

Моделирование спектров экстинкции наночастиц серебра в коллоидных растворах и гибких подложках

© Е.А. Рябов, Д.Н. Браташов, Е.С. Прихожденко[¶]

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, 410012 Саратов, Россия

[¶]e-mail: prikhozhdenkoes@sgu.ru

Поступила в редакцию 11.12.2023 г.

В окончательной редакции 19.02.2024 г.

Принята к публикации 05.03.2024 г.

Полная реализация биомедицинского и технологического потенциала наночастиц серебра требует надежных методов их синтеза с точно контролируемыми размерами, структурой и морфологией. Применение математического моделирования позволяет получить более детальное представление о взаимодействии наночастиц серебра с электромагнитным излучением и определить оптимальные параметры для достижения желаемых оптических свойств. В настоящей работе представлены результаты моделирования влияния параметров наночастиц серебра на спектры экстинкции в коллоидных растворах и на подложках. Вычисления проводились в программном продукте PyGDM на основании диадического метода Грина и метода объемной дискретизации. Диаметр наночастиц серебра при моделировании спектров экстинкции, положения пика экстинкции рассматривался в диапазоне 1–85 nm, показатели преломления среды варьировали в диапазоне 1.0–2.4, в качестве подложек рассматривались нетканые материалы поликапролактона ($n = 1.1$) и полиакрилонитрила ($n = 2.4$). Моделирование проводилось как для одиночных наночастиц в коллоидном растворе и на поверхности нетканого материала, так и для пары наночастиц на поверхности нетканого материала с заданными зазорами между наночастицами. Помимо моделирования спектров экстинкции, проводились расчеты зависимости максимального значения напряженности электрического поля, вызванного лазерным излучением с длиной волны 532 nm, наночастиц серебра на подложке от зазора между частицами при различных диаметрах частиц (10, 20, 30 nm). Показано, что резонансный пик экстинкции, соответствующий наночастицам серебра сферической формы, увеличивается и смещается в сторону высоких длин волн при увеличении диаметра. Однако большее влияние на положение пика экстинкции оказывает показатель преломления подложки (при ее наличии) и показатель преломления среды.

Ключевые слова: плазмонно-резонансные наночастицы, гигантское комбинационное рассеяние, спектры экстинкции, диадический метод Грина, метод объемной дискретизации.

DOI: 10.61011/OS.2024.03.58142.28-24

Введение

В настоящее время плазмонно-резонансные наночастицы (НЧ) находят применение в различных областях, таких как доставка лекарств [1], создание антибактериальных покрытий [2] и разработка сенсоров на основе метода гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) [3]. Спектроскопия комбинационного рассеяния представляет собой аналитический метод определения структуры молекул по их колебательным спектрам, регистрируемым при неупругом рассеянии света [4]. Один из подходов к усилению интенсивности сигнала аналитов состоит в разработке ГКР-подложек на основе плазмонно-резонансных НЧ. При взаимодействии двух НЧ при небольшой величине зазора между ними формируется область локально усиленного электромагнитного поля, потенциально увеличивающая интенсивность ГКР-сигнала до 10^{10} и выше, называемая „горячей точкой“ [5].

Оценка величины зазора между НЧ является важной частью для характеристики подложек. В настоящее время

для подложек используются зазоры с нанометровыми и субнанометровыми размерами. Для исследования зазоров между НЧ используют доступные методы, включающие просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) и сканирующую зондовую микроскопию (СЗМ). Измерения настолько малых зазоров между НЧ предъявляют высокие требования к разрешению приборов и требуют особых методик измерения. Более простым подходом является оценка размеров данных зазоров исходя из данных теоретического моделирования зависимости изменения спектров плазмонного поглощения от величины зазора и практически измеренных спектров экстинкции. Эта задача достаточно хорошо отработана в настоящее время рядом исследователей [6,7].

Следующую проблему представляет исследование горячих точек, формирующихся при близком расположении НЧ при использовании гибких подложек, в том числе формировании подложек на нетканых материалах, состоящих из отдельных волокон [8,9]. Нетканый материал представляет собой полимерную матрицу, состоящую из отдельных волокон. Функционализация этих волокон НЧ

