

SiO₂@Au 核壳结构纳米颗粒光热性质的有限元分析

张倩倩, 陈斌*, 邢林庄

西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049

摘要 核壳结构纳米金颗粒的光学吸收特性好,在可见光至近红外波长范围内可灵活可调,在生物医学领域具有良好的应用前景。本文建立了电磁场与固体传热耦合的多物理场有限元分析模型,针对血管性皮肤病的激光治疗,研究了固定波长(585 nm 和 755 nm)下, SiO₂@Au 纳米金壳单颗粒以及二聚体的结构参数(颗粒半径、金壳厚度、颗粒间距)变化对颗粒光学性质以及传热特性的影响,得到了局部电场强度、系统温度场随结构参数的变化规律,可为 SiO₂@Au 核壳型纳米颗粒在血管性皮肤病激光手术中的实际应用提供理论指导。

关键词 医用光学; 核壳纳米颗粒; 有限元分析; 光学性质; 传热特性; 葡萄酒色斑; 激光手术

中图分类号 R318.51; R758.5

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.0907001

1 引言

葡萄酒色斑(PWS)是一种先天性毛细血管扩张疾病,主要存在于患者的面颈部,会严重影响患者的身心健康。激光已成为葡萄酒色斑等血管性皮肤病的标准疗法,其原理是基于 Anderson 和 Parrish 提出的选择性光热理论^[1]。根据该理论,激光皮肤手术中通常采用波长为 585 nm/595 nm 的脉冲染料激光(PDL)和波长为 755 nm 的翠绿宝石激光治疗葡萄酒色斑,通过血红蛋白对激光能量的吸收来损伤畸形血管,从而达到治愈的目的。然而,黄种人表皮黑色素对脉冲染料激光的竞争性吸收导致难以提高激光的能量,而翠绿宝石激光则同时面临受表皮黑色素影响和血液吸收较弱的问题。因此,强化血液对激光的吸收是提高 PWS 激光手术疗效的有效途径。

纳米金颗粒作为无机光热剂的一种,具有更高的光学稳定性和光热转换效率^[2]。在激光照射下,当纳米金颗粒表面自由电子的振荡频率与入射光子的本征频率相等时,两者会产生强烈的局域表面等离子体共振(LSPR)效应^[3],该效应在微观上表现为颗粒表面的近场电场增强和自由电子的强耦合吸收^[4],在宏观上则表现为光谱的 LSPR 吸收峰^[5]。

强烈的局域表面等离子体效应可以增强纳米金颗粒对激光能量的吸收,吸收的激光能量将以热能的形式释放到周围环境中,因此将纳米颗粒作为光热剂是强化血液吸收激光能量的有效途径。与固体纳米金球颗粒有很大不同,由薄的金壳层和绝缘体内核组成的核壳结构纳米金颗粒具有非常显著的光学特性^[6]。金壳层内外表面均与电介质接触的独特异质结构,使得金壳内外表面都会发生局部表面等离子体共振,有效增强了颗粒对电磁波的吸收。Averitt 等^[7]的研究表明,通过改变颗粒的核径比,等离子吸收峰可以在可见光至近红外波长范围内自由调节。纳米金壳颗粒的这些特性,不仅可以强化激光疗效,还扩大了 PWS 等血管性皮肤病的治疗窗口。

目前,关于纳米金壳单颗粒和二聚体的结构参数对其光学特性的影响已有较多研究,例如:Jain 等^[8]通过 Mie 理论研究了 SiO₂@Au 核壳型纳米颗粒的消光特性,结果表明,增加颗粒总尺寸或者增加核壳比会导致共振吸收峰红移,吸收截面与颗粒总尺寸成线性关系,与核壳比无关;Xu 等^[9]采用离散偶极近似法分析了结构参数对 Au@Ag 型和 Au@vacuum@Ag 型核壳纳米颗粒消光特性的影响,结果发现,二者由于空腔效应产生了较强的电场耦合效应,并且吸收截面随着空腔厚度的增加而增大;

收稿日期: 2020-08-26; 修回日期: 2020-10-04; 录用日期: 2020-11-05

基金项目: 国家自然科学基金重大科研仪器研制项目(51727811)

*E-mail: chenbin@mail.xjtu.edu.cn

Khoury 等^[10]通过 Mie 理论和有限元法研究了 SiO₂@Au 型核壳纳米二聚体结构的颗粒半径、壳厚度、球间距对消光光谱的影响; Li 等^[11]采用时域有限差分法开展研究后发现,对于 TiO₂@Ag 核壳纳米二聚体,随着颗粒间距减小,耦合偶极子的键合模式和反键模式均使共振吸收峰发生红移。与此同时,结构参数对纳米金壳单颗粒和二聚体光热性质影响的研究并不多,部分研究情况如下:洪昕等^[12]通过调整芯帽 SiO₂@Au 纳米颗粒结构,使温度场发生了显著变化; Chen 等^[13]通过有限元分析(FEM)发现, SiO₂@Au 纳米单颗粒最内层的热功率密度最大,温度随着层数的增加而逐渐升高。

鉴于金的稳定性以及其对光子的吸收高于其他材料,研究人员通常选用金作为核壳纳米颗粒的表面涂层,其内核为有机材料或者无机材料,根据需求最终合成空心或实心结构。以 SiO₂ 为内核、金为表面涂层构成的 SiO₂@Au 纳米金壳与其他核壳结构相比,制备技术更成熟,成本更低廉,而且可以大量制备,还具有良好的生物亲和性。因此,本文基于有限元分析,利用 COMSOL 软件通过多物理场耦合研究以 SiO₂ 为内核、金为表面涂层的 SiO₂@Au 纳米金壳颗粒,分析壳厚、颗粒半径、颗粒间距等结构参数对纳米金壳单颗粒以及二聚体结构光学性质和传热特性的影响,以期在纳米金壳颗粒在血管性皮肤病激光手术中的实际应用中提供理论指导。

2 模型与方法

光热效应的本质是颗粒吸收光能并以电阻热效应的形式将光能转化为热能^[4]。为分析纳米金壳颗粒与激光相互作用的传热特性,首先要研究颗粒在等离子体共振下的光学特性。本文分别针对颗粒的光学特性和传热特性,通过 COMSOL 自带的多物理场耦合进行建模,在 $\lambda = 585 \text{ nm}$ 和 $\lambda = 755 \text{ nm}$ 的条件下,从理论上研究结构参数变化对颗粒光学特性和传热特性的影响。

