

Особенности поглощения света сферическими микрокапсулами с металлическими нановключениями

Ю.Э. Гейнц, А.А. Землянов, Е.К. Панина*

*Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева РАН
634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1*

Поступила в редакцию 31.01.2020 г.

Представлены исследования поглощающей способности полый сферической микрокапсулы, в оболочку которой добавлены сильно поглощающие золотые наночастицы сферической и цилиндрической пространственных форм. С помощью численного моделирования получены спектры поглощения легированной наночастицами микрокапсулы в видимой и ближней ИК-областях спектра. Установлено, что эффективность поглощения света капсулой зависит от морфологии нановключений. В частности, происходит заметное усиление поглощения капсулы в областях резонансного возбуждения поверхностных плазмонных мод наночастиц. Дисперсия поглощения уменьшается с увеличением объемного содержания наночастиц в микрокапсуле, а также при смешивании нановключений различных форм (сферы + стержни). В этом случае становится возможно получить близкий к равномерному спектр поглощения капсулы в рассматриваемом диапазоне длин волн.

Ключевые слова: микрокапсула, наночастица, поглощение света, плазмонный резонанс, эффективная среда; microcapsule, nanoparticle, light absorption, plasmon resonance, effective medium.

Введение

Полимерные полые микро- и наночастицы — микрокапсулы — в последние десятилетия активно изучаются в различных областях науки и технологии: от наномедицины, фармацевтики и нанокосметологии до нанофотоники, нанохимии и биотехнологии [1–6]. Типичный и наиболее востребованный к настоящему времени пример использования микрокапсул — это так называемая система доставки лекарств, позволяющая максимизировать терапевтическую эффективность при минимизации побочных эффектов путем сверхточного контроля за пространственно-временным поведением нанодоз лекарств внутри тела пациента. Контролируемое высвобождение терапевтических молекул из микрокапсул в нужном месте в нужное время приобретает все большее значение для передовых методик лечения, включая генную терапию, терапию антителами и вакцинотерапию [7].

Технология изготовления микрокапсул является самостоятельной инженерной задачей и к настоящему времени может быть реализована различными способами: от полимеризации мономеров на эмульгированных микроядрах до полиионной послойной сборки на твердофазных шаблонах [8]. Внутри такой микрокапсулы может быть помещен необходимый «груз» (карго) в виде отдельных молекул или иного активного содержимого. Затем микрокапсула

как контейнер может доставить этот груз в необходимое место и быть активирована или вскрыта путем внешнего воздействия.

Современные тенденции развития технологии микрокапсулирования активных веществ смещаются в сторону создания многофункциональных каргоносителей, которые были бы восприимчивыми к различным физическим и химическим внешним воздействиям для контролируемого высвобождения содержимого. Обычно для обеспечения многофункциональности такие капсулы изготавливаются в форме квазисферических частиц с многослойной оболочкой, которая может быть составлена из нескольких разнородных органических/неорганических слоев, «откликающихся» на различные внешние факторы [9].

Наиболее распространенным способом придания микрокапсуле оптической активности в желаемом спектральном диапазоне является добавление в ее оболочку восприимчивых к излучению дисперсных включений нанометровых размеров, как правило, металлов или их солей [8, 10]. Распределенные по объему оболочки металлические наночастицы преобразуют поглощенный свет в тепло, которое выделяется в поликомпозиционный материал матрицы микрокапсулы, приводя к неоднородному распределению ее температуры [11]. Это, в свою очередь, может запустить или изменить скорость протекания физико-химических реакций в оболочке капсулы и привести к ее разрушению и высвобождению полезного груза. Можно отметить исследования по фотокаталитическому разрушению капсул, содержащих нанопорошок диоксида титана (TiO_2) [12, 13], под действием УФ-излучения (300–400 нм). Такие капсулы

* Юрий Эльмарович Гейнц (ygeints@iao.ru); Александр Анатольевич Землянов (zaa@iao.ru); Екатерина Константиновна Панина (pek@iao.ru).

являются биосовместимыми, недорогими в производстве и создаются, например, посредством «золь–гель» синтеза поликристаллического оксида титана в комбинации с оксидами кремния (SiO_2), а также растворами полисахаридов и полипептидов. Это позволяет сконструировать многослойный сферический транспортный контейнер с улучшенными прочностными свойствами, пониженной проницаемостью стенок, восприимчивостью к ультразвуку и ультрафиолету одновременно (механическое разрушение).

