



<http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2025-23-4-85-91>

УДК 004.942, 620.3

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ И ФОТОТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКОЙ

А. А. БОРИСЮК, А. В. БОНДАРЕНКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
(Минск, Республика Беларусь)*

Аннотация. Проведено моделирование электродинамических и фототермических свойств 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 существенно 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. Облучение наночастиц в режиме возбуждения локализованного поверхностного плазмонного резонанса вызывает нагрев наночастиц до 86 °С, а наличие оболочки янтарной кислоты способствует росту температуры нагрева выше 100 °С с увеличением толщины.

Ключевые слова: наночастицы серебра, стабилизирующий агент, распределение электрического поля, плазмонный резонанс, джоулев нагрев, янтарная кислота.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Для цитирования. Борисюк, А. А. Моделирование электродинамических и фототермических свойств коллоидных наночастиц серебра, стабилизированных органической оболочкой / А. А. Борисюк, А. В. Бондаренко // Доклады БГУИР. 2025. Т. 23, № 4. С. 85–91. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2025-23-4-85-91>.

SIMULATION OF ELECTRODYNAMIC AND PHOTOTHERMAL PROPERTIES OF COLLOIDAL SILVER NANOPARTICLES STABILIZED WITH ORGANIC SHELL

ALIAKSEI A. BARYSIUK, HANNA V. BANDARENKA

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics (Minsk, Republic of Belarus)

Abstract. The electrodynamic and photothermal properties of spherical silver nanoparticles with a diameter of 31 nm and a shell corresponding to the optical-electrical parameters of succinic acid in a phosphate buffered saline medium were simulated. It was found that such nanoparticles are capable of enhancing the electric field near the surface by up to 37 times. The electric field strength enhancement coefficient significantly depends on the distance between the nanoparticles and decreases by 10 times with a change in the distance from 1 to 30 nm. It was shown that an increase in the thickness of the shell of succinate ions of succinic acid leads to a shift in the resonance wavelength of silver nanoparticles to a longer-wavelength region. Irradiation of nanoparticles in the mode of excitation of localized surface plasmon resonance causes heating of nanoparticles to 86 °C, and the presence of a succinic acid shell contributes to an increase in the heating temperature above 100 °C with increasing thickness.

Keywords: silver nanoparticles, stabilizing agent, electric field distribution, plasmon resonance, Joule heating, succinic acid.

Conflict of interests. The authors declare no conflict of interests.

For citation. Barysiuk A. A., Bandarenka H. V. (2025) Simulation of Electrodynamic and Photothermal Properties of Colloidal Silver Nanoparticles Stabilized with Organic Shell. *Doklady BGUIR*. 23 (4), 85–91. <http://dx.doi.org/10.35596/1729-7648-2025-23-4-85-91> (in Russian).

Введение

Структуры из благородных металлов, таких как серебро, золото и платина, демонстрируют эффект поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Уменьшение размеров объектов из таких металлов до нанометрового диапазона приводит к тому, что эффект ППР приобретает более локальный характер. Это характеризуется возникновением осцилляций электронного газа с амплитудой, соизмеримой с размерами самой наночастицы (плазмона). Таким образом образуется диполь из положительно заряженного иона металла и отрицательно заряженного электронного газа. Данный эффект называют локализованным поверхностным плазмонным резонансом (ЛППР). ЛППР нашел широкое применение в различных областях науки: в оптической спектроскопии, включая спектроскопию поверхностно-усиленного рамановского рассеяния (surface-enhanced Raman scattering, SERS) и поверхностно-усиленной флуоресценции (surface-enhanced fluorescence, SEF), фотокатализе, таргетной терапии в онкологии, в создании антибактериальных покрытий, солнечной энергетике и др. [1].

ЛППР подразумевает формирование локальных электрических полей, а также джоулев нагрев в связи с резонансным увеличением сечения поглощения. Измерение данных параметров (напряженности электрического поля и температуры поверхности наночастиц) играет ключевую роль в исследовании оптических свойств. Однако экспериментально произвести такие измерения и получить объективные данные достаточно проблематично, что обусловлено следующими факторами. В первую очередь – размерами наночастиц, поскольку для получения достоверных данных требуется выделить отдельный объект для проведения измерений, что является весьма сложной задачей [2]. Еще один лимитирующий фактор – высокая чувствительность наночастиц к изменениям окружающей среды и влиянию внешних воздействий (температура, давление, свет и др.) [3], что также затрудняет получение объективных данных. Однако наиболее значимый фактор, влияющий на измерения, особенно когда речь идет о плазмонных наночастицах, – невозможность прецизионного контроля их формы и размеров, что критично сказывается на свойствах наночастиц [3–5]. Поэтому существует потребность в предсказании оптических свойств получаемых наночастиц.

