

УДК: 541.18.182.024

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОЯВЛЕНИЯ ВЗАИМОСВЯЗИ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ АГРЕГАТОВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА И ИХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

© 2007 г. С. В. Карпов*, В. С. Герасимов**, А. С. Грачев**, И. Л. Исаев**,
О. П. Подалова**, В. В. Слабко**

*Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского Отделения РАН
660036, Красноярск, Академгородок;

**Красноярский государственный технический университет
660028, Красноярск, ул. Киренского 26

Поступила в редакцию 19.07.2006 г.

Обсуждены экспериментальные данные, свидетельствующие в пользу связи между электродинамическими характеристиками фрактальных агрегатов и строением локального окружения частиц в агрегатах. Предложен и реализован один из возможных способов управления локальной структурой неупорядоченных агрегатов наночастиц серебра, помещенных в полимерную матрицу, путем значительного уменьшения ее объема. Предложен и обоснован не прямой метод регистрации процесса изменения локальной структуры с помощью спектров плазмонного поглощения. Исследована эволюция локальной анизотропии окружения частиц рыхлых агрегатов в процессе их сжатия. Обсуждены различия спектров поглощения наноагрегатов серебра в гидрозолях с разной концентрацией водорастворимого полимера в дисперсионной среде, определяющей свойства локальной структуры агрегатов, при формировании в них фрагментов с квазиупорядоченным расположением частиц и в отсутствие таких фрагментов.

1. ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] была предложена новая концепция механизма аномального усиления локальных электромагнитных полей во фрактальных агрегатах связанных металлических частиц, наблюдаемого в пределах спектральной полосы плазмонного поглощения. Как было установлено в [1–3], наиболее значимым свойством фрактальных агрегатов, обуславливающим резкое усиление локальных электромагнитных полей в его резонансных доменах, является локальная анизотропия окружения частиц.

Цель настоящей работы состоит в реализации методов, позволяющих изменять локальную структуру агрегатов и экспериментально регистрировать признаки этого изменения, исследовать влияние этого процесса на амплитуду локального оптического отклика. По сути дела, данная работа представляет собой экспериментальную проверку концепции, сформулированной в [1, 2].

Косвенным признаком изменения амплитуды локального оптического возбуждения на частицах агрегата является величина уширения спектра плазмонного поглощения агрегатов (см. обсуждение в [1]). Поэтому один из наиболее простых методов исследования изменения локальной структуры агрегатов металлических наночастиц связан с наблюдением их спектра поглощения.

Известно (см., например, [4, 5]), что при образовании квазирегулярных или плотных упаковок частиц протяженность длинноволнового крыла спектра плазмонного поглощения (по сравнению с рыхлыми агрегатами) уменьшается, а форма контура поглощения стремится к характерной для золей с изолированными частицами.

Локальный характер оптического отклика фрактальных агрегатов наночастиц, определяющий целый ряд их уникальных электродинамических свойств, был исследован теоретически (см., например, [6]) и экспериментально подтвержден в работе [7] с помощью метода сканирующей оптической микроскопии ближнего поля. В этой работе с разрешением 1 нм получены двумерные зависимости распределения локальных полей на различных длинах волн видимого и ИК-диапазона спектра по участкам перколяционных нанокомпозиций “Au–диэлектрик”. Однако реализовать этот метод для исследования трехмерных объектов, какими являются коллоидные агрегаты, не представляется возможным.

В настоящее время прямое измерение локальной анизотропии окружения отдельных частиц наноагрегатов является сложной экспериментальной задачей, требующей разработки отдельной методики. Однако возможно наблюдение эффекта влияния локальной геометрии на электродинамические свойства наноагрегатов по косвенным признакам

при изменении макроскопической структуры агрегатов, сопровождающейся соответствующим изменением локального окружения частиц (локальной структуры).

К числу наиболее чувствительных относится метод регистрации изменений в спектрах плазмонного поглощения агрегатов благородных металлов в процессе изменения их локальной структуры, поскольку чем больше разброс значений локального поля вблизи частиц агрегата, определяемый локальной конфигурацией окружения частиц, тем большим оказывается разброс сдвигов их собственных резонансов. Именно дисперсии сдвигов резонансов соответствует величина уширения полосы плазмонного поглощения агрегатов наночастиц благородных металлов.

Можно назвать несколько основных причин сужения спектра плазмонного поглощения фрактальных агрегатов связанных наночастиц при неизменности их размера: а) увеличение межчастичных зазоров, приводящее к уменьшению электродинамического взаимодействия частиц (см., например, [8]), б) уменьшение локальной анизотропии окружения частиц агрегата при возрастании степени его упорядоченности, сопровождающееся уменьшением вблизи пробной частицы самосогласованного поля, создаваемого окружающими частицами [4, 9]. Последнее возможно в случае трансформации неупорядоченных фрактальных структур в квазиупорядоченные или периодические коллоидные структуры, а также в плотные упаковки частиц [5].