В видимой и ближней ИК-областях спектра, как правило, используется методика фототермической активации микроконтейнеров путем добавления в капсулу сильно поглощающих лазерное излучение наночастиц благородных металлов (золото, серебро) [14, 15], жидких лазерных красителей [16] или же оксидов металлов [13]. В частности, недавно была предложена технология создания бифункционального микроконтейнера с полисахаридной оболочкой, содержащей включения наночастиц оксида железа (Fe_3O_4) и графена, что обеспечивает восприимчивость микрокапсулы как к переменному магнитному полю в диапазоне микроволновых частот (магнито-термический эффект), так и к оптическому излучению [17].

Известно, что оптические свойства металлов при их диспергировании до нанометровых масштабов кардинально изменяются, приобретая выраженное резонансное поведение на определенных частотах падающего света. Это связано с возбуждением локализованных плазмонных резонансов (ЛПР) металлических наночастиц, когда проявляется коллективное поведение свободных электронов в металле, приводящее к согласованным колебаниям всего электронного облака под действием переменного электрического поля оптической волны [18]. Так, для сферических наночастиц золота (радиус $a = 10\text{--}40$ нм) в воздухе резонансная длина волны самого низкочастотного (дипольного) плазмонного колебания, называемого модой Фрелиха (Frohlich mode) [19, 20], составляет ~ 520 нм, а для наночастицы серебра — 412 нм. В случае относительно крупных металлических сфер, для которых параметр Ми $x_a = 2\pi a/\lambda$ становится порядка единицы, помимо моды Фрелиха достаточно эффективно проявляются и плазмонные моды более высокого порядка — квадрупольные, октопольные, имеющие большую резонансную частоту.

Возбуждение ЛПР в наночастице приводит к появлению пиков поглощения и рассеяния на частотах плазмонных резонансов в сравнении со спектром ослабления объемного образца металла. Кроме того, важной особенностью формирования оптического поля плазмонов является его повышенная интенсивность вблизи наночастицы, которая может на несколько порядков величины превышать интенсивность падающей световой волны.

На частоту и амплитуду колебания плазмонного резонанса влияет не только тип металла, но и ряд других факторов, таких как оптические свойства окружающей наночастицу среды, степень агрегации частиц, а также их пространственная форма. Извест-

но, что спектр плазмонного поглощения, например, металлических наностержней [21] разбивается на два поддиапазона, смещенных в красную и синюю области относительно ЛПР частиц шаровой формы. Двухслойные наносферы с непроводящим ядром (окисел кремния) также демонстрируют красное смещение ЛПР, возрастающее при уменьшении толщины металлической оболочки [22].

Агрегация наночастиц, приводящая к их объединению в одномерные и многомерные кластеры, также имеет немаловажное значение при расчете оптических свойств металлических коллоидов. Установлено [23], что сечение поглощения кластера наносфер может увеличиться или уменьшиться в зависимости от силы связи электрических полей соседних частиц и величины их взаимного экранирующего эффекта, что определяется размером самого агрегата и составляющих его наночастиц. Очевидно, что если форма частиц отличается от сферы, то возникнет еще и ориентационная анизотропия кластерного поглощения.

В настоящей работе рассматривается задача о поглощении лазерного излучения микронной капсулой, в оболочку которой внедрены наночастицы золота. С помощью численных расчетов уравнений Максвелла по методике вычислительной электродинамики мы показываем, что вполне вероятно ситуация, когда первоначально оптически прозрачная микрокапсула после модификации (легирования) ее оболочки золотыми наночастицами различных пространственных форм приобретает оптическое поглощение уже с иной дисперсионной характеристикой, чем у изолированных частиц. В частности, наблюдается уширение линии дипольного ЛПР, а в случае с металлическими наностержнями происходит подавление продольной моды плазмонного резонанса. Эти отличия становятся более выраженными при увеличении объемной доли легирующих включений.

Методика моделирования поглощения света легированной микрокапсулой

Для моделирования электродинамической задачи рассеяния и поглощения оптического излучения в многослойной сферической частице, содержащей нановключения, мы использовали метод конечных разностей во временной области (Finite-Difference Time-Domain, FDTD), основанный на прямом численном интегрировании системы уравнений Максвелла для компонент электромагнитного поля оптической волны. Конкретная реализация FDTD-схем была предоставлена программным пакетом Lumerical FDTD Solutions. Использовалась 3D-геометрия расчетной области, на границах которой ставились условия идеального согласования полей (PML). Точность численного решения уравнений контролировалась путем применения адаптивной расчетной сетки, узлы которой сгущались в областях резких градиентов диэлектрической проницаемости среды (границы наночастиц). Общее число «ячеек Yee»

составляло несколько миллионов при шаге пространственной схемы не более 4 нм и временном шаге порядка 0,01 фс.