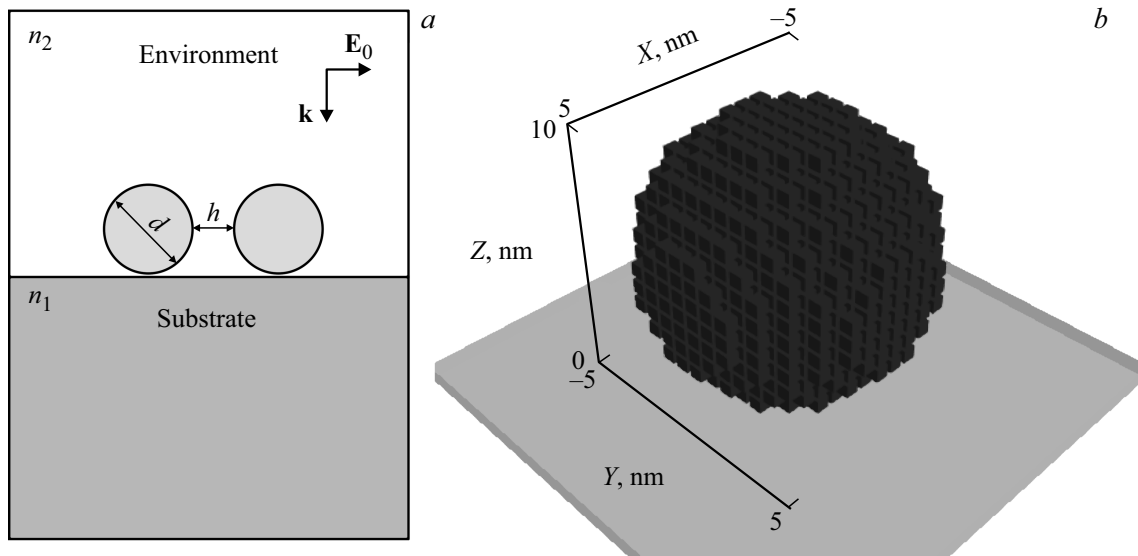


Рис. 1. (а) Схема расположения: НЧ с диаметром d и зазор между h в слое окружающей среды (Environment) с показателем преломления n_2 над подложкой (Substrate) с показателем преломления n_1 . (б) Дискретизированная НЧ с диаметром $d = 10$ nm.

серебра открыла новые возможности в области селективной адсорбции биомолекул и точного обнаружения их с использованием ГКР [10]. Однако характеристика такого композитного материала методом ПЭМ, а также получение спектров экстинкции в УФ видимой области представляют большие сложности. Расчёт спектров плазмонного поглощения НЧ на волокнах нетканого материала в литературе практически не представлен.

В настоящей работе приводятся результаты моделирования как суспензий НЧ, так и функционализированных НЧ волокон нетканого материала. Были проведены расчеты спектров экстинкции как для отдельных частиц в зависимости от их размера и коэффициента преломления среды, так и для пары частиц на поверхности различных нетканых материалов.

Описание модели

Для измерения оптических свойств НЧ серебра использовался пакет программного обеспечения PyGDM — это набор инструментов Python с открытым исходным кодом для электродинамического моделирования в нанооптике [11]. Работа данного инструмента основана на диадическом методе Грина (GDM) и методе объемной дискретизации. GDM представляет собой подход к моделированию электромагнитных полей на основе решения уравнений Максвелла в частотной области при разделении пространства на конечные объемные элементы.

Одним из преимуществ GDM по сравнению с методами дискретизации пространства, такими как FDTD, является то, что дискретизируется только наноструктура. Например, для FDTD должна быть включена часть окружающей среды вокруг интересующего объекта в

Среднее значение показателя преломления n материалов

Материал	n
Воздух	1.0 [14]
Вода	1.33 [15]
PCL	1.1 [16]
PAN	2.4 [17]

пространство дискретизации. Это может привести к очень высоким вычислительным затратам, особенно в 3D-задачах. Другим недостатком FDTD может быть низкая точность определения интенсивностей ближнего поля, если происходит очень сильное усиление поля. (например, в плазмонике) [12].

Для моделирования наноструктур произвольной формы из произвольного материала можно использовать дискретизацию на основе кубической сетки. Среда, в которую внедрена наноструктура, описывается диадическими функциями Грина, использованными в расчете. PyGDM реализует диадические функции Грина для двухслойного каркаса окружающей среды (возможно трехслойного каркаса), при этом сама наноструктура лежит в одном из слоев. Также используется уравнение Липпмана–Швингера, которое определяет электромагнитное поле во всем пространстве. Вначале определяется электромагнитное поле внутри конструкции (НЧ) путем решения данного уравнения. Затем, чтобы определить электрическое поле вне структуры, повторно используется то же уравнение для повторного распространения локального внутреннего поля. Для связи слоев используется либо квазистатическое зеркально-дипольное приближение, когда структуры находятся в отдалении от других слоев, либо диадические функции

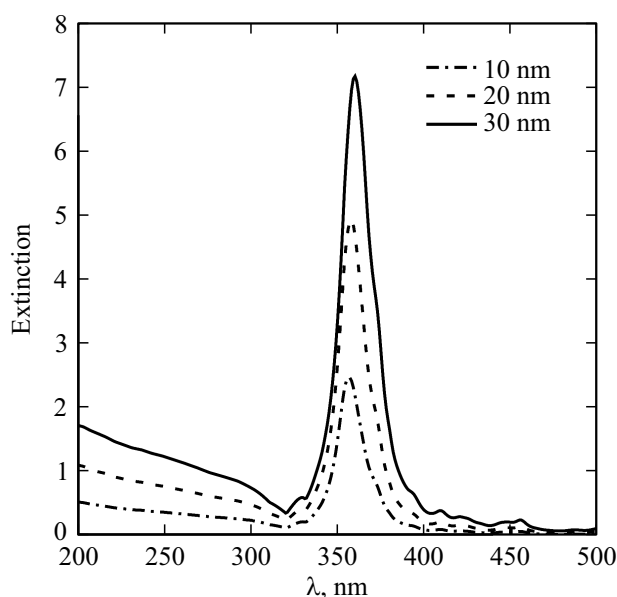


Рис. 2. Спектры экстинкции НЧ серебра в растворе ($n_1 = n_2 = 1$) для частиц различного диаметра.