Влиянию на спектры поглощения агрегатов фактора уменьшения локальной анизотропии окружения частиц ранее не уделялось должного внимания и именно оно является предметом настоящей работы. В обоих случаях изменение расположения частиц приводит к уменьшению локального поля вблизи резонансных частиц. Отметим, что изменение диэлектрической проницаемости окружающей среды (ϵ_h) при ее слабой спектральной зависимости приводит лишь к параллельному сдвигу контура плазмонного поглощения $\omega_{pl} \propto 1/\sqrt{\epsilon_a + 2\epsilon_h}$ (ϵ_a – константа).

2. ЭКСПЕРИМЕНТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

2.1. Эксперимент с полимерными матрицами

Один из возможных непрямых методов контроля геометрии агрегатов наночастиц основан на исследовании их спектров плазмонного поглощения. Для экспериментальной реализации наиболее удобны фрактальные агрегаты наночастиц серебра, внедренные в полимерную матрицу, которая может быть подвергнута равномерному сжатию. Выбор наночастиц серебра обусловлен наличием у них в видимом диапазоне спектра изолированного и до-

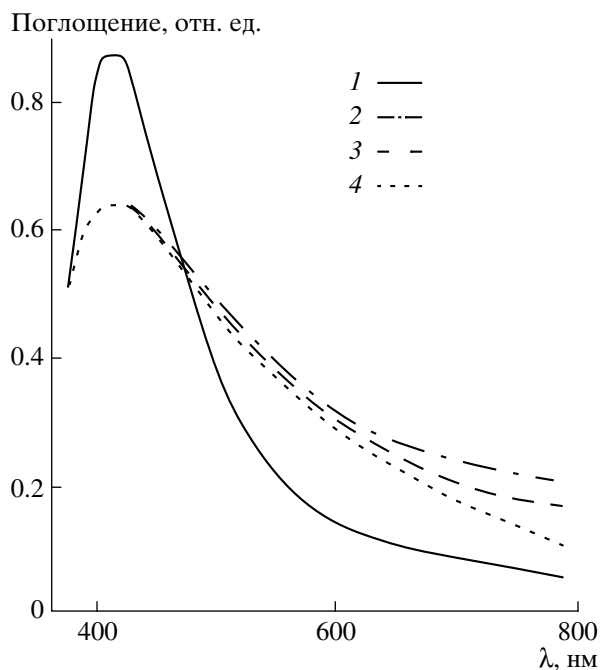


Рис. 1. Спектры поглощения гидрозоля серебра в неагрегированной дисперсии (1) и агрегатов серебра, внедренных в желатиновую матрицу на различных этапах ее дегидратации (2–4).

статочно узкого плазмонного резонанса ($\lambda_{pl} \approx 400$ нм), лежащего в стороне от полосы межзонного поглощения. Как известно [9, 10], образование рыхлых агрегатов сопровождается значительным уширением спектра плазмонного поглощения, охватывающим весь видимый и часть ИК-диапазона спектра. Взаимосвязь амплитуды локального поля в резонансных доменах агрегата с величиной сдвига его оптического резонанса обсуждается в работах [1–3, 11]. Таким образом, величина уширения длинноволнового крыла спектра плазмонного поглощения наноагрегатов серебра может служить индикатором среднего значения локального электромагнитного поля, и, следовательно, средней по частицам агрегата степени локальной анизотропии.

Для выполнения эксперимента были приготовлены желатиновые матрицы размером $1 \times 5 \times 10$ см³, в которые до стадии гелеобразования в исходный водный раствор желатина добавлялся сильно агрегированный гидрозоль серебра. Использовался электростатически стабилизированный гидрозоль серебра, полученный восстановлением ионов серебра в водном растворе AgNO_3 с помощью NaBH_4 [9, 12] (концентрация электролита 2.5×10^{-3} М). Размеры отдельных частиц серебра составляют 5–50 нм при размере межчастичных зазоров в агрегатах менее 0.5 нм, при этом размеры агрегатов могут превышать 1 мкм. Спектры поглощения этого гидрозоля в видимом диапазоне спектра до начала агрегации представлены на

рис. 1 (кривая 1). Ускоренная фотостимулированная агрегация гидрозоля [13] с образованием протяженного крыла в спектре плазмонного поглощения (кривая 2) достигалась облучением золя солнечным светом в течение 4–6 минут. Этот гидрозоль добавлялся в водный раствор желатина до объемной концентрации серебра в смеси порядка 5×10^{-6} – 10^{-5} . В такой матрице частицы агрегатов оказывались жестко связанными с полимерной сеткой исходного геля желатина. На следующем этапе матрица подвергалась постепенной дегидратации, в результате которой ее объем уменьшался приблизительно в 10 раз.

Спектр поглощения матриц исследовался с помощью дифференциального спектрофотометра СФ-20. Для измерений приготавливались две матрицы. В канал сравнения спектрофотометра устанавливалась идентичная исследуемой желатиновая матрица, но без серебра. Таким образом, собственный спектр самого желатина из спектральных кривых композитной среды вычитался, а реальное поглощение принадлежало только наноагрегатам серебра.

Кривые 2–4 на рис. 1 соответствуют поглощению агрегатов серебра, внедренных в желатиновую матрицу, в процессе ее дегидратации. Дегидратация и сжатие матрицы сопровождались изменением структуры агрегатов, определяемой условием точечного касания поверхностей соседних частиц (точнее, их касанием плотной частью адсорбционного слоя), что физически соответствует большим значениям ван-дер-ваальсовых сил на столь малых расстояниях и невозможностью разъединения частиц.