В процессе исследований проводилось математическое моделирование электродинамических и фототермических свойств синтезированных ранее коллоидных наночастиц серебра [6]. В программном комплексе COMSOL Multiphysics изучалось влияние органической оболочки на плазмонные свойства наночастиц. Оценивалась возможность применения наночастиц серебра в качестве генераторов локальных электрических полей для осуществления процесса электропорации мембран бактериальных клеток.

Постановка задачи и построение модели

Для создания модели за основу были выбраны коллоидные наночастицы серебра, которые синтезировались ранее путем модифицированного метода Туркевича [6, 7] с добавлением стабилизирующего агента в виде янтарной кислоты. При построении модели наночастиц серебра предварительно определялись их форма и размеры по изображениям, полученным на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi 4800 и обработанным в программе ImageJ. Установлено, что наночастицы имеют форму, близкую к сферической, с эффективным диаметром порядка 31 нм. На рис. 1 представлены СЭМ-изображение полученных наночастиц серебра и гистограмма распределения наночастиц по величине эффективного диаметра. 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 [8]. Однако для упрощения процесса построения модели форма наночастиц была принята за сферу, которая имела эффективный диаметр 31 нм.

Оригинальность выполненного исследования заключается в том, что при моделировании учитывалась органическая оболочка на поверхности наночастиц, которая состояла из сукцинат-ионов янтарной кислоты и играла роль стабилизатора.

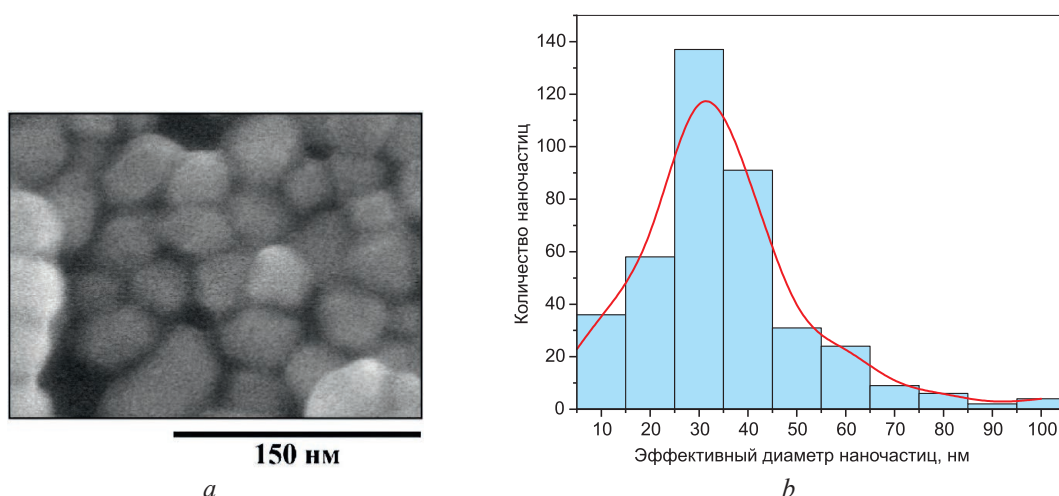


Рис. 1. СЭМ-изображение наночастиц серебра (a) и гистограмма их распределения по величине эффективного диаметра (b)
Fig. 1. SEM-images of silver nanoparticles (a) and their effective diameter distribution histogram (b)

Для изучения влияния оболочки выполнялись измерения электрических и оптических характеристик янтарной кислоты, которая применялась для создания пользовательского материала. Помимо этого, для моделирования электродинамических свойств наночастиц был добавлен пользовательский материал, характеризующийся зависимостью констант коэффициентов отражения (n и k) от длины волны излучения (данные брались из [9]).

Также при симуляции учитывалось, что наночастицы находятся в среде фосфатно-солевого буфера (ФСБ), обеспечивающего оптимальные условия для жизнедеятельности бактериальных клеток. Соответствующий материал добавлялся вручную в результате измерений требуемых для моделирования параметров. Измеренные и известные данные об электрических и оптических параметрах янтарной кислоты и ФСБ представлены в табл. 1.