Модельная микрокапсула (рис. 1) представляла собой шар с внешним радиусом $R_c = 500$ нм, состоящий из водного ядра, имитирующего карго, и поликомпозитной (PE-SiO₂) оболочки толщиной $h = 50$ нм с внедренным поглощающим излучение нанодисперсным компонентом в форме золотых сфер или цилиндрических стержней. Оптический показатель преломления ядра и оболочки в расчетах был фиксированным и составлял $n_c = 1,33$ и $n_1 = 1,45$ соответственно. Варьировались длина волны излучения (λ) и параметры металлической примеси, а именно общее число частиц (N), их размеры (a, L) и форма. Окружающая микрокапсулу среда считалась водой с показателем преломления $n_0 = n_1$.

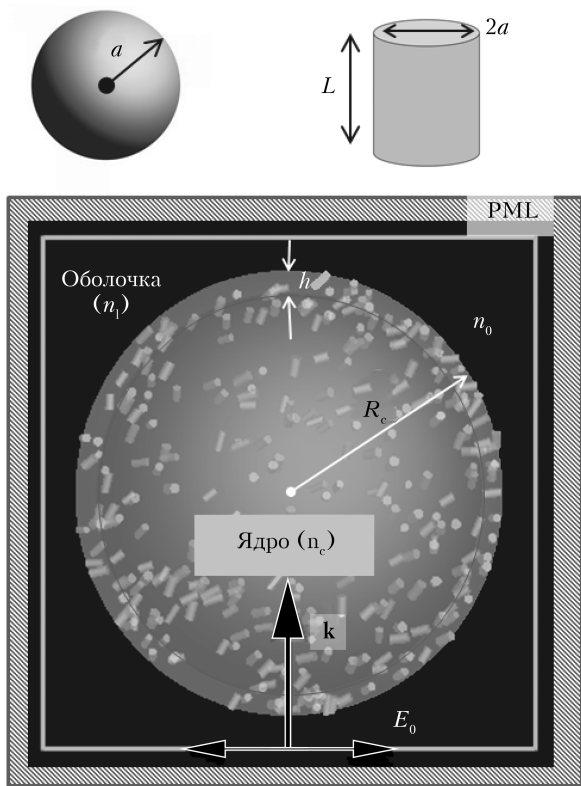


Рис. 1. 2D-структура микрокапсулы, легированной сферическими и цилиндрическими наночастицами; \mathbf{k} – волновой вектор поля

Подчеркнем, что наночастицами заполнялась только оболочка микрокапсулы, в то время как ее ядро оставалось непоглощающим. Процедура заполнения заключалась в программной генерации ансамбля из N частиц соответствующей формы, случайно распределенных внутри сферического слоя с центрами $R_c - h \leq r \leq R_c$ и имеющих случайный нормально распределенный набор геометрических параметров (a, L) со стандартным отклонением $\sigma = 0,2f$, где f – любой из размерных параметров частицы. При размещении наночастиц выполнялось условие их независимости друг от друга, т.е. от-

дельные частицы не перекрывались в пространстве. Было рассмотрено четыре типа примесных наночастиц: сферы со средними радиусами $a = 14$ и 20 нм, а также цилиндрические стержни с параметрами $(a \times L) = 10 \times 40$ и 10×60 нм². В случае золотых наностержней дополнительно (по случайному закону) изменялась пространственная ориентация главной оси цилиндра.

На нижней границе области моделирования задавалась плоская линейно-поляризованная волна с единичной амплитудой электрического поля E_0 и волновым вектором \mathbf{k} , направленным вдоль вертикальной оси (показано стрелками на рис. 1). По результатам расчетов распределения электромагнитного поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ вычислялся фактор эффективности поглощения микрокапсулой $Q_{\text{abs}} = P_{\text{abs}} / \pi R_c^2 I_0$, где полная поглощенная мощность излучения P_{abs} рассчитывалась посредством интегрирования усредненного по времени оптического поля по объему микрокапсулы V_c :

$$P_{\text{abs}} = \frac{\pi c \epsilon_0}{\lambda} \int_{V_c} d\mathbf{r} \epsilon''(\mathbf{r}) |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2, \quad (1)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ'' – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости поглощающих зон частицы, c – скорость света в вакууме; $I_0 = (cn_0\epsilon_0/2)E_0^2$ – интенсивность падающей волны. Как видно, на величину Q_{abs} влияет не только неоднородность распределения оптического поля в объеме микрокапсулы, но и конфигурация поглощающих наночастиц (через параметр ϵ'').