В отличие от образования плотных агрегатов в высококонцентрированных золях в процессе хаотической коагуляции, которые в силу фактора случайности всегда сохраняют локальную анизотропию окружения, рыхлые фрактальные агрегаты, подвергнутые уплотнению, постепенно утрачивают это свойство (сохраняя при этом, в целом, глобальную структуру и оставаясь фрактальными, по крайней мере, на начальном этапе сжатия). Такое изменение локальной структуры связано с тем, что связанные частицы в процессе дегидратации матрицы, смещаясь, стремятся заполнить все возможные пустоты внутри агрегата, что, очевидно, сопровождается уменьшением локальной анизотропии окружения частиц.

На рис. 2 представлены результаты численных расчетов процесса сжатия матрицы с внедренным в нее рыхлым агрегатом, состоящим из 700 частиц. Показаны основные стадии данного процесса, соответствующие 10-кратному уменьшению объема матрицы с агрегатом и его однородному сжатию. Генерация исходных агрегатов осуществлялась в соответствии с методом [10, 14], имитирующим об-

разование агрегатов при коагуляции частиц в процессе их случайных броуновских столкновений.

Из рисунка видно, что сжатие сопровождается изменением структуры агрегатов. При этом условии в процессе сжатия реальной матрицы связанные частицы сначала заполняют пространство между ветвями агрегатов, что придает им большую компактность. При дальнейшем сжатии происходит перераспределение частиц и внутри самих ветвей, что сопровождается быстрым уменьшением локальной анизотропии. При дальнейшем сжатии процесс локальной перестройки ускоряется.

Численное моделирование сжатия агрегата осуществлялось путем последовательного умножения координат всех частиц исходного агрегата на коэффициент, меньший единицы (~ 0.95). При этом на каждом шаге выполнялась процедура приведения соседних частиц к условию точечного касания, если в результате умножения координат возникает их геометрическое пересечение. Это достигается путем их соответствующего раздвигания. Устойчивая структура получается за несколько десятков итераций.

Помимо этого простейшего способа моделирования процесса сжатия агрегата нами были рассмотрены и реализованы более сложные модели с многоядерной конденсацией частиц в больших агрегатах, поскольку некоторые экспериментальные данные позволяют предположить, что такой вариант сжатия также возможен. В частности, в этих моделях вводится несколько центров конденсации частиц в пределах отдельных субагрегатов. По мере сжатия субагрегатов их центры также постепенно сближаются.

Такие исследования представляют самостоятельный интерес и требуют учета специфических условий, в которых происходит сжатие реальных агрегатов. В нашем случае интерес представляло прежде всего исследование общей тенденции в зависимости фактора локальной анизотропии, усредненного по всем частицам агрегата, от степени сжатия рыхлого агрегата в процессе его трансформации в плотную хаотическую упаковку частиц. Нами было показано, что во всех рассмотренных случаях фактор локальной анизотропии при сжатии агрегатов снижался.

На рис. 3 представлены результаты расчетов зависимости фактора локальной анизотропии $S_l^2 = \langle \hat{v}_\alpha^2 \rangle - \langle \hat{v}_\alpha \rangle^2$ (при имитации мультипольности [1]), усредненного по всем частицам агрегата, от объема матрицы и, соответственно, степени сжатия агрегата (\hat{v}_α – главные значения тензора локальной анизотропии [1, 2]). Как видно из рисунка, фактор локальной анизотропии в процессе сжатия агрегата стремится к минимуму, что соответствует тенденции к формированию изотропного окруже-

