

УДК 53.06

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ПОКРЫТЫХ СТАБИЛИЗИРУЮЩИМ АГЕНТОМ

Борисюк А.А., Бондаренко А.В.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
Минск, Республика Беларусь, a.borisuk@bsuir.by

Аннотация: Проведено моделирование сферических наночастиц серебра диаметром 31 нм с оболочкой, соответствующей оптико-электрическим параметрам янтарной кислоты, в среде фосфатно-солевого буфера. Установлено, что такие наночастицы способны усиливать электрическое поле вблизи поверхности до 37 раз. Коэффициент усиления напряженности электрического поля сильно зависит от расстояния между наночастицами и уменьшается в 10 раз при изменении расстояния от 1 до 30 нм. Показано, что увеличение толщины оболочки из сукцинат-ионов янтарной кислоты приводит к смещению резонансной длины волны наночастиц серебра в более длинноволновую область.

Ключевые слова: наночастицы серебра, стабилизирующий агент, распределение электрического поля, плазмонный резонанс, электропорация клеток.

I. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что наночастицы являются довольно хорошо изученным объектом нанотехнологий, до сих пор существуют некоторые сложности в измерении отдельных параметров таких структур. В первую очередь это связано с их размерами, т. к. для получения наиболее достоверных данных требуется выделить отдельный объект для проведения измерений, что становится весьма сложной задачей [1]. Еще одним лимитирующим фактором является высокая чувствительность наночастиц к изменениям окружающей среды и влиянию внешних воздействий (температура, давление, свет и др.) [2], что также осложняет получение объективных данных. Однако наиболее значимым фактором, влияющим на измерения, особенно когда речь идет о плазмонных наночастицах, является невозможность прецизионного контроля их формы и размеров. Это критично сказывается на свойствах наночастиц [2–4].

Указанные ограничения не снижают высокую потребность в установлении различных свойств наночастиц, в частности наночастиц благородных металлов (серебро, золото, платина и др.), для которых характерно проявление эффекта локального поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) при воздействии внешнего электромагнитного излучения оптического диапазона. Эффект плазмонного резонанса заключается в резонансных осцилляциях электронного газа в металле. При этом стоит отметить, что для сферических наночастиц данный эффект приобретает локальный характер, т. к. в результате осцилляций формируется диполь, что приводит к возникновению электрического поля высокой интенсивности у поверхности наноструктуры. Наряду с этим происходит усиленное поглощение излучения, что приводит к нагреву наночастиц. Эффект ЛППР нашел широкое применение в оптической спектроскопии, включая спектроскопию поверхностно-усиленного рамановского рассеяния (SERS – от англ. surface-enhanced Raman scattering) и поверхностно-усиленной флуоресценции (SEF – от англ. surface-enhanced fluorescence), фотокатализе, таргетной терапии в онкологии, создании антибактериальных покрытий, солнечной энергетике и др. [5].

Целью настоящей работы был теоретический анализ электродинамических свойств наночастиц серебра, синтезированных коллоидным методом в присутствии стабилизирующего агента [6], для оценки возможности их применения в фотоиндуцированной электропорации бактериальных клеток.

II. ПОСТРОЕНИЕ 3D-МОДЕЛИ

Для построения модели наночастиц серебра были предварительно определены их форма и размеры по изображениям, полученным на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi 4800 и обработанным в программе ImageJ. Было установлено, что наночастицы имеют форму, близкую к сферической, и имеют эффективный диаметр порядка 31 нм. Результаты анализа были подтверждены измерениями дзета-потенциала с помощью системы Zetasizer Nano ZSP. На рисунке 1 представлено СЭМ-изображение полученных наночастиц серебра, а также гистограмма распределения наночастиц по размерам. Несмотря на то что форма наночастиц стремится к сферической, для каждой из них характерна определенная огранка. При этом стоит иметь в виду, что именно структура поверхности наночастиц играет наибольшее значение, когда речь идет об их электродинамических свойствах [7],

Однако для упрощения построения модели была выбрана именно сферическая форма наночастиц без выраженных граней, которые имели эффективный диаметр 31 нм.