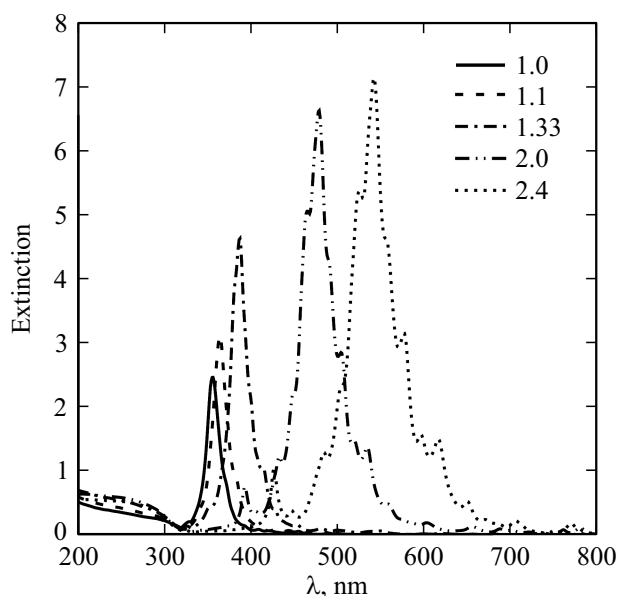


Рис. 3. Спектры экстинкции НЧ серебра ($d = 10$ nm) в растворе при значениях показателей преломления $n_1 = n_2$.

Грина с запаздыванием (Green's dyads with retardation), но при этом требуется больше вычислительных затрат.

Для серебряных НЧ используются показатель преломления, экспериментально полученный Johnson и Christy [13]. С помощью тензоров Грина генерируется описание подложки с показателем преломления n_1 , над которой располагается диэлектрическая среда с показателем преломления n_2 , на поверхности подложки располагаются НЧ серебра. Схематически моделируемая структура представлена на рис. 1, *a*. На рис. 1, *b* добавлен рисунок с получившейся дискретизированной

сферической НЧ диаметром $d = 10$ nm, данная форма сохраняется при увеличении размера.

В работе рассматриваются НЧ серебра сферической формы. НЧ серебра сферической формы образуются при химическом восстановлении серебра из ионов на поверхности волокон нетканого материала [8,10]. В качестве материала подложки были выбраны два вещества, обладающие отличающимися показателями преломления: поликапролактон (polycaprolactone, PCL) и полиакрилонитрил (polyacrylonitrile, PAN). В качестве материала над подложкой (окружающей среды) были рассмотрены воздух и вода (H_2O при температуре $25^\circ C$). Несмотря на то, что показатели преломления указанных выше материалов зависят от длины волны в диапазоне 200–800 nm, перепады значений минимальны (кроме PAN), вследствие чего при моделировании использовались средние значения показателей преломления [14–16]. При моделировании подложки из PAN берется зависимость показателя преломления материала от длины волны в диапазоне 300–700 nm [17]. Значения показателей преломления материалов подложки (n_1) и среды, окружающей НЧ серебра (n_2), представлены в таблице [14–17]. При рассмотрении НЧ в коллоидном растворе будем считать, что $n_1 = n_2$.

Результаты и обсуждение

Моделирование одиночной НЧ серебра

На рис. 2 представлена зависимость спектров экстинкции НЧ серебра от диаметра. На полученных спектрах наблюдаются пики экстинкции в диапазоне 360–370 nm, характерные для коллоидного раствора НЧ серебра. По мере увеличения размера НЧ наблюдается небольшое смещение пика экстинкции в более длинноволновую область.

Однако большее влияние на смещение и положение пика экстинкции НЧ серебра оказывает показатель преломления материала среды, в которой расположены НЧ серебра (рис. 3). При увеличении показателя преломления раствора с 1 до 2.4 наблюдается смещение пика экстинкции с 360 до 550 nm. Вместе со смещением наблюдается уширение получаемых пиков экстинкции. Появление пиков обусловлено объемной дискретизацией сферической НЧ серебра. Появление локальных пиков в зависимостях экстинкции и увеличении их с увеличением показателя преломления среды обусловлено поверхностью НЧ. Аналогичные результаты спектров экстинкции предоставлены для серебряных НЧ диаметром 60 nm в водной среде при изменении шероховатости поверхности сферической формы [18].