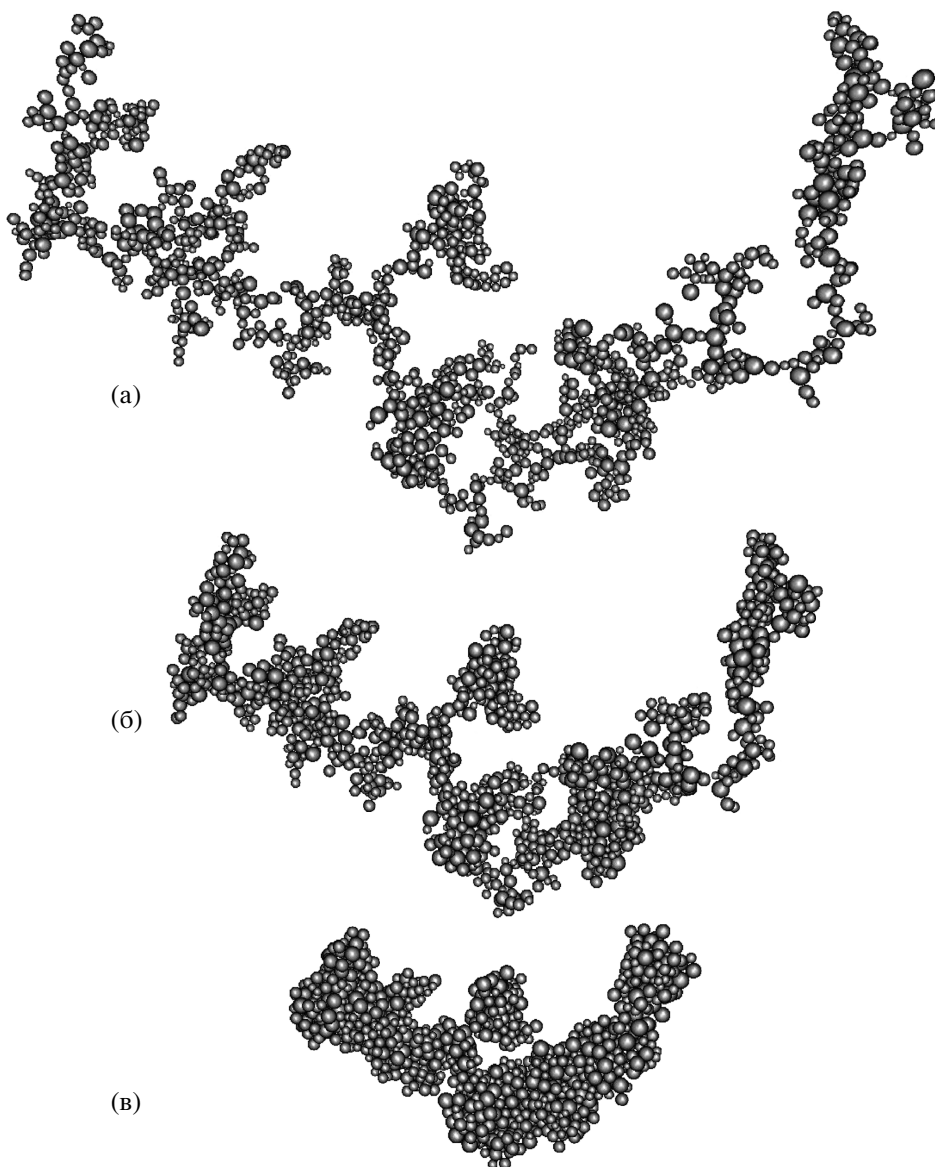


Рис. 2. Эволюция агрегатов при численном моделировании процесса сжатия: (а) – исходный агрегат из 700 одинаковых частиц и агрегаты на стадиях, соответствующих линейному сжатию в 1.4 (б) и 2.5 раза (в). Среднее по агрегату значение фактора локальной анизотропии (S_l), соответствующей трем стадиям процесса равно: 1.04 (а), 0.99 (б) и 0.81 (в).

ния отдельных частиц агрегата. Достижение параметром S_l^2 значений близких к нулю возможно лишь для агрегатов типа периодических коллоидных структур с максимально плотной упаковкой частиц и их количестве в агрегате (N), приближающимся к нескольким десяткам тысяч. Последнее связано с тем, что с уменьшением N возрастает доля и вклад в $\langle S_l \rangle$ частиц, находящихся вблизи поверхности плотного агрегата, у которых окружение заведомо анизотропно.

В плотных агрегатах уменьшение S_l сопровождается уменьшением самосогласованного поля соседних частиц и, соответственно, уменьшением добавки

к локальному электромагнитному полю. Последнее влечет за собой уменьшение сдвига собственных резонансов частиц, уменьшение разброса их значений и сокращение протяженности длинноволнового крыла спектра поглощения [1, 11].

Наибольший интерес в настоящей работе представляли исследования изменений структуры реальных агрегатов, внедренных в матрицу. Мы попытались сравнить структуру агрегатов наночастиц серебра до внедрения в желатиновую матрицу, а также после их внедрения и полной дегидратации матрицы. Исследование структуры агрегатов в матрицах осуществлялось в тонких срезах, толщина которых не превышала предел,

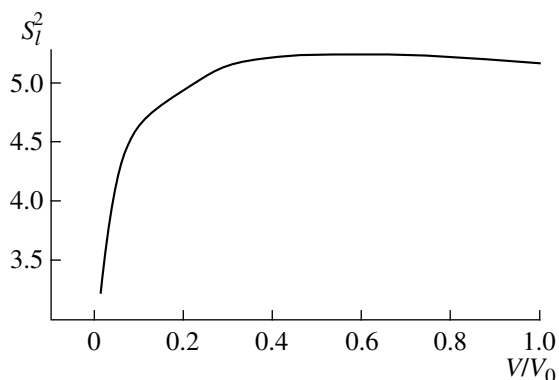


Рис. 3. Изменение фактора локальной анизотропии S_l^2 сжимающегося фрактального агрегата из 1500 частиц в зависимости от относительного объема матрицы в процессе ее 10-тикратного сжатия.

необходимый для просвечивания лучом электронного микроскопа и получения информативных приемлемых по контрасту изображений. Эта толщина в различных образцах составила от 200 до 700 нм. На рис. 4 приведены некоторые из изображений с разным разрешением и контрастом, полученные с помощью просвечивающего

электронного микроскопа ПРЭМ-200. Контраст изображений сильно ухудшался при увеличении толщины среза и возрастании расстояния от объекта до выходной поверхности среза (см, например, изображения 4, 5 на рис. 4). Как видно из изображений, структура исходных агрегатов (изображения 1, 2) в гидрозольях принципиально отличается от таковых в срезах (изображения 3–6). Первые имеют рыхлую структуру с большими внутренними пустотами, а у вторых проявляется тенденция к уплотнению и формированию более плотных сгущений частиц со значительным уменьшением объема внутренних пустот. Очевидно, что такие изменения сопровождаются локальной перестройкой агрегатов, которые приобретают сходство с плотными хаотически упакованными агрегатами сферических частиц.