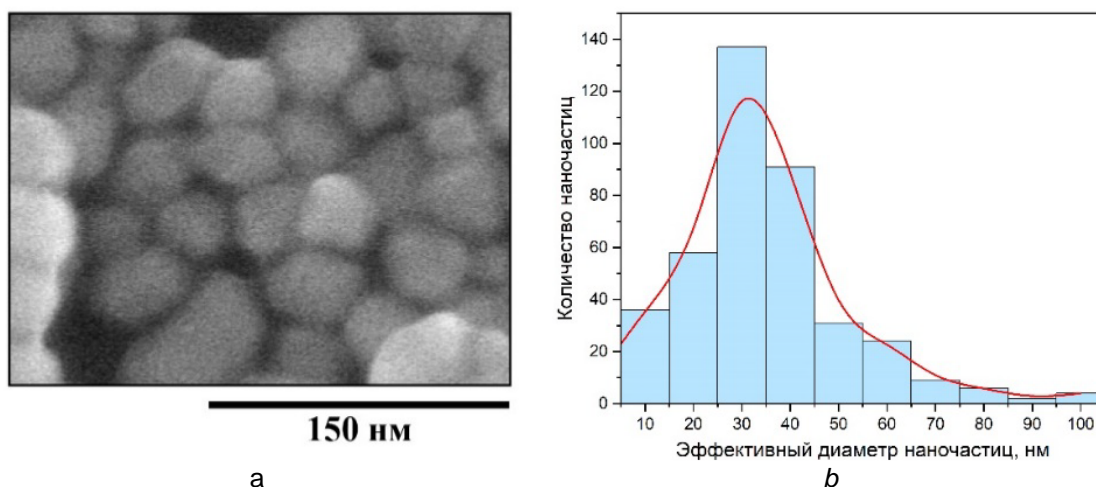


Рисунок 1. СЭМ-изображение наночастиц серебра (а) и гистограмма их распределения по величине эффективного диаметра (b)

Оригинальность выполненного исследования заключается в том, что при моделировании была принята во внимание оболочка из стабилизирующего агента на поверхности наночастиц, которая состояла из сукцинат-ионов янтарной кислоты. Для изучения влияния данной оболочки были произведены измерения электрических и оптических характеристик янтарной кислоты, которые были использованы для создания пользовательского материала. Помимо этого, для моделирования электродинамических свойств наночастиц был разработан пользовательский материал, включающий в себя зависимости констант коэффициентов отражения (n и k) от длины волны излучения (данные были заимствованы из статьи Джонсона и Кристи [8]). Также при симуляции было учтено, что наночастицы находятся в среде фосфатно-солевого буфера (ФСБ), оптимальной для жизни бактериальных клеток. Соответствующий материал был добавлен вручную в результате измерений требуемых для моделирования параметров.

III. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Моделирование электродинамических свойств, а именно распределения напряженности электрического поля вблизи наночастиц, производилось при различных расстояниях между ними и толщинах оболочки стабилизирующего агента. При этом для удобства были подобраны параметры для получения возбуждающего излучения, которое формирует поле напряженностью равной 1 В/м, что позволило получать распределения для значений коэффициента усиления напряженности электрического поля. Было выяснено, что степень усиления напряженности электрического поля вблизи частоты возбуждения поверхностного плазмонного резонанса лежит в пределах от 8 до 10 раз, а электрическое поле локализуется на расстоянии вплоть до 10 нм от поверхности наночастиц. При этом на частоте поверхностного плазмонного резонанса усиление напряженности электрического поля достигает пикового значения в 36–37 раз. Результаты моделирования также коррелируют с выводами, которые можно сделать при анализе экспериментальных спектров поглощения наночастиц, сделанных на спектрофотометре МС 122. По спектрам определено, что длина волны, соответствующая максимуму поглощения света коллоидными наночастицами серебра, совпадает с длиной волны, при которой достигается максимум усиления электрического поля при моделировании наночастиц с оболочкой из сукцинат-ионов янтарной кислоты толщиной 0,3 нм.

