.

Received 10 September 2025.

English version: *Moscow University Physics Bulletin.* 2025. **80**, No. . Pp. .

Сведения об авторах

1. Еремин Юрий Александрович — доктор физ.-матем.наук, вед.научн.сотр.; тел.: (495)939-17-76, e-mail: eremin@cs.msu.ru.
2. Лопушенко Владимир Васильевич — канд. физ.-мат. наук, вед. научн. сотр.; тел.: (495)939-19-19, e-mail: lopushnk@cs.msu.ru.