Чтобы получить более полное представление об изменении положения пика экстинкции НЧ от их диаметра и показателя преломления раствора, были смоделированы и построены соответствующие зависимости (рис. 4). Также было рассчитано относительное изменение положения пика экстинкции НЧ, нормированное на НЧ с

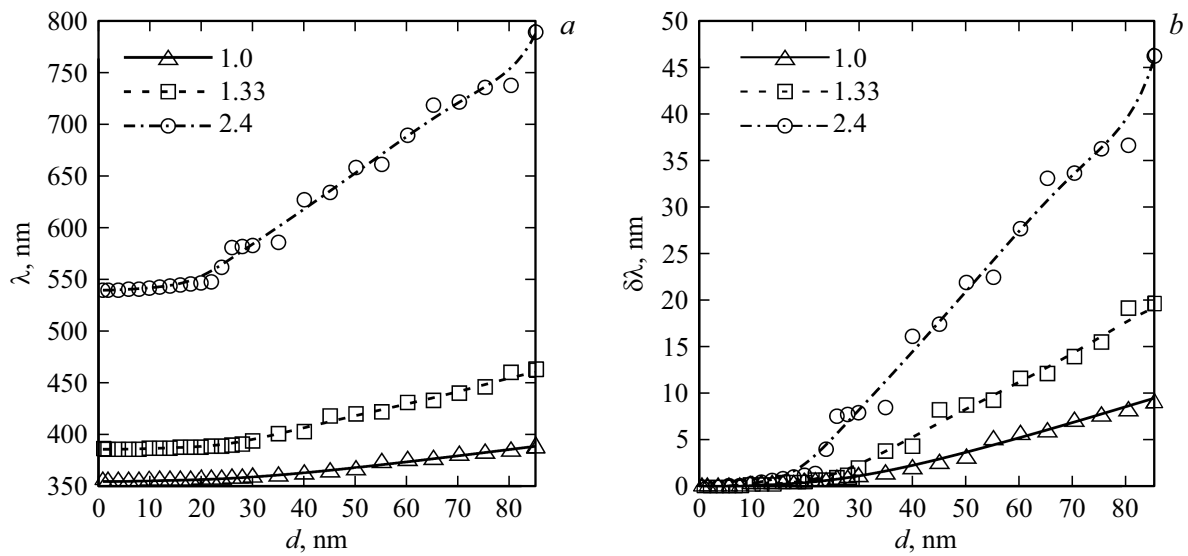


Рис. 4. Зависимость положения (a) и относительного изменения положения (b) резонансного пика экстинкции НЧ серебра в растворе при значениях показателя преломления материала среды $n_1 = n_2$ для НЧ разного диаметра.

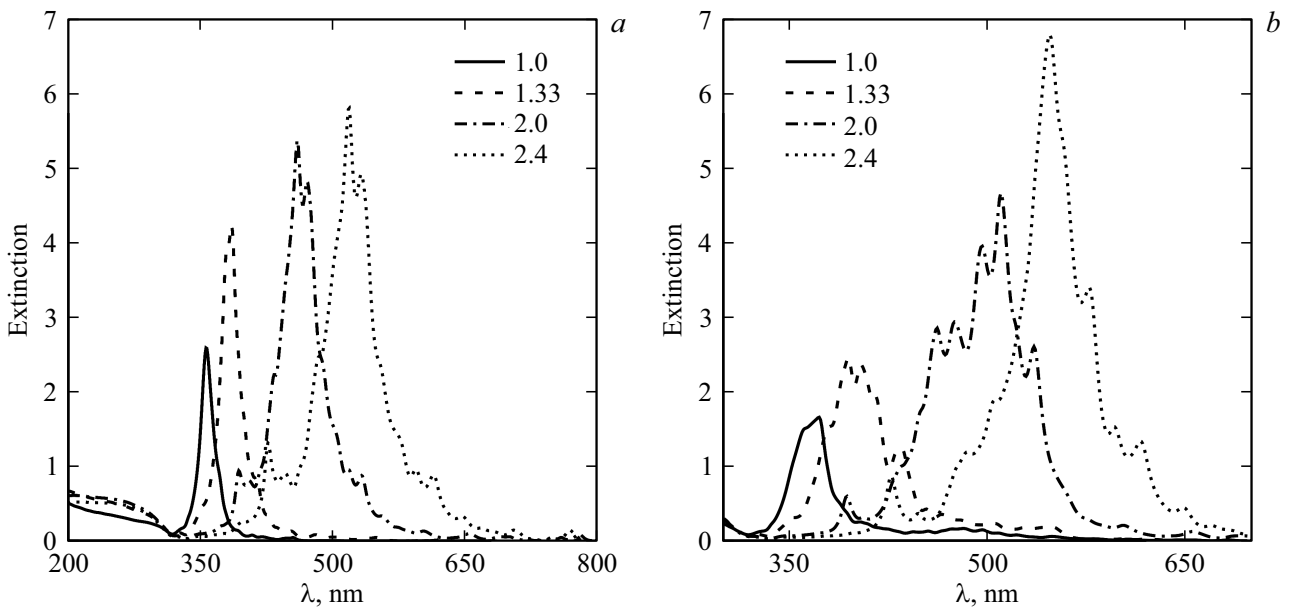


Рис. 5. Спектры экстинкции НЧ серебра ($d = 10$ nm) на подложках PCL (a) и PAN (b) при различных показателях преломления материала среды n_2 .