Таблица 1. Электрические и оптические параметры янтарной кислоты и фосфатно-солевого буфера
Table 1. Electrical and optical parameters of succinic acid and phosphate buffered saline

Параметр	Янтарная кислота	Фосфатно-солевой буфер
Коэффициент преломления	1,4002 [база данных CAS]	1,3345
Диэлектрическая проницаемость	2,4 [база данных CAS]	78,9
Электрическая проводимость, См/м	0,00016 (5,5%-ный водный раствор)	0,00018

При моделировании распределения электрических полей вблизи наночастиц серебра в COMSOL Multiphysics был выбран интерфейс Electromagnetic Waves, Frequency Domain (*ewfd*) из раздела «Оптика». Для изучения фототермического эффекта в области ЛППР выполняли моделирование с применением интерфейса Heat Transfer in Solids and Fluids (*ht*) из раздела «Теплопередача». Волновой вектор падающего излучения был направлен перпендикулярно к плоскости излучения, а мощность излучения выбиралась исходя из ранее определенной мощности реального источника излучения и составила 2,65 мВт/м². Для модели соблюдались периодические граничные условия, а также применялись идеально согласованные слои (Perfectly Matched Layers, PML), которые позволяли исключить повторное переотражение излучения от границ области моделирования. Для решения систем линейных уравнений для каждого элемента сетки применялся линейный решатель MUMPS.

Результаты исследований 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 подбирались параметры для получения возбуждающего излучения, которое формирует поле напряженностью 1 В/м, что позволяло напрямую получать распределения для значений коэффициента усиления напряженности электрического поля. Для одиночных наночастиц серебра было выяснено, что степень усиления

напряженности электрического поля вблизи частоты возбуждения ППР лежит в пределах от 8 до 10 раз, а электрическое поле локализуется на расстоянии до 10 нм от поверхности наночастиц. На частоте ППР усиление напряженности электрического поля достигает пикового значения (36–37 раз). Результаты моделирования коррелируют с экспериментальными данными, полученными для спектров поглощения наночастиц, зарегистрированных с помощью спектрофотометра 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 (рис. 2).

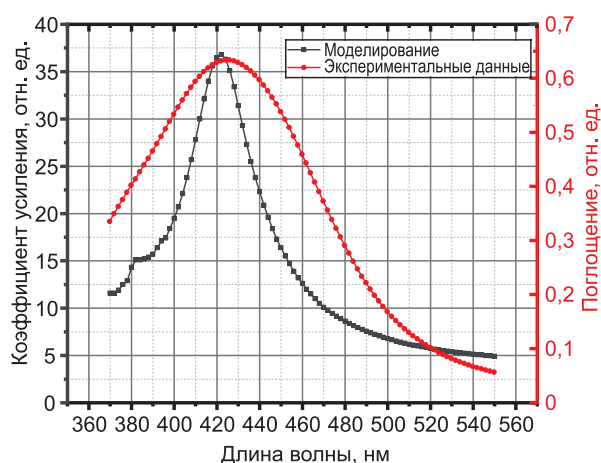


Рис. 2. Корреляция между результатами моделирования и экспериментальными данными
Fig. 2. Correlation between simulation results and experimental data

Также был проведен параметрический анализ зависимости степени усиления электрического поля от расстояния между парами наночастиц. Увеличение расстояния от 1 до 30 нм приводит к резкому убыванию коэффициента усиления с 86 до 8 раз. Наблюдаются две 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). Отмечено, что при расстояниях между наночастицами от 1 до 5 нм область усиления электрического поля носит локальный характер (усиление наблюдается в области размером порядка 3×1 нм). На рис. 3 представлены зависимость степени усиления электрического поля от расстояния между наночастицами и профиль распределения напряженности электрического поля вблизи наночастиц.