2.1 电磁场计算

纳米金壳颗粒在激光作用下形成的电磁场是由入射电磁场以及颗粒在入射电磁波作用下形成的散射场的叠加。在入射电磁场作用下,颗粒表面的导带自由电子振荡产生沿电场力方向的振荡电偶极子,电子被驱动到纳米粒子的表面形成与入射光电场方向相反的内电场。

通过求解单色平面波作用下 SiO₂@Au 核壳型纳米颗粒的 Helmholtz 方程^[14],可以获得平面波介

导下纳米金壳颗粒的电场矢量解。在入射光照射下,纳米金壳颗粒内部的吸收热功率密度分布 Q_r 为^[15]

$$Q_r = \frac{1}{2} \epsilon_0 \omega \epsilon'' |E|^2, \quad (1)$$

式中: ϵ_0 为真空介电常数; ϵ'' 为纳米金壳介电常数的虚部; ω 为入射光频率; E 为电场强度。由(1)式可见,吸收热功率密度 Q_r 的大小与电场强度的模值成正相关。

2.2 温度场

在激光作用下,光子能量被导带电子吸收,发生能量跃迁。光能通过电子间的相互作用被转换成热能,再通过电子与晶格、晶格与周围环境的热交换,使周围环境温度升高。

本文采用连续激光进行照射,将电磁波与纳米颗粒相互作用过程中的吸收热功率密度 Q_r 作为热源项,建立电磁场与固体导热的多物理场耦合模型,求解球坐标系下三维稳态导热微分方程,研究结构参数变化对纳米金壳颗粒内外温度场分布的影响。纳米金壳颗粒内部以及周围环境的稳态导热微分方程为

$$\begin{cases} \nabla \cdot (-K \nabla T) = Q_r, & \text{inner} \\ \nabla \cdot (-K \nabla T) = 0, & \text{outer} \end{cases}, \quad (2)$$

式中: K 为材料的热导率; T 为热力学温度。

只考虑厚度方向的热流传递,则金-水之间的第三类热边界条件可以表示为

$$\nabla \cdot (-K \nabla T) = G(T_g - T_w), \quad (3)$$

式中: T_g 为金壳内部的温升; T_w 为周围环境温度,其值为 300 K; G 为边界热阻。设 K_g 和 K_w 分别为金壳和水的导热率,设定假想热厚近似为边界厚度^[16],设置边界热阻 $G = 105 \text{ MW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ^[17]。

2.3 模型构建

采用有限元算法进行模型构建时,首先将计算区域离散化,将无限自由度的问题转化为有限自由度的问题。本文采用二次多项式组作为单元内电磁场和温升场的基函数,根据单元内边界条件通过积分求解得到二次多项式的系数矩阵,获得单元方程组;然后将单元方程组集合起来,便可获得整个物理场的方程式组。

如图 1 所示,电磁波沿 z 轴传播,沿 y 轴偏振, r 为纳米金壳颗粒的半径, r' 为 SiO₂ 的内径, s 为金壳厚度 ($s = r - r'$)。设置入射光的场强为 $I_{in} = 1 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ 。对于二聚体, l 表示两个颗粒之间的间距。本文采用四面体网格对物理域进行划分。对

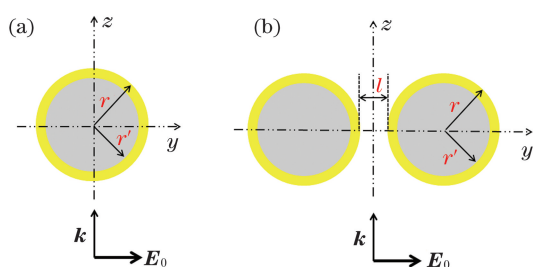


图 1 纳米金壳颗粒与电磁场相互作用示意图。

(a) 单颗粒; (b) 二聚体

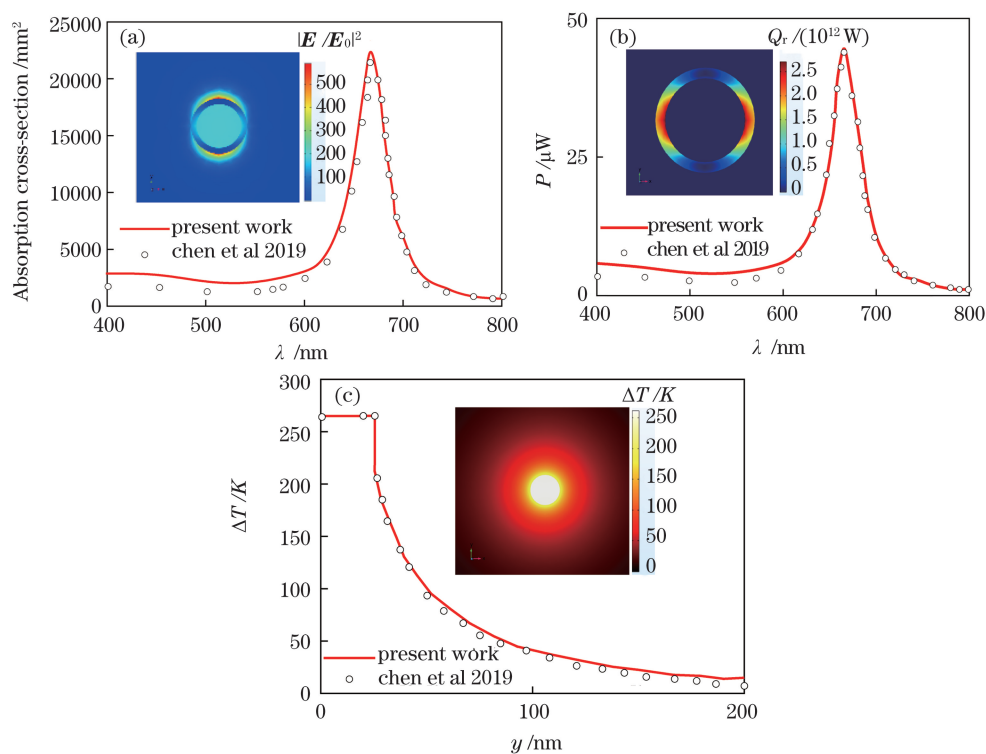
Fig. 1 Schematics of interaction between gold nanoshell and electromagnetic field. (a) Single nanoshell; (b) dimer