В качестве материала наночастиц использовалось золото, оптические параметры которого взяты из [24] и для справки приведены на рис. 2, а. Заметим, что здесь подразумевается использование фазового вектора (phasor) полей в виде положительной экспоненты $E(z) \propto \exp\{ik(n+ik)z\}$, приводящее для поглощающей среды к положительным значениям показателя поглощения κ .

Масштабирование сплошного массива металла до частицы нанометрового размера кардинально изменяет ее оптическую активность за счет, прежде всего, возбуждения коллективных колебаний электронов. В спектрах поглощения изолированных наночастиц (см. рис. 2, б) появляются максимумы, соответствующие различным плазмонным модам. Золотые наносферы в рассматриваемом спектральном диапазоне имеют только один максимум поглощения на длине волны дипольного ЛПР ($\lambda \approx 520$ нм), когда выполняется спектральное условие моды Фрелиха [19]: $n(\lambda)^2 - \kappa(\lambda)^2 = -2n_0(\lambda)^2$.

Отметим, что адекватность полученных результатов численного моделирования реальной физической картине поглощения света малыми частицами подтверждается сравнением с известным аналитическим решением классической «задачи Ми» о рассеянии оптического излучения нанометровой золотой сферой. Результат этого сравнения приведен

на рис. 2, б в форме зависимости $Q_{\text{abs}}(\lambda)$ для сферической частицы радиусом $a = 14$ нм. Видно, что в целом использованная численная схема FDTD-расчетов достаточно хорошо работает и в случае сильно поглощающих металлических наночастиц.

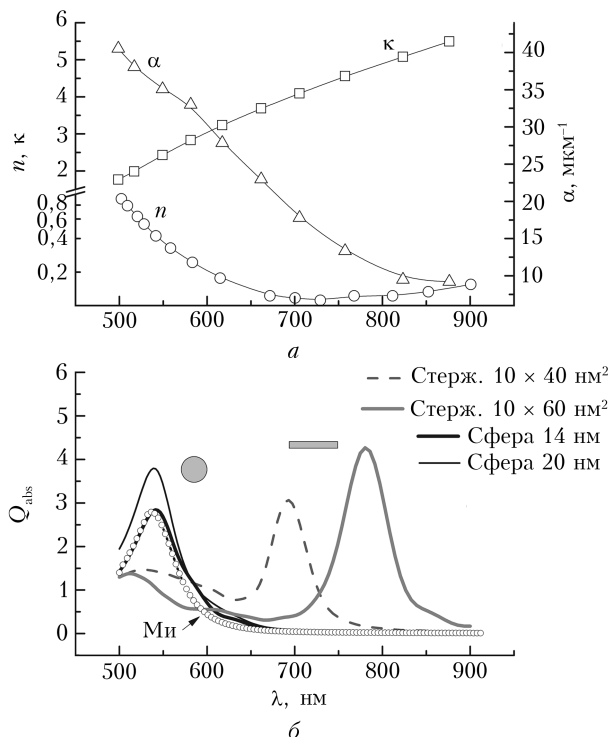


Рис. 2. Дисперсионные характеристики показателя преломления n , поглощения k и коэффициента объемного поглощения $\alpha = 4\pi k/\lambda$ массива золота (а); фактор эффективности поглощения Q_{abs} золотых наносфер и наностержней различного размера (б)

Частицы цилиндрической формы поддерживают два типа ЛПР, возбуждающихся при направлении вектора поляризации электрического поля вдоль одного из диаметров стержня. Наиболее коротковолновая мода соответствует поляризации волны поперек стержня, и ее резонансная длина волны практически постоянна для выбранных частиц ($\lambda \approx 510$ нм). В то же время частотное положение второй продольной моды зависит от длины стержня и достаточно сильно варьируется с его изменением, от $\lambda \approx 700$ нм для $L = 40$ нм до $\lambda \approx 785$ нм для $L = 60$ нм.

Очевидно, что в реальном случае при легировании микрокапсулы цилиндрическими наночастицами их пространственная ориентация относительно поляризации падающего оптического излучения может оказаться произвольной, что приведет в общем случае к равновероятному возбуждению обоих плазмонных резонансов в ансамбле цилиндрических наностержней. Поэтому для практических расчетов важно иметь спектр поглощения изолированного наноцилиндра, усредненный по возможным ориентациям направления поляризации световой волны. Подобные спектры приведены на рис. 2, б для обоих

рассматриваемых типов частиц и демонстрируют два пика поглощения с центрами в видимой и ИК-областях спектра, соответствующих двум плазмонным модам. Заметим, что ЛПР для продольной поляризации волны в несколько раз более интенсивен, чем мода при поперечной поляризации поля.