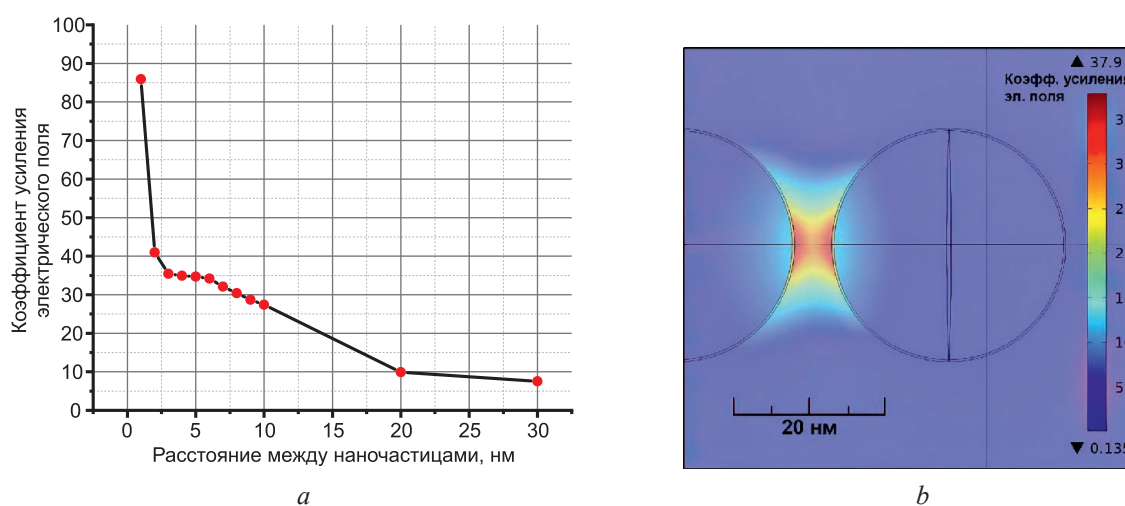


Рис. 3. Зависимость коэффициента усиления электрического поля от расстояния между наночастицами (a) и профиль распределения напряженности электрического поля вблизи поверхности наночастиц (b)
Fig. 3. Dependence of electric field enhancement factor on the distance between nanoparticles (a) and distribution profile of electric field strength near the surface of nanoparticles (b)

Установлено, что наличие оболочки приводит к слабо выраженному изменению характера распределения электрического поля вблизи наночастиц. При этом происходит незначительное уменьшение степени усиления электрического поля вблизи наночастицы (примерно в 1,3 раза). На рис. 4 представлены зависимости пиковых значений степени усиления электрического поля от толщины оболочки янтарной кислоты в диапазоне длин волн около полосы возбуждения ЛППР. Как следует из зависимостей, при увеличении толщины оболочки из сукцинат-ионов янтарной кислоты положение полосы ЛППР смещается в длинноволновую область. Это может быть связано с возникновением новой диэлектрической среды с отличной от ФСБ диэлектрической проницаемостью, что приводит к изменению поляризации наночастицы ($\alpha \sim \epsilon_{cp}$).

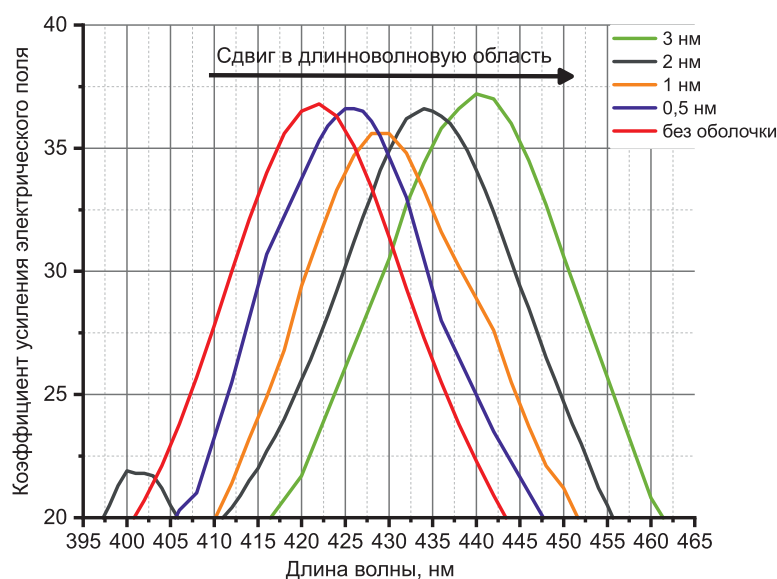


Рис. 4. Зависимость коэффициента усиления электрического поля в области локализованного поверхностного плазмонного резонанса от толщины оболочки стабилизирующего агента

Fig. 4. Dependence of the electric field enhancement factor in the region of localized surface plasmon resonance on the thickness of the stabilizing agent shell

Следующий шаг в теоретическом анализе наночастиц серебра с оболочкой из янтарной кислоты – моделирование фототермических свойств, а именно – нагрев наночастиц. Для оценки степени их нагрева под действием возбуждающего ЛППР-излучения строили отдельную модель, состоявшую из цепочки трех наночастиц с оболочкой, которые находились в сферической области моделирования с экранирующим PML-слоем. Принцип оценки степени нагрева состоял в расчете параметра сечения поглощения C_{abs} наночастиц и преобразовании его в мощность излучающего сферического источника диаметром 31 нм. Для расчета C_{abs} использовалось следующее выражение [10]:

$$C_{abs} = \frac{P_{abs}}{I}, \quad (1)$$

где P_{abs} – полная поглощенная энергия за единицу времени; I – полная интенсивность падающего излучения.