于 500~1200 nm 的可见光到近红外波段, 计算可知电磁波所能穿透纳米颗粒的最大深度为 12~16 nm, 因此设置纳米金壳层的最大网格单元尺寸为 6 nm, 设置整个物理场的最大网格单元尺寸为波长的 1/8。为了消除物理域外边界反射波对整个散射场的影响, 还需要设置完美匹配层, 以吸收物理域

外围的反射波。完美匹配层中的网络采用 COMSOL 自带的扫略网格方式按六面体进行 5 层粗分。针对本文的不同算例, 总网格数在 25000~400000 之间。

2.4 模型验证

通过置于水中的 $\text{SiO}_2@Au$ 纳米金壳单颗粒在波长为 665 nm 的平面波照射下的光热效应算例对上述模型进行验证, 其中入射光能量 $I_{in} = 2 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$, 颗粒半径 $r = 25 \text{ nm}$, $s = 5 \text{ nm}$ 。计算得到的吸收峰位置 λ_{max} 为 667 nm, 峰值处的吸收截面为 23535 nm^2 , 吸收功率为 $47.07 \mu\text{W}$, 颗粒内部温升 ΔT 的最大值为 263 K。图 2 为本文的计算结果与 Chen 等^[13] 计算得到的吸收峰位置 ($\lambda_{max} = 665 \text{ nm}$)、峰值位置处的吸收截面 ($\approx 23000 \text{ nm}^2$)、吸收功率 ($\approx 46 \mu\text{W}$) 以及温升场分布 (颗粒内部温升 $\Delta T \approx 262 \text{ K}$) 的比较, 误差分别为 0.3%、2.4%、2.3%、0.15%, 计算结果吻合良好, 证明了本文模型的正确性。

图 2 本文模拟计算结果与 Chen 等^[13] 结果的对比。(a) 吸收截面; (b) 吸收功率; (c) 温升场分布Fig. 2 Comparison of calculation results between this paper and Chen et al.^[13]. (a) Absorption cross-section; (b) absorbed power; (c) temperature-rise field distribution

3 固定波长下结构参数对颗粒光热性质的影响

3.1 结构参数对单颗粒光热性质的影响

目前, 临床上多采用波长为 585 nm 的脉冲染

料激光或 755 nm 的翠绿宝石激光治疗 PWS。因此, 本节主要研究在固定波长下, 颗粒半径 r (r 在 25~45 nm 之间变化) 和金壳厚度 s (s 在 2~14 nm 之间变化) 对单颗粒电场 $|E/E_0|$ 和温升场 ΔT 分布的影响。

对于 $\lambda=585\text{ nm}$ 的入射激光,图 3 给出了单颗粒电场强度最大值 $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|_{\max}$ 、温升最大值 ΔT_{\max} 随 r 和 s 的变化规律。由图 3 可知,在固定的颗粒半径 r 下, $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|_{\max}$ 和 ΔT_{\max} 随壳厚 s 的变化规律基本一致,而且存在一个最佳壳厚。该现象可作如下解释:颗粒的吸收热功率密度 Q_r 取决于内部自由电子的数量以及吸收平均自由程^[12]。当 s 较小时,随着 s 增大,内部自由电子数量增加,吸收逐渐增强;但是当 s 达到某一值之后,随着 s 的进一步增大,吸收平均自由程增加的幅度高于自由电子增加的幅度,而且金壳越厚,其内部杂化程度越弱^[18],因

此总的表现为吸收减弱。根据(1)式,颗粒的吸收热功率密度 Q_r 与局部电场强度呈正相关,除此之外, Q_r 的变化等同于导热方程中热源的变化,因此温升场的分布随之变化。在固定的金壳厚度 s 下,颗粒半径的增加导致参与振荡的自由电子数目增加,但同时相位延迟效应也是逐渐增加的^[19],因此有效自由电子数目减少,吸收减弱。综上,在不同的金壳厚度 s 下,存在不同的最佳颗粒半径。

当 $\lambda=585\text{ nm}$ 时,单颗粒在 $r=32.5\text{ nm}$ 和壳厚 $s=12\text{ nm}$ 条件下的 $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|_{\max}$ 和 ΔT_{\max} 分别为 12.4 和 106.5 K。图 4 所示为单颗粒在上述尺寸下

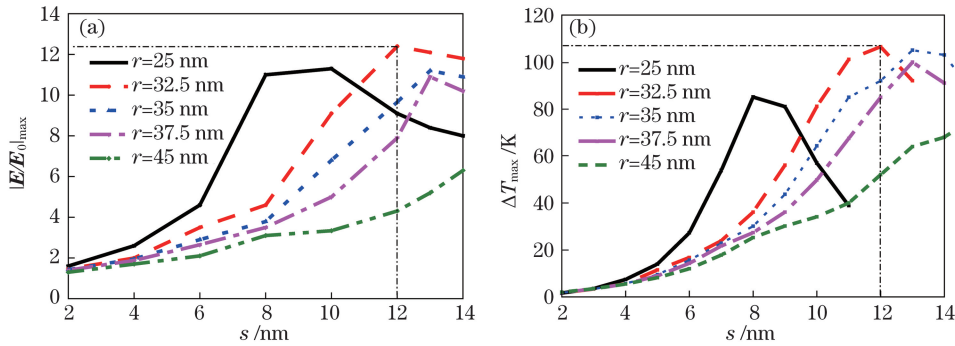


图 3 颗粒半径 r 和壳厚 s 对 $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|_{\max}$ 和 ΔT_{\max} 的影响 ($\lambda=585\text{ nm}$)。 (a) 对 $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|_{\max}$ 的影响; (b) 对 ΔT_{\max} 的影响

Fig. 3 Influences of particle radius r and shell thickness s on $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|_{\max}$ and ΔT_{\max} ($\lambda=585\text{ nm}$).