Обсуждение результатов моделирования

Обратимся к результатам численного моделирования. На рис. 3, а, в приведены спектральные профили фактора эффективности поглощения Q_{abs} микрокапсул, легированных сферическими и цилиндрическими наночастицами. Объемная доля поглощающей примеси внутри оболочки $\delta = V_d/V_{\text{sh}}$ могла варьироваться и задавать широкий диапазон эффективного поглощения от практически прозрачной капсулы с общим числом нановключений порядка $N \approx 250$ до плотно упакованной сборки наночастиц с $N \approx 2200$ ($\delta = 18\%$) и высоким поглощением. Здесь

$V_d = \sum_{j=1}^N V_j$ – суммарный объем всех наночастиц;

$V_{\text{sh}} = \xi^{-3} V_c [1 + 3\xi(1 - \xi)]$ – объем оболочки капсулы;

$\xi = h/R_c$.

Видно, что с увеличением доли наночастиц эффективность поглощения излучения микрокапсулой ожидаемо возрастает во всем спектральном диапазоне. Кроме того, подобно изолированным частицам (рис. 2, б), в спектрах поглощения микрокапсул с наночастицами также проявляются плазмонные резонансы. Так, микрокапсула со сферическими включениями демонстрирует выраженную селективность поглощения вблизи длины волны дипольного ЛПР с небольшим красным смещением максимума поглощения от $\lambda = 537$ нм при $\delta = 2\%$ до $\lambda = 566$ нм при $\delta = 18\%$. Подобная закономерность в поглощении излучения ранее была отмечена в [25] для кластера нанометровых золотых сфер (spherules) и связана с усилением взаимодействия оптических полей наночастицы.

Капсула с добавлением наностержней также дает резонансную зависимость фактора эффективности поглощения. В этом случае отчетливо виден резонанс продольной плазмонной моды цилиндрической наночастицы $\lambda = 676$ нм ($\delta = 2\%$), в то время как возбуждение поперечной моды оказывается подавленным, особенно при больших δ . Как и для сферических нановключений, заметно спектральное смещение моды ЛПР относительно изолированной частицы, но только оно направлено в синюю область и составляет 24 нм для максимального заполнения оболочки капсулы.

Такое поведение фактора Q_{abs} может быть связано с ориентационной дисперсией поглощения металлических цилиндров, произвольно распределенных внутри капсулы. При этом в зависимости от направления поляризации оптической волны, освещающей цилиндр, происходит преимущественное воз-

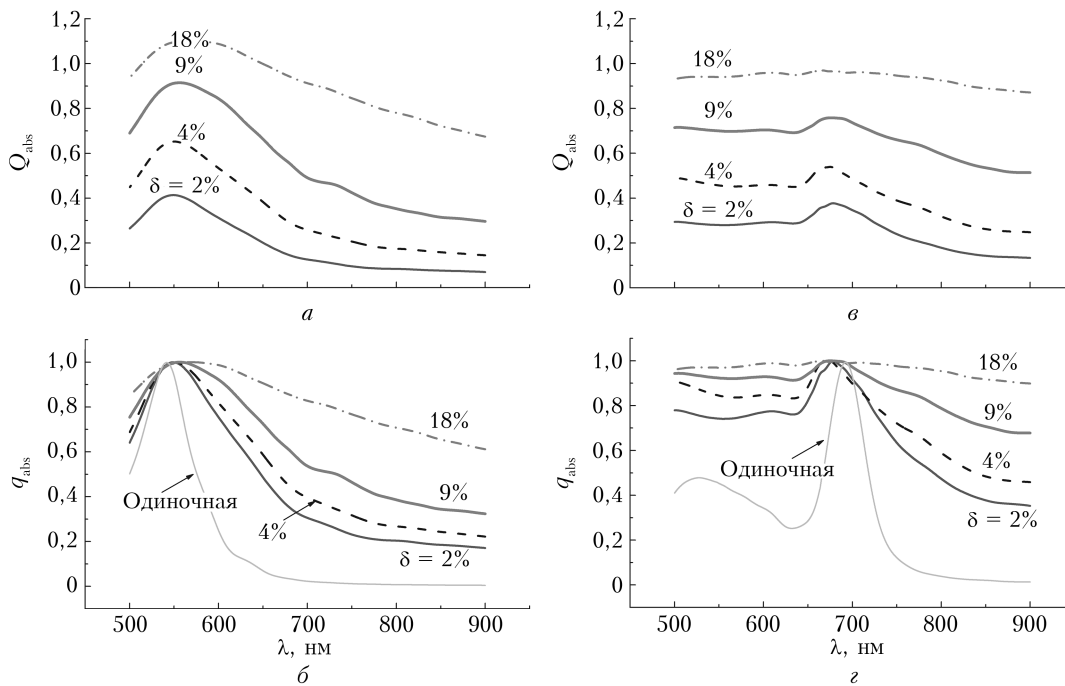


Рис. 3. Эффективность поглощения Q_{abs} (а, в) и нормированная эффективность поглощения q_{abs} (б, г) микрокапсулы с примесью наносфер радиусом 14 нм (а, б) и наностержней с $L = 40$ нм (в, г). Штрихпунктирные кривые построены для одиночных наночастиц