диаметром 1 nm (рис. 4, b). На полученных зависимостях видно резкое смещение положения пика при диаметре НЧ больше 30 nm (при показателях преломления материала среды $n = 1$ и $n = 1.33$) и больше 20 nm (при показателе преломления материала среды $n = 2.4$).

Моделирование пары НЧ серебра на подложке

При переходе от моделирования коллоидных растворов НЧ к функционализированным НЧ подложкам на основе нетканых материалов важно учитывать следующие факторы: разные значения показателей преломле-

ния материалов среды и подложки, влияние размеров зазоров между НЧ на подложке на результирующее электромагнитное поле и спектры экстинкции. Чтобы изолировать эти факторы и проводить их изучение по отдельности, на первом этапе моделировалась единичная НЧ серебра ($d = 10$ nm) на подложках PCL и PAN при различных значениях показателя преломления материала среды (рис. 5). Как и в случае рассмотрения коллоидных растворов НЧ, увеличение показателя преломления материала среды приводит к заметному смещению и уширению пика экстинкции НЧ. Увеличение показателя преломления материала подложки

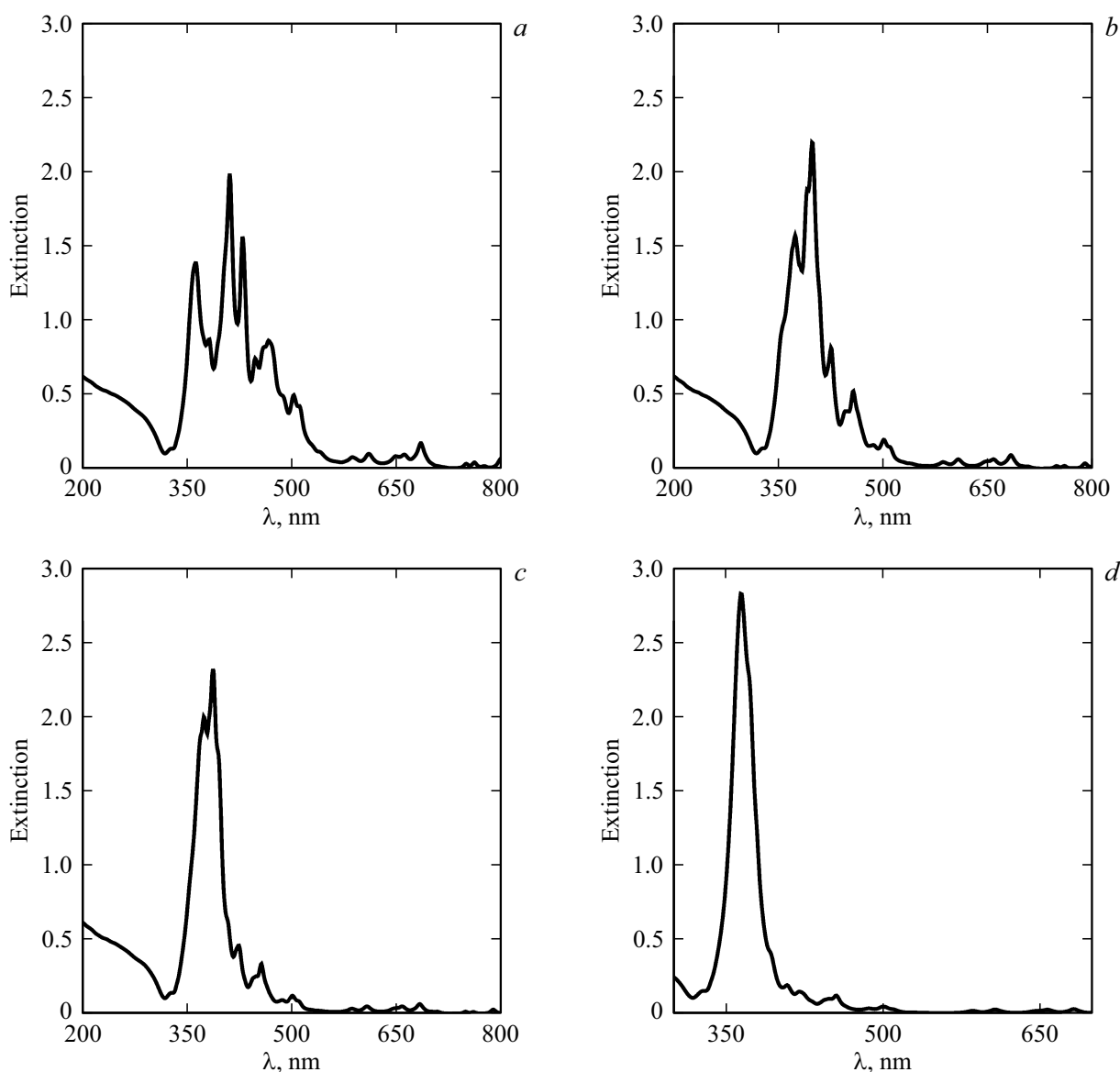


Рис. 6. Спектры коэффициента экстинкции НЧ серебра ($d = 10$ nm) на подложке PCL при зазорах между частицами h : 0.4 (a), 0.8 (b), 1.2 (c) и 3.4 nm (d). Показатель преломления материала среды $n_2 = 1.0$.