(a) Effect on $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|_{\max}$; (b) effect on ΔT_{\max}

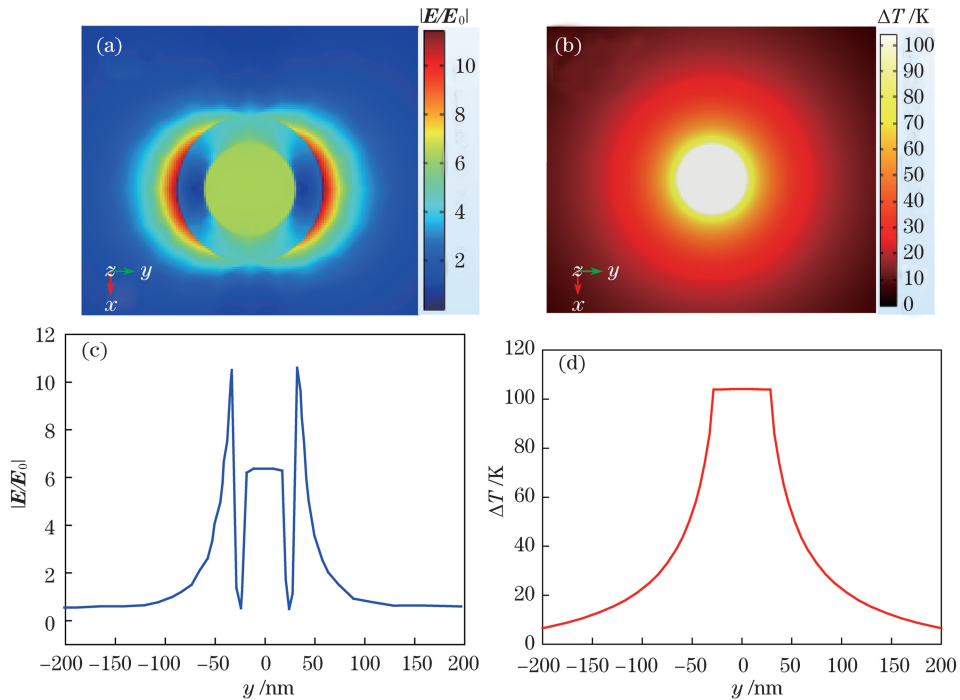


图 4 $r=32.5\text{ nm}$, $s=12\text{ nm}$ 时的 $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|$ 分布和 ΔT 分布。 (a) $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|$ 分布; (b) ΔT 分布; (c) $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|$ 沿 y 轴的分布;

(d) ΔT 沿 y 轴的分布

Fig. 4 When r is 32.5 nm and s is 12 nm, electric field intensity $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|$ and temperature-rise field ΔT distributions.

(a) Electric field intensity distribution; (b) temperature-rise field distribution; (c) electric field intensity distribution

along the y axis; (d) temperature-rise field distribution along the y axis

的电场以及温升场分布图,其中图 4(a)、(b)分别是 $|E/E_0|$ 和 ΔT 的分布,图 4(c)、(d)分别为电场和温升场沿 y 轴的分布。由图 4(a)可知,电场分布依赖于电磁波的偏振方向,其表面最大值沿 y 轴分布,金壳层内部的最大电场沿 x 轴分布,这主要是金壳内外表面同性电荷电场叠加产生排斥的结果。由图 4(c)可知, $|E/E_0|$ 在金壳层外表面达到最大,而内部为零^[20]。由图 4(b)可知,温升场呈由内至外逐渐减小的均匀环状分布,其原因在于颗粒尺寸为纳米级,且金的热导率较大[为 $139 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$],导致纳米金壳内部温升场的分布比较均匀,周围环境温升呈反比例函数递减,如图 4(d)所示。

对于 $\lambda = 755 \text{ nm}$ 的入射激光,图 5 给出了单颗粒局部电场强度最大值 $|E/E_0|_{\max}$ 、温升最大值

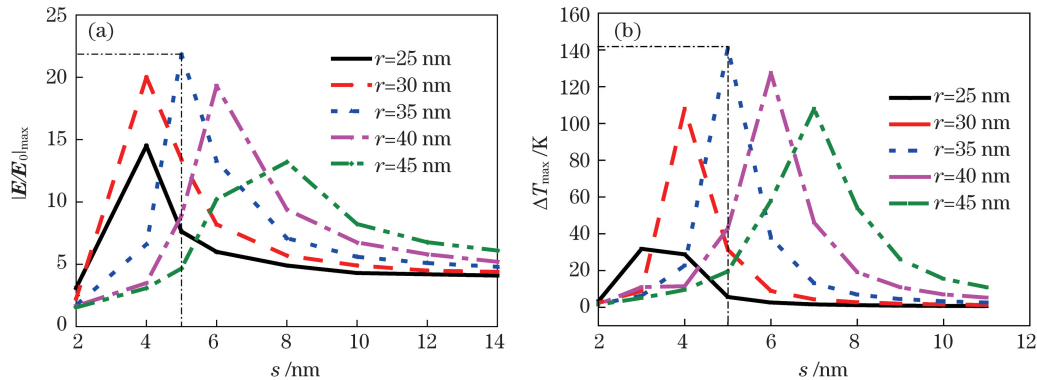


图 5 颗粒半径 r 和壳厚 s 对 $|E/E_0|_{\max}$ 和 ΔT_{\max} 的影响 ($\lambda = 755 \text{ nm}$)。 (a) 对 $|E/E_0|_{\max}$ 的影响; (b) 对 ΔT_{\max} 的影响

Fig. 5 Influence of particle radius r and shell thickness s on $|E/E_0|_{\max}$ and ΔT_{\max} ($\lambda = 755 \text{ nm}$). (a) Effect on $|E/E_0|_{\max}$; (b) effect on ΔT_{\max}

3.2 颗粒间距 l 对二聚体光热性质的影响

在实际应用过程中,可以产生光热效应的一定浓度的多颗粒集群。不同于单颗粒,多颗粒由于聚集效应,会出现许多不同于单颗粒的性质,例如随着颗粒间距逐渐减小,其等离子吸收峰会发生明显的红移^[5], $|E/E_0|$ 会产生更强的近场增强效果^[21],会在两球中心处产生最大值,即“热点效应”。为了更好地理解球间距对电场和温升场分布的影响,本节以固定波长下单颗粒的最佳结构为起点,研究颗粒间距 l 从 0 nm 变化至 100 nm 时对二聚体结构电场和温升场的影响。

对于 $\lambda = 585 \text{ nm}$ 的入射激光,固定每个单颗粒的 $r = 32.5 \text{ nm}$ 和 $s = 12 \text{ nm}$,研究颗粒间距对局域电场的影响,结果如图 6 所示。图 6(a)为相邻颗粒间距 $l = 0 \text{ nm}$ 时的 $|E/E_0|$ 分布图,在此间距下获得了最强电场,此时 $|E/E_0|_{\max} = 389.6$,电场最大值位于两颗粒间隙的中心位置 ($y = 0 \text{ nm}$),如图 6(c)所