Эволюция спектра плазмонного поглощения агрегатов наночастиц серебра в процессе сжатия желатиновой матрицы соответствует кривым 3 и 4 на рис. 1. Кривая 3 соответствует начальному желеобразному состоянию матрицы, кривая 4 – стадии полной дегидратации, сжатия и затвердевания желатина. На рис. 1 эти кривые приведены к общему максимуму ($\lambda_{pl} \approx 400$ нм) для точного сравнения формы длинноволнового крыла.

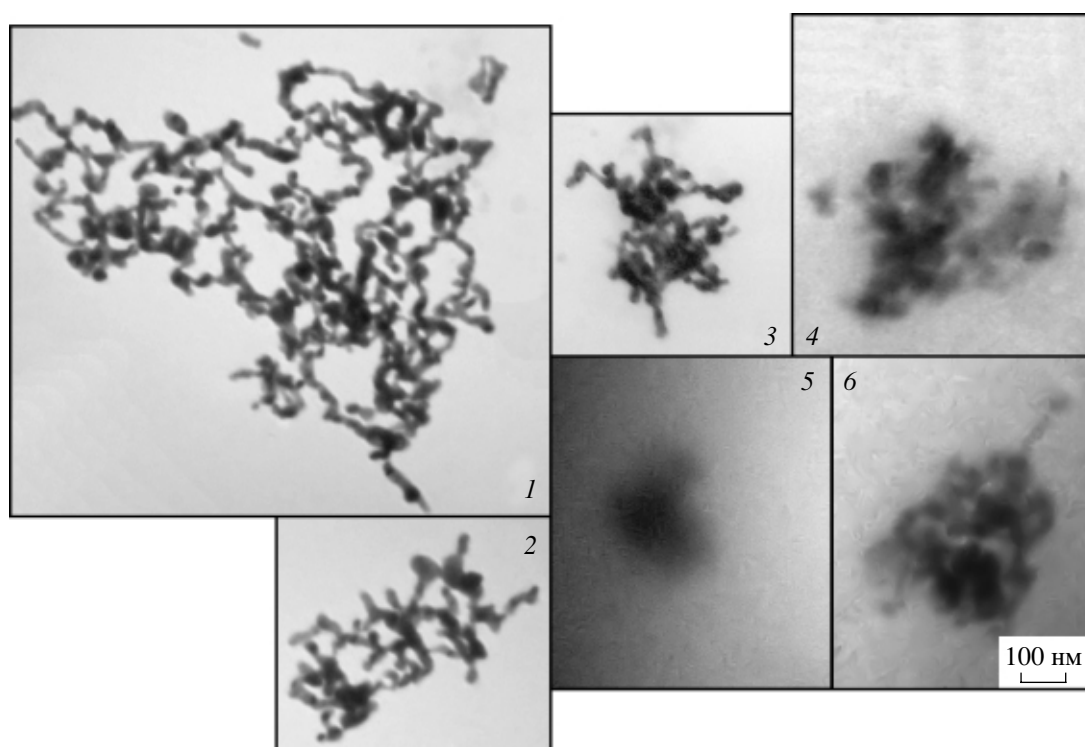


Рис. 4. Сравнительные электронно-микроскопические изображения структуры агрегатов серебра в гидрозоле до их внедрения в желатиновую матрицу (1, 2) и характерных структур, обнаруженных в тонких (толщиной от 200 до 700 нм) срезах матрицы в стадии ее полной дегидратации (3–6). Разрешение и контраст изображения зависели от толщины среза и положения объекта по отношению к выходной поверхности среза (слева и справа изображены разные агрегаты).