буждение одной из плазмонных мод в видимой или ИК-области спектра. Суперпозиция вкладов двух каналов поглощения на ЛПР, имеющих различную интенсивность, приводит к эффекту, аналогичному генерации резонанса Фано в асимметричной метаструктуре [26], когда формируется искаженный лоренцевский спектральный контур поглощения со смещенным в коротковолновую область максимумом.

При увеличении фактора заполнения δ происходит уширение контура поглощения ЛПР и снижение его относительной амплитуды. Наиболее отчетливо это видно, если нормировать все кривые для фактора эффективности поглощения Q_{abs} на его максимум Q_{abs}^{max} , реализующийся при значении доли поглощающей фракции $\delta = 18\%$. Параметр $q_{abs} = Q_{abs}/Q_{abs}^{max}$ при изменении длины волны излучения построен на рис. 3, б, г.

Одной из причин спектрального уширения кривой поглощения капсулы является неодинаковость размерных параметров наночастиц [27], что искусственно заложено при их программной генерации. Кроме того, с ростом δ усиливается взаимовлияние полей соседних наночастиц при их случайной кластеризации в «макромолекулы», что также может привести к существенному подъему или падению суммарного поглощения на определенных частотах излучения [26, 28]. Наконец, при плотном заполнении оболочки капсулы поглощающими частицами возможен эффект частичного экранирования верхней половины капсулы ее нижней частью (по ходу падения излучения). Поскольку этот эффект будет максимальным на частотах ЛПР, освещенная часть капсулы сработает как спектральный фильтр для ее

теневого половины, что снизит резонансный вклад в спектральный контур поглощения.

Изменение размеров наночастиц даже в рамках одной пространственной формы (сферы, цилиндры) также сказывается на спектральной зависимости поглощения микрокапсулы. На рис. 4 сведены вместе дисперсионные характеристики фактора эффективности Q_{abs} для всех используемых типов примесных частиц. Как видно, изменение размера наносфер от 14 до 20 нм практически не сказывается на поглощении капсулы в зоне ЛПР, но становится заметным в длинноволновом диапазоне, особенно при высокой концентрации наночастиц. Здесь ярко проявляется эффект экранирования полей: более крупные золотые сферы сильнее возмущают оптическое поле внутри оболочки капсулы, что приводит к повышению рассеяния света и его уходу из микрокапсулы. В результате излучение попросту не доходит до теневой части микрочастицы, что снижает эффективность ее поглощения.

Что касается цилиндрических наночастиц, то из-за их вытянутой формы эффекта взаимного экранирования оптических полей не наблюдается. В полном соответствии с дисперсией поглощения изолированных цилиндров (см. рис. 2, б) в легированной наностержнями микрочастице также проявляются плазмонные резонансы на соответствующих длинах волн, причем в основном «выживает» только продольная мода ЛПР. При большой концентрации наностержней ($\delta = 18\%$) спектральная зависимость поглощения капсулы становится слабой в рассматриваемом диапазоне длин волн; при этом вариация фактора Q_{abs} не превышает 10%.

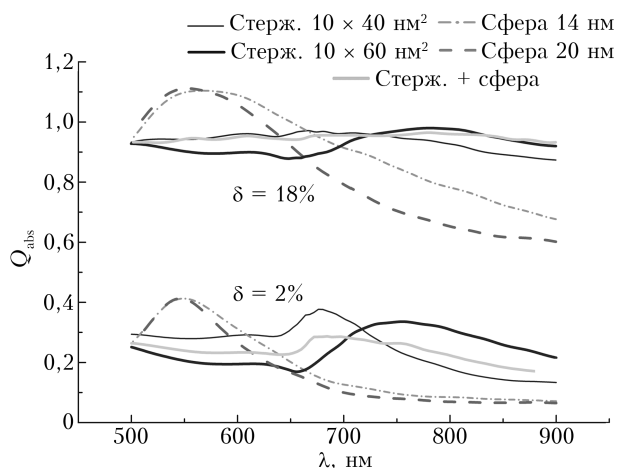


Рис. 4. Зависимость поглощения микрокапсулы от формы наночастиц

Различные дисперсионные характеристики поглощения, которые получает капсула при легировании ее частицами сферической или цилиндрической формы, позволяют сконструировать сферический микроконтейнер с близким к нейтральному спектральному поглощению оболочки. Действительно, как следует из рис. 4 (светло-серые кривые), при использовании специфической легирующей смеси из наносфер (20%, $a = 14$ нм) и разновеликих наностержней (80%) возможно существенно снизить спектральные вариации поглощения микрокапсулы.