ΔT_{\max} 随 r 和 s 的变化规律。由图 5 可知,单颗粒在 $r = 35 \text{ nm}$ 和壳厚 $s = 5 \text{ nm}$ 时获得了 $|E/E_0|_{\max}$ 和 ΔT_{\max} 。以往的研究结果表明^[6],随着核径比的增加,等离子吸收峰会发生红移。与图 3 进行对比后可知,对于 $\lambda = 755 \text{ nm}$ 的入射激光,当固定颗粒半径时, $|E/E_0|_{\max}$ 和 ΔT_{\max} 集中在壳厚度比较小的区域。在 $r = 35 \text{ nm}$ 和壳厚 $s = 5 \text{ nm}$ 的条件下, $|E/E_0|_{\max}$ 和 ΔT_{\max} 获得最大值 23.9 和 140.9 K ,分别是 585 nm 波长下相应值的 1.93 倍和 1.32 倍。这可能是由于在 755 nm 激光对应的最佳结构下,金壳厚度小且颗粒半径大,参与共振的有效自由电子数目增加,导致 $|E/E_0|_{\max}$ 较大幅度地增强;但温升场的分布不仅与局部热源大小相关,还与颗粒粒径、换热表面积大小相关,因此增幅较小。

示。图 6(b)为相邻颗粒间距 $l = 60 \text{ nm}$ 时的 $|E/E_0|$ 分布图,可以看出,此时两个颗粒的电场分布几乎互不影响,类似于图 4(a)中单颗粒的电场分布,此时 $|E/E_0|_{\max} = 12.6$ 。图 6(d)为沿 y 轴的 $|E/E_0|$ 分布图,其 $|E/E_0|_{\max}$ 位于颗粒相互靠近的表面。

颗粒间距对温升场的影响如图 7 所示。图 7(a)是颗粒间距 $l = 0 \text{ nm}$ 时的温升场分布图,可以看出,颗粒内部温升分布均匀,而外部温升呈环状分布;图 7(c)所示为颗粒间距 $l = 0 \text{ nm}$ 时,沿 y 轴的温升场分布,由图可知颗粒内部的温升场分布不再均匀,其最高温升 ΔT_{\max} 位于两颗粒重叠处 ($y = 0 \text{ nm}$),此时的 ΔT 为 81.2 K 。图 7(b)是颗粒间距 $l = 60 \text{ nm}$ 时的温升场分布图,从图中可以看出,此时两个颗粒的温升场分布几乎互不影响,与单颗粒的温升场分布类似。图 7(d)所示为颗粒间距 $l = 60 \text{ nm}$ 时,沿 y 轴的温升场分布,由于相邻颗粒表面的温升最高,环境介质的热导率较小,热传导过

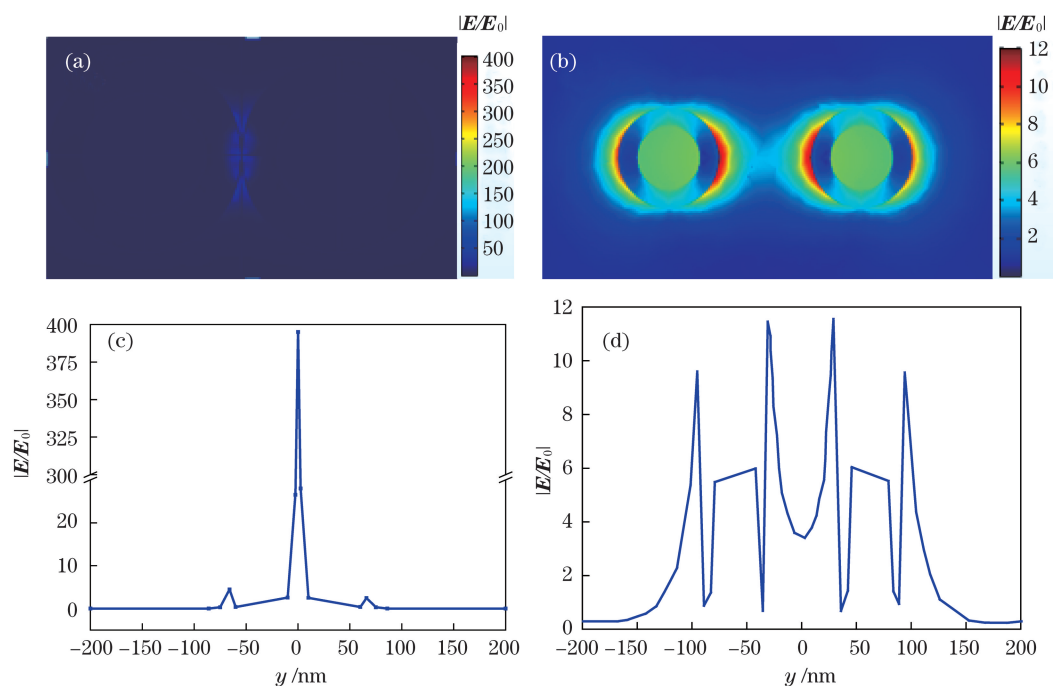


图 6 颗粒间距 l 对局部电场 $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|$ 的影响。(a) $l=0$ nm 时的 $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|$ 分布；(b) $l=60$ nm 时 $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|$ 分布；(c) $l=0$ nm 时 $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|$ 沿 y 轴的分布；(d) $l=60$ nm 时 $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|$ 沿 y 轴的分布

Fig. 6 Effect of interparticle distance l on $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|$ of local electric field. (a) Electric field intensity distribution when l is 0 nm; (b) electric field intensity distribution when l is 60 nm; (c) electric field intensity distribution along the y axis when l is 0 nm; (d) electric field intensity distribution along the y axis when l is 60 nm