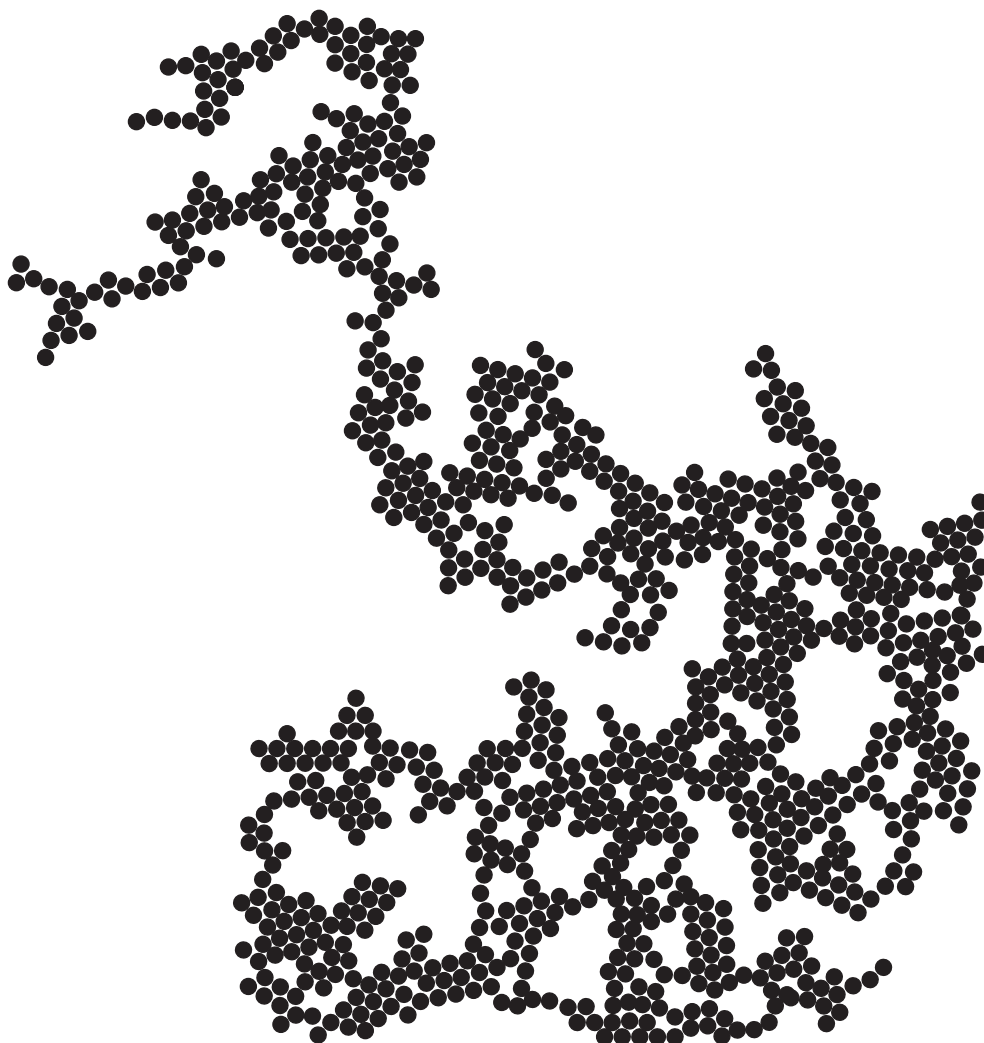


Рис. 5. Пример неупорядоченных двумерных агрегатов, выращенных при численном моделировании, с включениями квазипериодических островковых субструктур в ансамбле металлических наночастиц ($N = 1000$, монодисперсные частицы, значительная часть которых в островках коагулирует в дальнем потенциальном минимуме).

В эксперименте в серии из пяти независимых измерений статистически воспроизводилась закономерность, состоящая в постепенном уменьшении протяженности длинноволнового крыла (рис. 1). По сути дела, такой же эффект уменьшения протяженности длинноволнового крыла спектра наблюдался в [4] в процессе самоупорядочения агрегатов наночастиц серебра в растворе гексана и их трансформации в двумерные сверхрешетки (с соответствующим уменьшением локальной анизотропии).

2.2. Эксперимент с наноагрегатами полимерсодержащих гидрозолей серебра

В нашей работе [14] было обращено внимание на то, что в зависимости от толщины адсорбционного слоя частиц (можно добавить также, что и от степени покрытия поверхности частиц полимер-

ными молекулами) в процессе спонтанной агрегации некоторые субагрегаты могут приобретать как неупорядоченную, так и квазиупорядоченную структуру (для наглядности на рис. 5 представлен двумерный случай квазиупорядоченности). В отличие от рис. 5, в реальных агрегатах квазиупорядоченная структура трехмерна. В последнем случае субагрегаты обладают более низкой локальной анизотропией окружения [2] по сравнению с цепочечными локально анизотропными структурами [9]. Квазиупорядоченность структуры отдельных субагрегатов (или фрагментов агрегата) в нашем случае возникает за счет действия силы упругости, вызванной деформацией адсорбционных слоев контактирующих частиц и формировании дальнего потенциального минимума [15, 16].

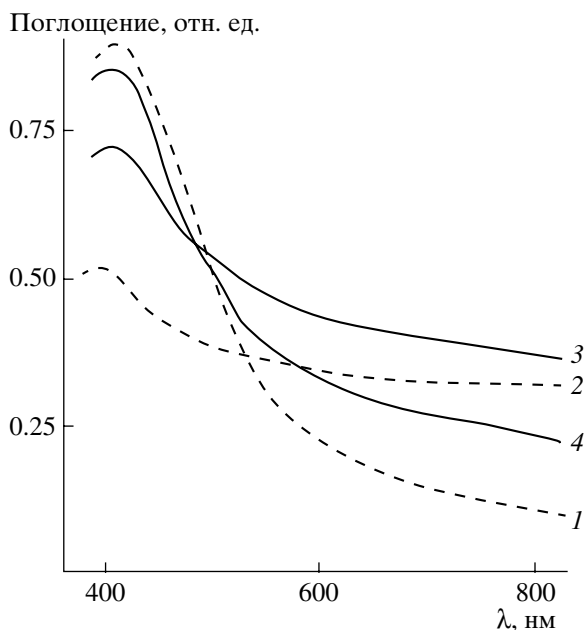


Рис. 6. Спектры поглощения исходного и агрегированных гидрозолей серебра с различной начальной концентрацией ПВП в дисперсионной среде: 1 – исходный золь, 2 – золь, агрегированный в отсутствие ПВП, 3 – образец 1, 4 – 2.