до 2.4 не оказывает существенного влияния на смещение положения пика экстинкции, которое аналогично смещению при $n_1 = 1.0$, однако оказывает влияние на ширину и интенсивность пика экстинкции при увеличении показателя преломления материала среды.

Далее было проведено моделирование двух НЧ серебра на поверхности подложки с различными зазорами между ними. На рис. 6 и 7 представлены спектры экстинкции НЧ серебра диаметром 10 nm на подложках PCL и PAN соответственно при зазорах 0.4–3.4 nm ($n_2 = 1.0$).

Поскольку зазоры между НЧ на поверхности подложек влияют не только на спектры экстинкции, но и могут рассматриваться как „горячие точки“ для ГКР,

важно понимать, как распределяется локальное усиление электромагнитного поля. На рис. 8 представлены зависимости максимального значения напряженности электрического поля от расстояния между НЧ на подложках PCL и PAN соответственно при лазерном излучении с длиной волны $\lambda = 532$ nm.

Анализируя результаты моделирования, наблюдаем нелинейную зависимость максимальной напряженности электрического поля при изменении зазора. Это связано с резонансными пиками, которые появляются в результате взаимодействия колеблющихся диполей НЧ. При изменении материала подложки с PCL на PAN формы спектров экстинкции изменяются, в результате для длины волны 532 nm уменьшается напряженность поля в зазоре между частицами. Более заметное измене-

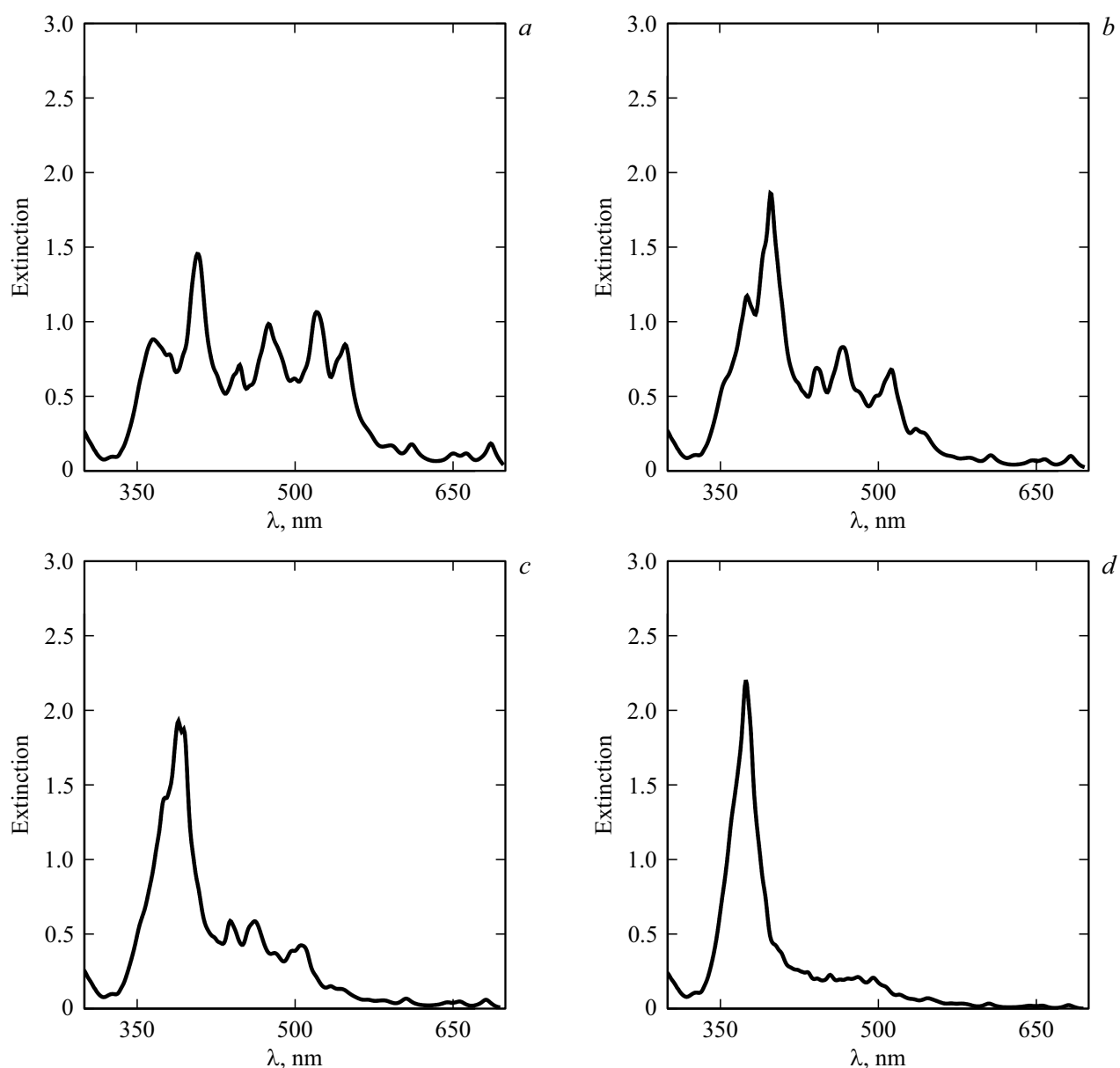


Рис. 7. Спектры коэффициента экстинкции НЧ серебра ($d = 10$ nm) на подложке PAN при зазорах между частицами h : 0.4 (a), 0.8 (b), 1.2 (c) и 3.4 nm (d). Показатель преломления материала среды $n_2 = 1.0$.