Значения P_{abs} находили путем интегрирования плотности мощности по всему объему наночастицы. В результате моделирования установлено, что облучение наночастиц без органической оболочки в диапазоне ЛППР 415–425 нм приводит к их нагреву до 86 °С, при этом наличие оболочки янтарной кислоты способствует росту температуры нагрева. Зависимости температуры нагрева поверхности наночастиц от толщины оболочки и профиль распределения температуры вблизи наночастиц представлены на рис. 5.

Из рис. 5, а видно, что температура поверхности наночастиц возрастает по мере утолщения оболочки. Это, скорее всего, связано с более низкими теплопроводностью и теплоемкостью янтарной кислоты (≈ 1350 Дж/(кг·°С) при 300 К) по сравнению с аналогичными параметрами ФСБ,

а также с увеличением площади активной поверхности, поглощающей энергию возбуждающего ЛППР-излучения. Температура окружающей среды вблизи наночастиц резко снижается: при отдалении от наночастицы на каждые 10 нм – примерно в два раза.

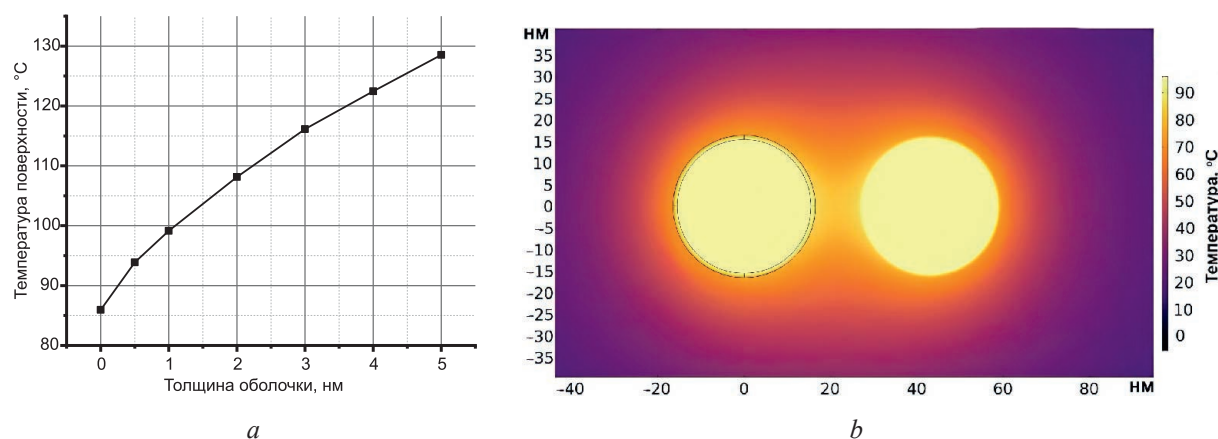


Рис. 5. Зависимость температуры поверхности наночастиц от толщины оболочки (a) и температурный профиль распределения вблизи наночастиц серебра с оболочкой из янтарной кислоты толщиной 1 нм (b)

Fig. 5. Dependence of the surface temperature of nanoparticles on thickness of the shell (a) and temperature distribution profile near silver nanoparticles with 1 nm succinic acid shell (b)

Закключение

1. В процессе исследований установлено, что сферические наночастицы серебра диаметром 31 нм могут значительно усиливать электрическое поле вблизи их поверхности (до 37 раз для одиночных наночастиц и до 86 раз – для пары). Однако данное усиление происходит в достаточно локальной области – порядка нескольких нанометров (до 10×5 нм). Едва ли такая локализация электрического поля позволит добиться эффекта электропорации, поскольку глубина проникновения поля меньше толщины клеточных мембран (для бактериальных клеток толщина – не менее 10 нм).

2. Оболочка янтарной кислоты не вносит значимого вклада в распределение электрического поля, но приводит к небольшому уменьшению степени усиления электрического поля (ослабление в 1,3 раза), а также к смещению резонансной частоты наночастиц в длинноволновую область.