В соответствии с данными работ [1–4], протяженность длинноволнового крыла спектра плазмонного поглощения наноагрегатов серебра при одинаковых межчастичных зазорах должна сокращаться в зависимости от доли частиц, вовлеченных в квазиупорядоченные островки больших агрегатов, что также представляет собой проявление фактора структурного упорядочения агрегатов.

Для экспериментальной проверки данного утверждения были приготовлены аналогичные вышеописанным гидрозоли серебра, но с изначальным добавлением в дисперсионную среду поливинилпирролидона (ПВП) при двух различных значениях концентрации: $C_1 = 2 \times 10^{-8}$ М (образец 1) и $C_2 = 10^{-7}$ М (образец 2). Ускоренная агрегация гидрозолей достигалась за счет их облучения солнечным светом в течение 10 мин [13], после чего агрегативное состояние гидрозолей изменялось очень медленно. Спектры поглощения агрегированных коллоидов представлены на рис. 6.

Как видно из полученных зависимостей, протяженности длинноволнового крыла спектра плазмонного поглощения у образцов 1 и 2 отличаются: чем больше в гидрозоле концентрация ПВП, тем меньше протяженность длинноволнового крыла. Для выяснения причины этого эффекта с помощью микроскопа ПРЭМ-200 были

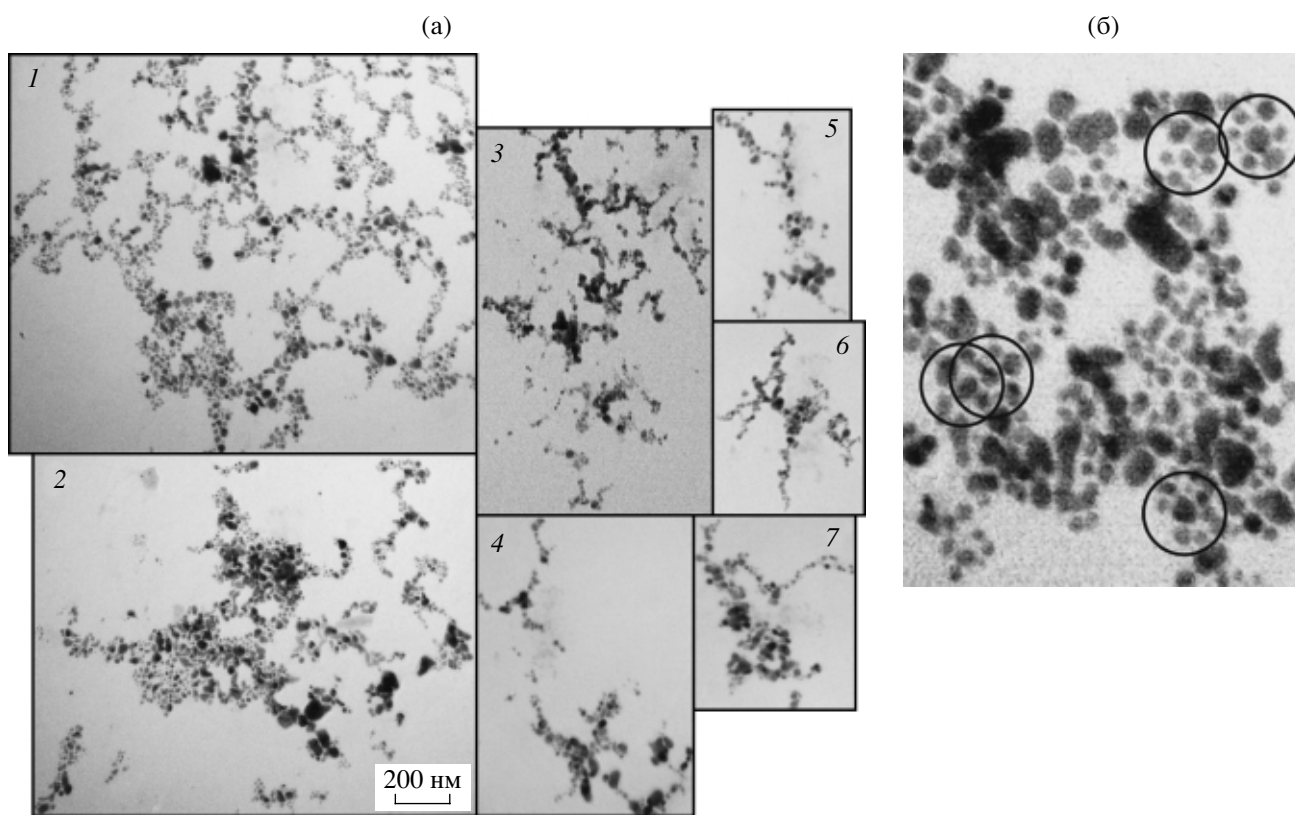


Рис. 7. Изображения агрегатов наночастиц в золях с различной концентрацией ПВП (а): изображения 1, 2 – образец 2, изображения 3–7 – образец 1; увеличенный фрагмент изображения 1 с квазиупорядоченной структурой частиц (б).