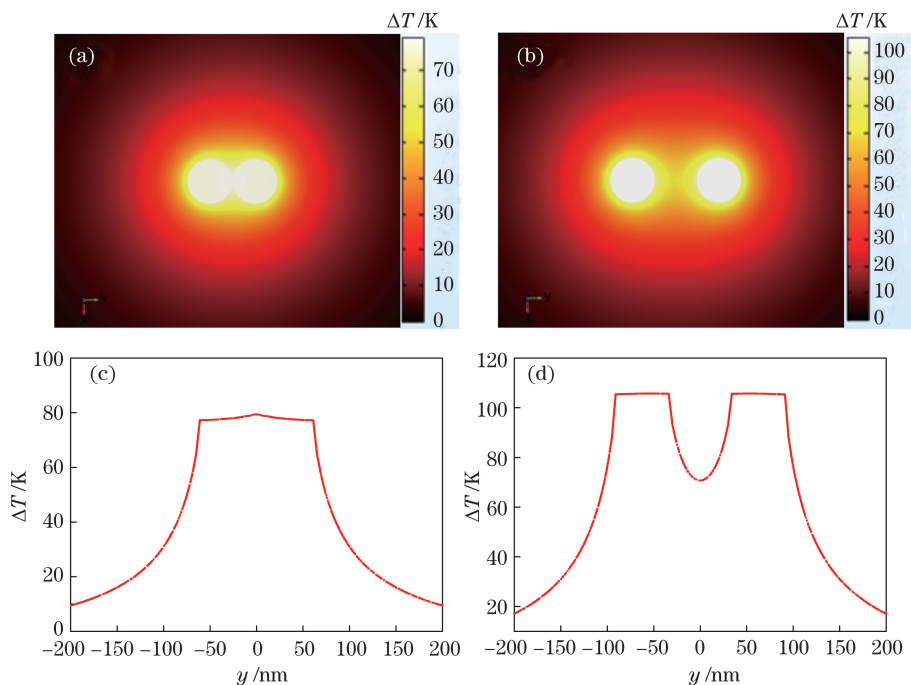


图 7 颗粒间距 l 对 ΔT 的影响。(a) $l=0$ nm 时的 ΔT 分布；(b) $l=60$ nm 时 ΔT 分布；(c) $l=0$ nm 时 ΔT 沿 y 轴的分布；(d) $l=60$ nm 时 ΔT 沿 y 轴的分布

Fig. 7 Effect of interparticle distance l on ΔT . (a) Temperature-rise field distribution when l is 0 nm; (b) temperature-rise field distribution when l is 60 nm; (c) temperature-rise field distribution along the y axis when l is 0 nm; (d) temperature-rise field distribution along the y axis when l is 60 nm

程导致环境介质的温升低于颗粒表面的温升,因此在两颗粒之间会形成一个温升低谷,最高温升位于颗粒内部。

图 8 所示为颗粒间距 l 对 $|E/E_0|_{\max}$ 和 ΔT_{\max} 的影响。从图 8(a) 可以看出,电场强度的最大值 $|E/E_0|_{\max}$ 随着颗粒间距的增大而迅速减小,当颗粒间距约为 60 nm 后, $|E/E_0|_{\max}$ 随颗粒间距增加不再明显变化。图 8(b) 是系统最大温升 ΔT_{\max} 随颗粒间距的变化关系,可以看出: ΔT_{\max} 随着颗粒间距增大先迅速减小再迅速增加,在间距约为 60 nm 时达到最大值;当颗粒间距大于 60 nm 后, ΔT_{\max} 随间距增加不再明显变化。该现象可作如下解释:在固定的激光波长下,随着颗粒间距从零开始增加,电场耦合效应减弱,因此, $|E/E_0|_{\max}$ 急剧减小;当 $l > 60$ nm

时,颗粒的光学特性类似于单颗粒,因此 $|E/E_0|_{\max}$ 几乎不再变化^[22]。对于 ΔT_{\max} ,它并不随电场的变化而变化,其值先减小后增加,随后稳定在 106 K 附近,在 $l = 10$ nm 时达到最小值 63.2 K,这是因为局部温升是由热叠加效应和等离激元耦合效应共同导致的^[23]。热耦合效应指纳米颗粒热传递引起的热积累,等离激元耦合效应则是指由 LSPR 导致的吸收增强效应。当 $l < 10$ nm 时,随着颗粒间距的增加,局部电场强度急剧减小,致使吸收热功率密度减小,而且,热耦合效应逐渐减弱,因此, ΔT_{\max} 减小;当 $l > 10$ nm 时,虽然 $|E/E_0|_{\max}$ 减小,但单颗粒的等离激元耦合效应逐渐增强,参与共振的有效自由电子数目增加,因此系统的最大温升 ΔT_{\max} 不断提高。 $l > 60$ nm 时的温升分布类似于单颗粒,变得稳定。

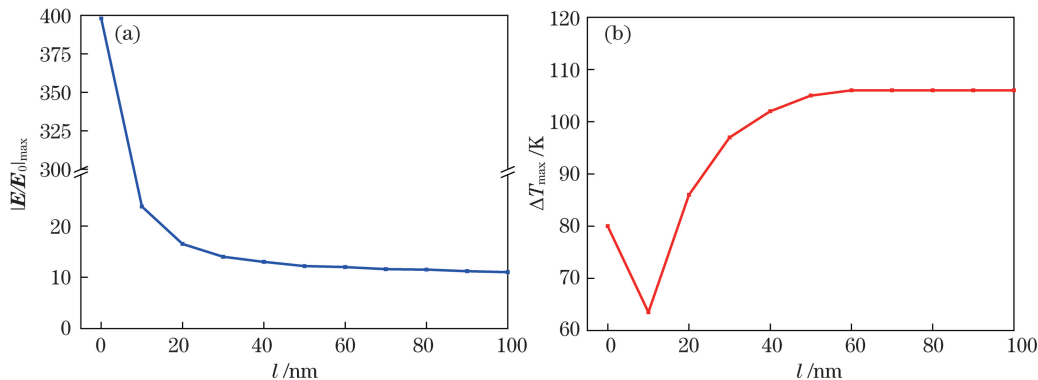


图 8 颗粒间距对 $|E/E_0|_{\max}$ 和 ΔT_{\max} 的影响。(a) 对 $|E/E_0|_{\max}$ 的影响;(b) 对 ΔT_{\max} 的影响

Fig. 8 Influence of interparticle distance l on $|E/E_0|_{\max}$ and ΔT_{\max} . (a) Effect on $|E/E_0|_{\max}$; (b) effect on ΔT_{\max}

4 结 论

本文基于有限元分析法研究了固定激光波长 ($\lambda = 585$ nm, $\lambda = 755$ nm) 下,结构参数变化对 $\text{SiO}_2@Au$ 核壳型纳米单颗粒以及二聚体结构光学特性和传热特性的影响。