Помимо этого, был проведен параметрический анализ зависимости степени усиления электрического поля от расстояния между наночастицами. Увеличение расстояния от 1 до 30 нм приводит к резкому убыванию коэффициента усиления с 86 до 8 раз. Наблюдается 2 области резкого убывания коэффициента усиления в диапазоне от 1 до 3 нм (снижение с 86 до 35 раз) и от 10 до 20 нм (снижение с 27 до 10 раз) соответственно. При этом стоит отметить, что при расстояниях между наночастицами от 1 до 5 нм область усиления электрического поля носит очень локальный характер (усиление наблюдается в области размером порядка 3×1 нм). На рисунке 2 представлены зависимость степени усиления электрического поля от расстояния между наночастицами, а также профиль распределения напряженности электрического поля вблизи наночастиц.

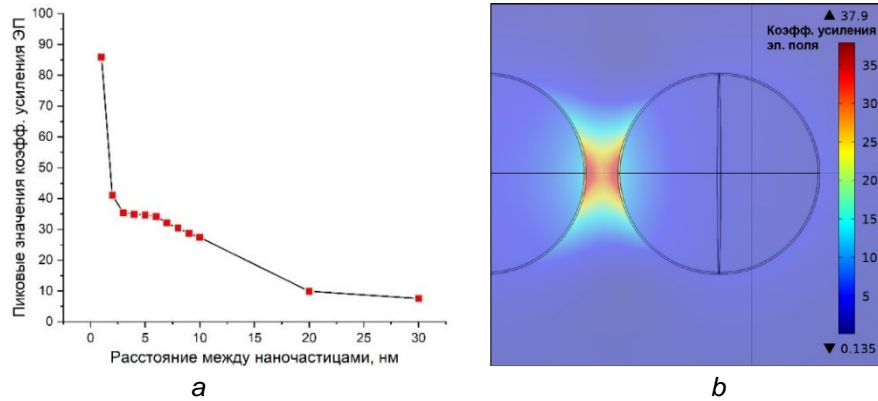


Рисунок 2. Зависимость коэффициента усиления электрического поля от расстояния между наночастицами (а), профиль распределения напряженности электрического поля вблизи поверхности наночастиц (б)

Было установлено, что наличие оболочки приводит к незначительному изменению характера распределения электрического поля вблизи наночастиц. При этом происходит уменьшение степени усиления электрического поля вблизи наночастицы с 14 до 10 раз. На рисунке 3 представлены зависимости пиковых значений степени усиления электрического поля от толщины оболочки янтарной кислоты в диапазоне длин волн около возбуждения ЛППР. Как следует из зависимостей, при увеличении толщины оболочки из сукцинат-ионов янтарной кислоты положение полосы ЛППР смещается в длинноволновую область, что может быть связано с возникновением новой среды с отличным от ФСБ коэффициентом преломления.

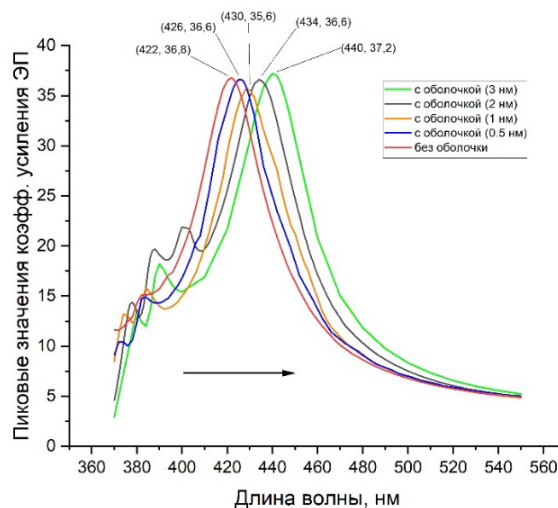


Рисунок 3. Зависимость коэффициента усиления электрического поля в области ЛППР от толщины оболочки стабилизирующего агента