ние наблюдается при зазоре до 1 nm, поле уменьшается примерно в 2–3 раза.

Заключение

В настоящей работе были проведены исследования влияния размера, показателей преломления материалов среды и подложки на результирующий спектр экстинкции коллоидного раствора НЧ серебра или НЧ серебра на поверхности нетканого материала. Из результатов математического моделирования можно сделать вывод, что показатель преломления материала окружающей среды оказывает значительное влияние на спектры экстинкции

НЧ серебра. Так, при показателе преломления материала среды $n = 1.0$ (воздух) и размере НЧ до 30 nm положение пика экстинкции незначительно смещается с ~ 360 nm до ~ 370 nm. При увеличении размера НЧ выше 30 nm смещение становится более заметным, и при НЧ 85 nm положение пика экстинкции находится на ~ 395 nm. Однако при изменении окружающей среды и соответственно показателя преломления материала на $n = 1.33$ (вода) в диапазоне диаметров НЧ серебра до 30 nm наблюдается незначительное смещение положения пика экстинкции с ~ 390 nm к ~ 400 nm. Однако при увеличении размера НЧ до 85 nm смещение пика экстинкции более заметно, он смещается к ~ 470 nm, и

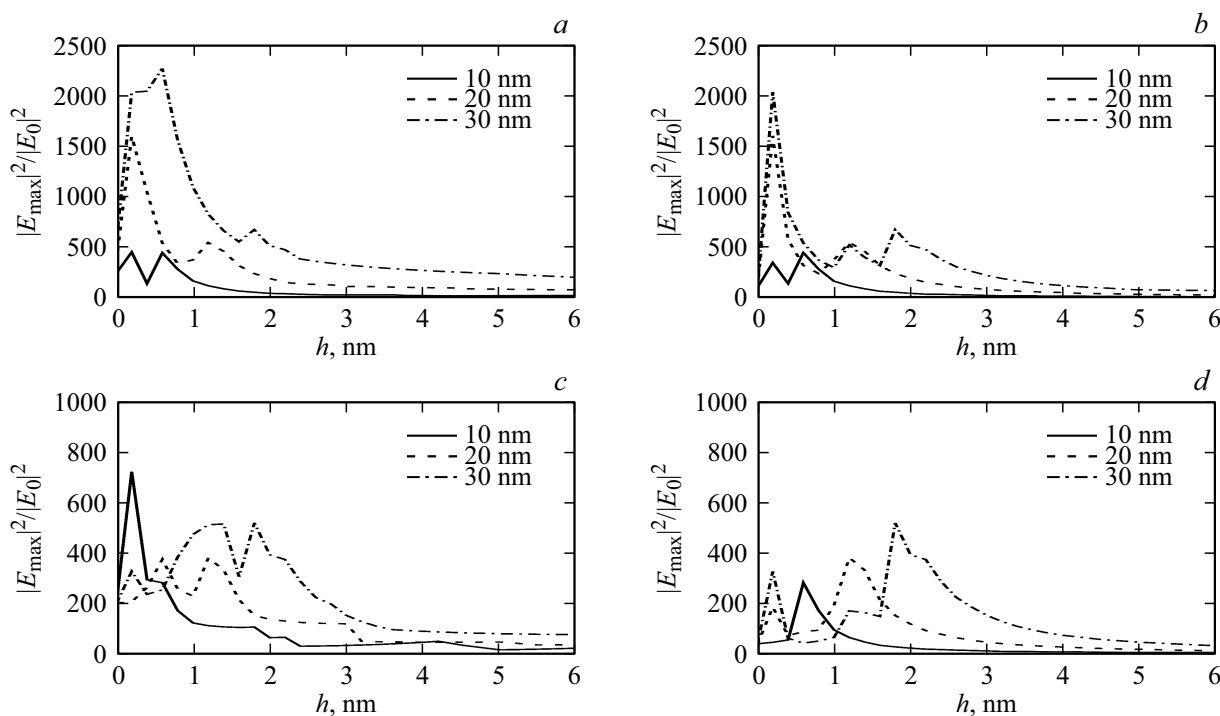


Рис. 8. Зависимость максимального значения напряженности электрического поля НЧ серебра на подложках PCL (a) и PAN (c) от зазора между частицами при различных диаметрах частиц. Зависимость максимального значения напряженности электрического поля в зазоре НЧ серебра на подложках PCL (b) и PAN (d) от зазора между частицами при различных диаметрах частиц. Показатель преломления материала среды $n_2 = 1.0$. Длина волны лазерного излучения 532 nm.