Заключение

Из проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Во-первых, поглощающей способностью изначально прозрачной сферической микрокапсулы можно эффективно управлять путем добавления необходимого количества сильно поглощающих нанометровых частиц (золото). При этом при достаточно невысокой доле нановключений в оболочке капсулы (~18%) возможно довести ее сечение поглощения до уровня абсолютно поглощающего шара ($Q_{abs} \approx 1$).

Во-вторых, спектральная характеристика поглощения капсулы оказывается достаточно неоднородной в рассмотренном диапазоне длин волн падающего излучения (от 500 до 900 нм) и зависящей от пространственной формы нановключений. В некоторых спектральных областях наблюдается усиление поглощения капсулы за счет резонансного возбуждения поверхностных плазмонных мод наночастиц (от 540 до 570 нм для сфер, от 670 до 770 нм для стержней с различным форм-фактором). В длинноволновом крыле спектра эффективность поглощения излучения легированной наночастицами капсулы, как правило, снижается вследствие уменьшения размерного параметра Ми и падения коэффициента поглощения массивного (bulk) золота (см. рис. 2, а).

В-третьих, спектральная неоднородность поглощения уменьшается с увеличением объемного содержания наночастиц в микрокапсуле. Путем смеси-

вания наночастиц различной формы (сферы, стержни) возможно получить квазинейтральный спектр поглощения капсулы в рассматриваемом диапазоне длин волн.

Работа выполнена в рамках проекта, финансируемого Минобрнауки России, а также частично за счет гранта РФФИ (проект № 19-47-700001 p_a).

1. Langer R., Tirrell D.A. Designing materials for biology and medicine // *Nature*. 2004. V. 428. P. 487–492.
2. Miyazawa K., Yajima I., Kaneda I., Yanaki T. Preparation of a new soft capsule for cosmetic // *J. Cosmet. Sci.* 2000. V. 51. P. 239–252.
3. Pavlov A.M., Gabriel S.A., Sukhorukov G.B., Gould D.J. Improved and targeted delivery of bioactive molecules to cells with magnetic layer-by-layer assembled microcapsules // *Nanoscale*. 2015. V. 7. P. 9686–9693.
4. Rosenberg M., Lee S.-J. Water-insoluble, Weyl protein-based microspheres prepared by an all-aqueous process // *J. Food Sci.* 2004. V. 69. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2004.tb17867.x.
5. Galanzha E.I., Weingold R., Nedosekin D.A., Sari-mollaoglu M., Kuchyanov A.S., Parkhomenko R.G., Plekhanov A.I., Stockman M.I., Zharov V.P. Spaser as novel versatile biomedical tool // *Nat. Commun.* 2017. DOI: 10.1038/neomms15528.
6. Wang W., Duan W., Ahmed S., Mallouk T.E., Sen A. Small power: Autonomous nano- and micromotors propelled by self-generated gradients // *Nano Today*. 2013. V. 8. P. 531–554.
7. Ungaro F., d'Angelo I., Miro A., La Rotonda M.I., Quaglia F. Engineered PLGA nano- and micro-carriers for pulmonary delivery: Challenges and promises // *J. Pharm. Pharmacol.* 2012. V. 64, N 9. P. 1217–1235.
8. Timin A.S., Gao H., Voronin D.V., Gorin D.A., Sukhorukov G.B. Inorganic/organic multilayer capsule composition for improved functionality and external triggering // *Adv. Mater. Interfaces*. 2017. V. 4, N 1. DOI: 10.1002/admi.201600338 (2016).
9. Esser-Kahn A.P., Odom S.A., Sottos N.R., White S.R., Moore J.S. Triggered release from polymer capsules // *Macromolecules*. 2011. V. 44. P. 5539–5553.
10. Timin A.S., Gould D.J., Sukhorukov G.B. Multi-layer microcapsules: Fresh insights and new applications // *Expert Opin. Drug Delivery*. 2017. V. 14, N 5. P. 583–587. DOI: 10.1080/17425247.2017.1285279
11. Geints Yu.E., Zemlyanov A.A. Optimal conditions for laser-induced heating of a double-shell spherical nanoparticle // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 121. P. 123111. DOI: 10.1063/1.4979095
12. Yi Q., Sukhorukov G.B. UV-induced disruption of microcapsules with azobenzene groups // *Soft Matt.* 2014. V. 10, N 9. P. 1384–1391.
13. Gao H., Wen D., Tarakina N.V., Liang J., Bushby A.J., Sukhorukov G.B. Bifunctional ultraviolet/ultrasound responsive composite TiO₂/polyelectrolyte microcapsules // *Nanoscale*. 2016. V. 8. P. 5170–5180. DOI: 10.1039/c5nr06666b.
14. Skirtach A.G., Javier A.M., Kreft O., Köhler K., Alberola A.P., Möhwald H., Parak W.J., Sukhorukov G.B. Laser-induced release of encapsulated materials inside living cells // *Angew. Chem.* 2006. V. 45, N 28. P. 4612–4617.
15. Anandhakumar S., Vijayalakshmi S.P., Jagadeesh G., Raichur A.M. Silver nanoparticle synthesis: novel route for laser triggering of polyelectrolyte capsules // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2011. V. 3, N 9. P. 3419–24. DOI: 10.1021/am200651t.