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Модель сферических наночастиц серебра диаметром 31 нм, покрытых оболочкой из янтарной кислоты (сукцинат-ионов), показала их способность к усилению напряженности электрического поля вблизи поверхности в 37 раз.
2. Степень усиления напряженности электрического поля очень чувствительна к расстоянию между наночастицами и убывает от 86 до 8 раз при его увеличении от 1 до 30 нм.
3. Оболочка из стабилизирующего агента незначительно влияет на характер распределения напряженности электрического поля вблизи наночастиц, однако приводит к его ослаблению. Увеличение толщины оболочки из сукцинат-ионов янтарной кислоты смещает положение полосы ЛППР в длинноволновую область.

Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы для предсказания поведения коллоидных наночастиц в растворах, а также для оценки возможности их применения в качестве генераторов высокоинтенсивных локальных электрических полей для проведения фотоиндуцированной электропорации бактериальных клеток.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность УО «Унитехпром БГУ» за проведение измерений дзета-потенциала наночастиц. Исследования выполнены в рамках гранта Министерства образования Республики Беларусь ГБЦ № 23–3171 М.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Nanoparticle Characterization: What to Measure? / M. M. Modena [et. al.] // *Advanced Materials*. 2019. Vol. 31 No 32. P. 1901556.
- [2] What Does Nanoparticle Stability Mean? / H. T. Phan, A. J. Haes // *Journal of Physical Chemistry C*. 2019. Vol. 123 No 27. PP. 16495–16507.
- [3] A review on nanoparticles: characteristics, synthesis, applications, and challenges / K. A. Altammar // *Frontiers in Microbiology*. 2023. Vol. 14. P. 1155622.
- [4] Influence of Morphology on the Optical Properties of Metal Nanoparticles / A. L. González, C. Noguez // *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. 2006. Vol. 4 No 2. PP. 231–238.
- [5] Plasmonics brings the molecular world into sharper focus [Electronic Resource] // *Knowable Magazine*. Mode of access : <https://knowablemagazine.org/content/article/physical-world/2019/plasmonics-brings-molecular-world-sharper-focus>. Date of access : 17.11.2024.
- [6] Synthesis silver nanoparticles using trisodium citrate and development in analysis method / M. S. Arif [et. al.] // *AIP Conference Proceedings*. 2021. Vol. 2360 No 1.
- [7] Optical Properties and Applications of Plasmonic-Metal Nanoparticles / L. Wang [et. al.] // *Advanced Functional Materials*. 2020. Vol. 30 No 51. P. 2005400.
- [8] Optical Constants of the Noble Metals / P. B. Johnson, R. W. Christy // *Physical Review B*. 1972. Vol. 6 No 12. P. 4370.

MODELING OF ELECTRODYNAMIC PROPERTIES OF COLLOIDAL PLASMONIC SILVER NANOPARTICLES COATED WITH A STABILIZING AGENT

A. Borysiuk, H. Bandarenka

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus,
a.borisuk@bsuir.by

Abstract: Here, we report on a simulation of spherical nanoparticles of a 31-nm diameter coated with a shell that has optical and electrical parameters of succinic acid in a phosphate buffer. It was found that such nanoparticles can enhance the electric field strength near the surface up to 37 times. The coefficient of amplification of the electric field strength strongly depends on the distance between the nanoparticles and decreases by 10 times once the distance changes from 1 to 30 nm. It is shown that an increase in the thickness of the succinic acid shell leads to a shift of the localized surface plasmon resonance band of silver nanoparticles to longer wavelengths.

Keywords: silver nanoparticles, stabilizing agent, electric field distribution, plasmon resonance, cell electroporation.