对于 $\text{SiO}_2@Au$ 纳米金壳单颗粒,当固定波长为 $\lambda = 585$ nm 以及颗粒半径 r 一定时,随着金壳厚度逐渐增加,单颗粒的电场强度最大值 $|E/E_0|_{\max}$ 、温升最大值 ΔT_{\max} 呈先增加后减小的趋势,而且,单颗粒在 $r = 32.5$ nm 和壳厚 $s = 12$ nm 时获得电场强度最大值和温升最大值, $|E/E_0|_{\max}$ 和 ΔT_{\max} 分别为 12.4 和 106.5 K;波长为 $\lambda = 755$ nm 时,单颗粒在 $r = 35$ nm 和壳厚 $s = 5$ nm 时获得的 $|E/E_0|_{\max}$ 和 ΔT_{\max} 分别是 $\lambda = 585$ nm 时对应 1.93 倍和 1.32 倍。此外,对于 $\lambda = 585$ nm 的入射激光,当金壳厚度较大时,颗粒的光热性能较好;而对于 $\lambda = 755$ nm 的入射激光,当金壳厚度较小时,颗粒的光热性质较好。

对于二聚体结构,以 $\lambda = 585$ nm 下单颗粒的最佳尺寸为起点进行研究,结果发现,当颗粒间距 l 在 0~100 nm 范围内变化时,颗粒间距对二聚体的 $|E/E_0|_{\max}$ 和 ΔT_{\max} 产生了不同的影响:当颗粒间距 $l < 10$ nm 时,随 l 增加, $|E/E_0|_{\max}$ 急剧减小;当 $l > 60$ nm 时,颗粒呈现类似于单纳米颗粒的光学特性, $|E/E_0|_{\max}$ 不再发生明显变化。而对于温升场,当 $l < 10$ nm 时, ΔT_{\max} 减小;当 $l > 10$ nm 时,系统的最大温升 ΔT_{\max} 不断提高;当 $l > 60$ nm 时,温升分布类似于单颗粒,变得稳定。

参 考 文 献

- [1] Anderson R R, Parrish J A. Selective photothermolysis: precise microsurgery by selective absorption of pulsed radiation[J]. Science, 1983, 220 (4596): 524-527.
- [2] Li Z, Qian W N, Wei S M, et al. Application of photothermal conversion nanomaterials in tumor photothermal therapy[J]. Laser & Optoelectronics

- Progress, 2020, 57(17): 170005.
- 李治, 千维娜, 魏思敏, 等. 光热转换纳米材料在肿瘤光热治疗中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(17): 170005.
- [3] Takahata R, Yamazoe S, Koyasu K, et al. Surface plasmon resonance in gold ultrathin nanorods and nanowires [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(24): 8489-8491.
- [4] Xiayili Y K P, Paerhatijiang T E S, Wu P P, et al. Optimization of light absorption and scattering properties of gold nanospheroids [J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(4): 0429001.
- 夏伊丁·亚库普, 帕尔哈提江·吐尔孙, 武盼盼, 等. 金纳米旋转椭球的光吸收和散射特性优化[J]. 光学学报, 2020, 40(4): 0429001.
- [5] Zhang W C. Research on the photothermal properties of metal nanoparticles [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014.
- 张位春. 金属纳米颗粒光热性质研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- [6] Halas N. The optical properties of nanoshells [J]. Optics and Photonics News, 2002, 13(8): 26-30.
- [7] Averitt R D, Sarkar D, Halas N J, et al. Plasmon resonance shifts of Au-coated Au₂S nanoshells: insight into multicomponent nanoparticle growth [J]. Physical Review Letters, 1997, 78(22): 4217.
- [8] Jain P K, Lee K S, Sayed M A E, et al. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(14): 7238-7248.
- [9] Xu X B, Yi Z, Li X B, et al. Discrete dipole approximation simulation of the surface plasmon resonance of core/shell nanostructure and the study of resonance cavity effect [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(45): 24046-24053.
- [10] Khoury C G, Norton S J, Dinh T V, et al. Plasmonics of 3-D nanoshell dimers using multipole expansion and finite element method [J]. ACS Nano, 2009, 3(9): 2776-2788.
- [11] Li Q S, Zhang Z L. Bonding and anti-bonding modes of plasmon coupling effects in TiO₂-Ag core-shell dimers [J]. Scientific Reports, 2016, 6: 19433.
- [12] Hong X, Wang C C, Liu J T, et al. Photothermal properties of core-capped gold nanoparticles [J]. Acta Physica Sinica, 2018, 67(19): 195202.
- 洪昕, 王晨晨, 刘江涛, 等. 芯帽纳米颗粒的光热性质 [J]. 物理学报, 2018, 67(19): 195202.
- [13] Chen M J, He Y R, Hu Y W, et al. Local heating control of plasmonic nanoparticles for different incident lights and nanoparticles [J]. Plasmonics, 2019, 14(6): 1893-1902.
- [14] Zhao J, Pinchuk A O, McMahon J M, et al. Methods for describing the electromagnetic properties of silver and gold nanoparticles [J]. Accounts of Chemical Research, 2008, 41(12): 1710-1720.
- [15] Johnson P B, Christy R W. Optical constants of the noble metals [J]. Physical Review B, 1972, 6(12): 4370.
- [16] Chen X, Chen Y T, Yan M, et al. Nanosecond photothermal effects in plasmonic nanostructures [J]. ACS Nano, 2012, 6(3): 2550-2557.
- [17] Plech A, Kotaidis V, Grésillon S, et al. Laser-induced heating and melting of gold nanoparticles studied by time-resolved X-ray scattering [J]. Physical Review B, 2004, 70(19): 195423.
- [18] Yu F, Yao D F, Qian W P, et al. Reflectometry interference spectroscopy in detection of hepatitis B surface antigen [J]. Clinical Chemistry, 2000, 46(9): 1489-1490.
- [19] Westcott S L, Halas N J. Electron relaxation dynamics in semicontinuous metal films on nanoparticle surfaces [J]. Chemical Physics Letters, 2002, 356(3/4): 207-213.
- [20] Hao E C, Li S Y, Bailey R C, et al. Optical properties of metal nanoshells [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(4): 1224-1229.
- [21] Xin K, Shi X F, Zhang X, et al. Aggregation of gold nanoparticles based on photothermal effect and its application in surface-enhanced Raman scattering [J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(19): 1930001.
- 辛坤, 史晓凤, 张旭, 等. 基于光热效应实现金纳米粒子的聚集及其 SERS 应用 [J]. 光学学报, 2020, 40(19): 1930001.
- [22] Genov D A, Sarychev A K, Shalaev V M, et al. Resonant field enhancements from metal nanoparticle arrays [J]. Nano Letters, 2004, 4(1): 153-158.
- [23] Siahpoush V, Kandjani S A, Nikniazi A, et al. Effect of plasmonic coupling on photothermal behavior of random nanoparticles [J]. Optics Communications, 2018, 420: 52-58.