3. Облучение наночастиц излучением, соответствующим локализованному поверхностному плазмонному резонансу, приводит к значительному нагреву наночастиц. При этом наличие оболочки янтарной кислоты ведет к еще более интенсивному нагреву (выше 100 °C). Профиль распределения теплового поля вблизи наночастицы также носит локальный характер, но, в отличие от распределений электрического поля, глубина проникновения тепла соизмерима с толщиной бактериальной клеточной стенки.

4. Полученные результаты позволяют предположить, что наночастицы с параметрами, использованными при создании модели, применимы для фототермической инактивации клеток.

5. Исследования выполнены в рамках гранта Министерства образования Республики Беларусь ГБЦ № 23–3171 М.

Список литературы / References

1. Barbillon G. (2019) Plasmonics and Its Applications. *Materials*. 12 (9), 1502–1505. DOI: 10.3390/ma12091502.
2. Modena M. M., Rühle B., Burg T. P., Wuttke S. (2019) Nanoparticle Characterization: What to Measure? *Advanced Materials*. 31 (32). DOI: 10.1002/adma.201901556.
3. Phan H. T., Haes A. J. (2019) What Does Nanoparticle Stability Mean? *Journal of Physical Chemistry C*. 123 (27), 16495–16507. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b00913.
4. Altammar K. A. (2023) A Review on Nanoparticles: Characteristics, Synthesis, Applications, and Challenges. *Frontiers in Microbiology*. 14. DOI: 10.3389/fmicb.2023.1155622.

5. González A. L., Noguez C. (2006) Influence of Morphology on the Optical Properties of Metal Nanoparticles. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. 4 (2), 231–238. DOI: 10.1166/jctn.2007.2309.
6. Arif M. S., Ulfiya R., Erwin, Panggabean A. S. (2021) Synthesis Silver Nanoparticles Using Trisodium Citrate and Development in Analysis Method. *AIP Conf. Proc.* 2360 (1). DOI: 10.1063/5.0059493.
7. Barysiuk A. A., Bandarenka H. V. (2024) Modeling of Electrodynamical Properties of Colloidal Plasmonic Silver Nanoparticles Coated with a Stabilizing Agent. *Electronic Design Automation Conference Proceedings*. 67–70.
8. Wang L., Kafshgari M. H., Meunier M. (2020) Optical Properties and Applications of Plasmonic-Metal Nanoparticles. *Advanced Functional Materials*. 30 (51). DOI: 10.1002/adfm.202005400.
9. Johnson P. B., Christy R. W. (1972) Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B*. 6 (12). DOI: 10.1103/PhysRevB.6.4370.
10. McHale J. L. (1999) *Molecular Spectroscopy*. NJ, Prentice Hall, Upper Saddle River.

Поступила 03.03.2025

Received: 3 March 2025

Принята в печать 09.04.2025

Accepted: 9 April 2025

Вклад авторов

Борисюк А. А. осуществил постановку задачи исследования, разработал модель для моделирования, выполнил интерпретацию результатов, подготовил рукопись статьи.

Бондаренко А. В. осуществила постановку задачи для проведения исследования, выполнила окончательное формирование рукописи статьи.

Authors' contribution

Barysiuk A. A. formulated the research problem, developed the model for simulation, interpreted the results, and prepared the manuscript of the article.

Bandarenka H. V. formulated the task for conducting the study and completed the final drafting of the manuscript of the article.

Сведения об авторах

Борисюк А. А., асп. каф. микро- и нанoeлектроники, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

Бондаренко А. В., д-р техн. наук, доц., зав. науч.-исслед. лаб. «Прикладная плазмоника», Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники

Адрес для корреспонденции

220013, Республика Беларусь,
Минск, ул. П. Бровки, 6
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
Тел.: +375 29 752-51-44
E-mail: h.bandarenka@bsuir.by
Бондаренко Анна Витальевна

Information about the authors

Barysiuk A. A., Postgraduate of Micro- and Nanoelectronics Department, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

Bandarenka H. V., Dr. Sci. (Tech.), Associate Prof., Head of the Research Laboratory “Applied Plasmonics”, Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics

Address for correspondence

220013, Republic of Belarus,
Minsk, P. Brovki St., 6
Belarusian State University
of Informatics and Radioelectronics
Tel.: +375 29 752-51-44
E-mail: h.bandarenka@bsuir.by
Bandarenka Hanna Vital'euna