16. Skirtach A.G., Antipov A.A., Shchukin D.G., Sukhorukov G.B. Remote activation of capsules containing Ag nanoparticles and IR dye by laser light // *Langmuir*. 2004. V. 20, N 17. P. 6988–6992.
17. Deng L., Li Q., Al-Rehili S., Haneen O., Almalik A., Alshamsan A., Zhang J., Khashab N.M. Hybrid iron oxide–graphene oxide–polysaccharides microcapsule: a micro-matryoshka for on-demand drug release and antitumor therapy in vivo // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. V. 8, N 11. P. 6859–6868.
18. Kassing R., Petkov P., Kulisch W., Popov C. *Functional Properties of Nanostructured Materials*. Springer, 2006. P. 75–110.
19. Kreibig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters*. Berlin: Springer, 1995. 535 p.
20. Katawa S. *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*. Berlin, New York: Springer, 2001. 214 p.
21. Link S., El-Sayed M.A. Shape and size dependence of radioactive, non-radioactive and photothermal properties of gold nanocrystals // *Int. Rev. Phys. Chem.* 2000. V. 19, N 3. P. 409–453.
22. Hu M., Chen J., Li Z.-Y., Au L., Hartland G.V., Li X., Marquez M., Xia Y. Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications // *Chem. Soc. Rev.* 2006. V. 35. P. 1084–1094.
23. Liu F., Smallwood G.J. Effect of aggregation on the absorption cross-section of fractal soot aggregates and its impact on LII modelling // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*. 2010. V. 111, N 2. P. 302–308.
24. Johnson P.B., Christy R.W. Optical constants of the noble metals // *Phys. Rev. B*. 1972. V. 6. P. 4370–4379.
25. Xie B., Ma L., Zhao J., Liu L. Dependent absorption property of nanoparticle clusters: an investigation of the competing effects in the near field // *Opt. Express*. 2019. V. 27. P. A280–A291.
26. Le K.Q., Alu A. Fano-induced solar absorption enhancement in thin organic photovoltaic cells // *Appl. Phys. Lett.* 2014. V. 105. P. 141118.
27. Zadeh S.H., Rashidi-Huyeh M., Palpant B. Enhancement of the thermo-optical response of silver nanoparticles due to surface plasmon resonance // *J. Appl. Phys.* 2017. V. 122. P. 163108.
28. Malynych S., Chumanov G. Light-induced coherent interactions between silver nanoparticles in twodimensional arrays // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125, N 10. P. 2896–2898.

Yu.E. Geints, A.A. Zemlyanov, E.K. Panina. **Features of light absorption by spherical microcapsules with metal nanoinclusions.**

The light absorption efficiency of a hollow spherical microparticle (microcapsule) doped with strongly absorbing gold nanoparticles of spherical and cylindrical spatial shapes is studied. By means of the FDTD numerical simulations, the absorption spectra of a doped microcapsule in the visible and near-IR spectral regions (from 0.5 to 0.9 μm) are calculated. It is found that the absorption efficiency of the capsule depends on the nanoinclusions morphology. In particular, there is a noticeable increase in capsule absorption in the regions of resonant excitation of surface plasmon modes of nanoparticles. The dispersion of absorption decreases with an increase in the volume content of nanoparticles in the microcapsule, as well as with the mixing of nanoinclusions of various shapes (spheres + rods). In this case, it becomes possible to obtain a capsule absorption spectrum close to uniform in the wavelength range under study.