Finite Element Analysis of Photothermal Properties of SiO₂@Au Core-Shell Nanoparticle

Zhang Qianqian, Chen Bin*, Xing Linzhuang

State Key Laboratory of Multiphase Flow and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China

Abstract

Objective Port wine stain is a congenital skin disease mainly in the face and neck, which seriously affects the physical and mental health of patients. aiming to thermally damage the malformed capillaries through laser energy absorption by hemoglobin, pulse dye laser and alexandrite laser with wavelengths of 585/595 and 755 nm, respectively, are used to treat port wine stains clinically. However, there is competitive absorption of laser energy between epidermal melanin and dermal hemoglobin, which limits the increase of laser energy with a wavelength of 585/595 nm and the alexandrite laser with 755 nm for Asians. The core-shell Au nanoparticle (NP) can be used to enhance the laser energy absorption by blood due to its adjustable absorption peak to a specific wavelength by changing its structural parameters and distinctive photothermal absorption. In this work, the effects of the structural parameters (particle radius, the thickness of the gold shell, and interparticle distance) on the photothermal properties of a single particle and the dimer were studied theoretically under 585 nm and 755 nm wavelengths, which could provide theoretical guidance in the laser surgery of vascular dermatosis in a clinic.

Methods The core-shell Au NP is immersed in water for nanoscale heating. The simulation calculations of the electromagnetic field propagation and the heat transfer among different media are resolved by the finite element method (FEM). For the electromagnetic simulation, first, the basic properties of each domain, including the perfectly matched layer (PML) and scattering boundary condition, are strictly defined. Then, the properties of the electromagnetic waves in the domain are set, including the incident direction and intensity. The electric field vector solution of the core-shell NPs mediated by the plane wave is obtained by solving the Helmholtz equation of SiO₂@Au core-shell NP. Based on the solved electric field vector solution, we could analyze the influence of structural parameter changes on the local electric field distribution. The light energy absorbed by NPs was converted into heat energy by the Joule heating effect. For the heat transfer simulation, by solving the three-dimensional steady-state heat conduction equation with the heat source supplied by light energy absorption under the third thermal boundary condition, we could obtain the effect of structural parameter changes on the temperature-rise distribution. Before calculation, the solved domains are meshed.

Results and Discussions For the single NP, when the particle radius r is constant under $\lambda = 585$ nm, with an increase in the thickness of the Au shell s , the maximum electric field intensity $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|_{\max}$ and the temperature-rise ΔT_{\max} , which are mainly affected by the number of internal free electrons and the average-free path, increase first and then decrease (Fig. 3); When the thickness of Au shell s is constant under $\lambda = 585$ nm, as particle radius r increases, $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|_{\max}$ and ΔT_{\max} —which is mainly affected by the phase delay effect and the number of effective free electrons—have no obvious regular pattern. Meanwhile, for $\lambda = 585$ nm, when $r = 32.5$ nm, $s = 12$ nm, $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|_{\max}$ and ΔT_{\max} are 12.4 and 106.5 K, respectively. For $\lambda = 755$ nm, when $r = 35$ nm, $s = 5$ nm, $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|_{\max}$ and ΔT_{\max} are 1.93 and 1.32 times of the corresponding value of the $\lambda = 585$ nm case, respectively (Fig. 5). In addition, compared with the corresponding value of the $\lambda = 585$ nm case, when the thickness of the Au shell is thinner, the photothermal properties of the particle are better. The effects of interparticle distance $l = 0$ –100 nm on the electric field intensity $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|$ and temperature-rise field ΔT distribution of the dimer are studied when $\lambda = 585$ nm (setting each single particle as follows: $r = 32.5$ nm, $s = 12$ nm). When $l = 0$ nm, $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|_{\max}$ and ΔT_{\max} are in the central point, whereas for $l = 60$ nm, $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|_{\max}$ and ΔT_{\max} are in a single particle surface and interior, respectively (Figs. 6 and 7). Besides, l has different effects on $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|_{\max}$ and ΔT_{\max} of the dimer. When $l < 10$ nm, $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|_{\max}$ decreases sharply with the increase in l . When $l > 60$ nm, as the optical properties of the dimer are similar to that of single NPs, $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|_{\max}$ stops changing. For the temperature-rise field, when $l < 10$ nm, owing to the decrease of the thermal coupling effect and the local electric field intensity $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|_{\max}$ with the increase in l , the absorption thermal power density Q_r and ΔT_{\max} decrease rapidly. When $l > 10$ nm, although $|\mathbf{E}/\mathbf{E}_0|_{\max}$ decreases, the isobaric

coupling effect of a single particle increases gradually, so ΔT_{\max} increases continuously. When $l > 60$ nm, the temperature-rise distribution is similar to that of a single particle and becomes stable (Fig. 8).

Conclusions For a single core-shell Au NP, when the particle radius r is fixed under $\lambda = 585$ nm, as the thickness of the gold shell increases, $|E/E_0|_{\max}$ and ΔT_{\max} increase first and then decrease. In addition, for $\lambda = 585$ nm, when $r = 32.5$ nm and $s = 12$ nm, $|E/E_0|_{\max}$ and ΔT_{\max} are 12.4 and 106.5 K, respectively. For $\lambda = 755$ nm, when $r = 35$ nm and $s = 5$ nm, $|E/E_0|_{\max}$ and ΔT_{\max} are 1.93 and 1.32 times of the corresponding value of the $\lambda = 585$ nm case, respectively. Besides, compared to the corresponding value of the $\lambda = 585$ nm case, when the shell thickness is thinner, the photothermal properties of the particle are better. While for the dimer, l has different effects on $|E/E_0|_{\max}$ and ΔT_{\max} ; when $l < 10$ nm, $|E/E_0|_{\max}$ and ΔT_{\max} decrease, while for $l > 10$ nm, although $|E/E_0|_{\max}$ decreases, ΔT_{\max} increases continuously and finally becomes stable.

Key words medical optics; core-shell nanoparticle; finite element method; optical properties; heat transfer properties; port wine stain; laser surgery

OCIS codes 160.4236; 170.1610; 170.1870; 350.4990