смещение составляет $\sim 20\%$ относительно его положения для НЧ диаметром 1 nm.

В настоящей работе исследуются НЧ серебра неидеальной сферической формы, из-за дискретизации на основе кубической сетки появляется шероховатость поверхности НЧ. Соотношение шероховатости и размера НЧ сохранялось для всех рассматриваемых диаметров НЧ. Наличие шероховатости НЧ влияет на появление дополнительных пиков на спектрах экстинкции. Таким образом, сочетание показателя преломления материала окружающей среды и неидеальности поверхности моделируемых НЧ влияет как на положение, так и на профиль плазмонного резонанса, что указывает на сложную зависимость между оптическими свойствами окружающей среды и взаимодействием с НЧ, находящимся на подложке.

При моделировании пары НЧ серебра на поверхности подложки размер зазора между ними влияет не только на положение пика экстинкции, но и на профиль получаемого спектра экстинкции. При увеличении зазора больше 1 nm наблюдаемый профиль спектра экстинкции был аналогичен единичной НЧ серебра на подложке.

Помимо моделирования спектров экстинкции, было проведено моделирование локального усиления электромагнитного поля для таких подложек. Максимальное значение напряженности поля НЧ серебра было получено для подложек PCL при размере НЧ 30 nm и зазоре между ними ~ 0.5 nm.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-79-10270.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.K. Patra, G. Das, L.F. Fraceto, E.V.R. Campos, M.P. Rodriguez-Torres, L.S. Acosta-Torres, L.A. Diaz-Torres, R. Grillo, M.K. Swamy, S. Sharma, S. Habtemariam, H. Shin. *J. Nanobiotechnology*, **16** (1), 1–33 (2018). DOI: 10.1186/s12951-018-0392-8
- [2] T. Bruna F., Maldonado-Bravo, P. Jara, N. Caro. *Intern. J. Molecular Sciences*, **22** (13), 7202 (2021). DOI: 10.3390/ijms22137202
- [3] T. Dey. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, **8** (1), 41–48 (2023). DOI: 10.1007/s41204-022-00223-7
- [4] S. Dawadi, S. Katuwal, A. Gupta, U. Lamichhane, R. Thapa, S. Jaisi, G. Lamichhane, D.P. Bhattarai, N. Parajuli. *J. Nanomaterials*, 2021, 1–23 (2021).
- [5] M. Jiang, Z. Wang, J. Zhang. *Optical Materials Express*, **12** (3), 1010–1018 (2022). DOI: 10.1364/OME.451734
- [6] N.G. Khlebtsov. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23** (40), 23141–23157 (2021). DOI: 10.1039/D1CP03057D
- [7] B.N. Khlebtsov, A.M. Burov, S.V. Zarkov, N.G. Khlebtsov. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**, 30903–30913 (2023). DOI: 10.1039/D3CP04541B

- [8] E.S. Prikhozhenko, D.N. Bratashov, D.A. Gorin., A.M. Yashchenok. *Nano Research*, **11**, 4468–4488 (2018). DOI: 10.1007/s12274-018-2064-2
- [9] G. Liu, Z. Mu, J. Guo, K. Shan, X. Shang, J. Yu, X. Liang. *Frontiers in Chem.*, **10**, 1060322 (2022). DOI: 10.3389/fchem.2022.1060322
- [10] M. Saveleva, E. Prikhozhenko., D. Gorin, A. G. Skirtach, A. Yashchenok, B. Parakhonskiy. *Frontiers in Chem.*, **7**, 888 (2020). DOI: 10.3389/fchem.2019.00888
- [11] P.R. Wiecha, C. Majorel, A. Arbouet, A. Patoux, Y. Brûlé, G. Colas des Francs, C. Girard. *Computer Phys. Commun.*, **270**, 108142 (2022). DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108142
- [12] J. Hoffmann, C. Hafner, P. Leidenberger, J. Hesselbarth, S. Burger. *Modeling Aspects in Optical Metrology II*, **7390**, 174–184 (2009). DOI: 10.1117/12.828036
- [13] P.B.Johnson, R.W.Christy. *Phys. Rev. B*, **6**, 4370 (1972). DOI: 10.1103/PhysRevB.6.4370
- [14] P.E. Ciddor. *Appl. Optics*, **35** (9), 1566–1573 (1996). DOI:10.1364/AO.35.001566
- [15] G.M. Hale, M.R. Querry. *Appl. Optics*, **12** (3), 555–563 (1973). DOI:10.1364/AO.12.000555
- [16] F. Chen, L. Xu, Y. Tian, A. Caratenuto, X. Liu, Y. Zheng. *ACS Appl. Nano Materials*, **4** (5), 5230–5239 (2021). DOI:10.1021/acsanm.1c00623
- [17] M.A. Athal, W.S. Hanoosh, A.Q. Abdullah. *Basrah J. Science*, **38** (1), 111–130 (2020).
- [18] J. Grand, B. Auguié, E.C. Le Ru. *Analytical Chem.*, **91** (22), 14639–14648 (2019). DOI: 10.1021/acs.analchem.9b03798