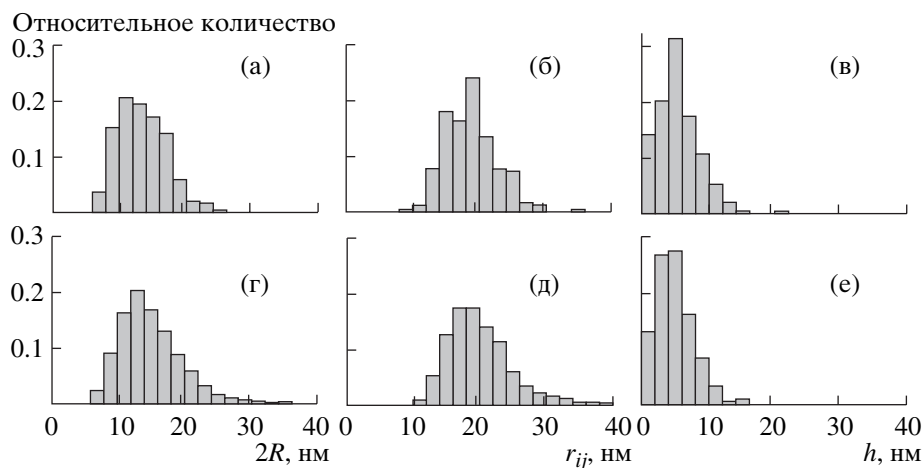


Рис. 8. Гистограммы размеров частиц (а, г), межцентровых расстояний соседних частиц (б, д) и межчастичных зазоров (в, е) в образце 1 (а–в) и 2 (г–е).

получены микроизображения серии агрегатов обоих образцов. Характерные структуры представлены на рис. 7: изображения 1, 2 – образец 2, изображения 3–7 – образец 1. Из этих изображений при обработке нескольких тысяч частиц были получены гистограммы трех типов для доминирующих (более 90%) фракций частиц (рис. 8а–е): размеров частиц $P(2R)$ (а, г), межцентровых расстояний соседних частиц $P(r_{ij})$ (б, д), и межчастичных зазоров $P(h)$ (в, е) для образцов 1 (а, б, в) и 2 (г, д, е).

Несмотря на различие концентраций ПВП, оказалось, что гистограммы отличаются незначительно, включая, прежде всего, межчастичные зазоры, как наиболее чувствительный параметр для спектров поглощения. Более того, в гистограмме $P(h)$ золя с большей концентрацией ПВП даже несколько преобладает фракция межчастичных зазоров $P(h = 4 \text{ нм}) < P_{\text{max}}(h = 6 \text{ нм})$, что должно было бы приводить к некоторому уширению спектра [17]. Отметим также, что фракция одиночных частиц в обоих типах золь пренебрежимо мала.

Таким образом, обнаруженные закономерности не дают основания утверждать, что причина сужения спектра плазмонного поглощения гидрозоля с более высокой концентрацией ПВП связана с возрастанием средних расстояний между частицами или изменением их размеров. Однако обращает на себя внимание принципиальное различие структуры агрегатов: большая часть частиц в агрегатах золя с более высокой концентрацией ПВП объединяется в островки с квазиупорядоченной структурой, имеющей тенденцию к формированию устойчивой гексагональной упаковки частиц и четко выраженные межчастичные зазоры. Эти квазиупорядоченные островки соединяются цепочечными структурами. На рис. 7б представлен уве-

личенный фрагмент изображения такого агрегата с выделенными в субагрегатах участками с упаковкой частиц близкой к гексагональной. В этих участках эффект наложения изображения частиц трехмерного агрегата в двумерной проекции проявляется минимально, что позволяет подтвердить наличие самоорганизующихся квазипериодических структур. Более качественные микроизображения квазипериодических агрегатов, формирующихся в аналогичных условиях, можно найти, например, в работе [4].

Очевидно, что в объеме гидрозоля, спектр поглощения которого мы исследуем, в реальных условиях в агрегатах могут формироваться трехмерные островки с квазиупорядоченными или регулярно упакованными структурами, снижающие среднюю локальную анизотропию агрегатов. Как показано на рис. 7а, квазидвумерными (с уменьшенной толщиной) агрегаты с большими межчастичными зазорами становятся в процессе препарирования образца. При взаимодействии агрегатов с объектодержателем, нанесенным на опорную сетку электронного микроскопа, они деформируются (сплюсываются); данный эффект описан в [18]. Подверженность деформациям таких агрегатов объясняется меньшей энергией межчастичного взаимодействия при коагуляции в дальнем потенциальном минимуме (доказательством данного типа коагуляции и является наличие фрагментов с упаковкой частиц близкой к гексагональной). Неидеальность упаковки объясняется, в частности, сильной полидисперсностью золя. Тем не менее, наблюдение в агрегатах двумерных периодических структур позволяет предположить возможность формирования и трехмерных периодических структур в объеме гидрозоля, поскольку это совершенно не противоречит общим принципам их формирования.

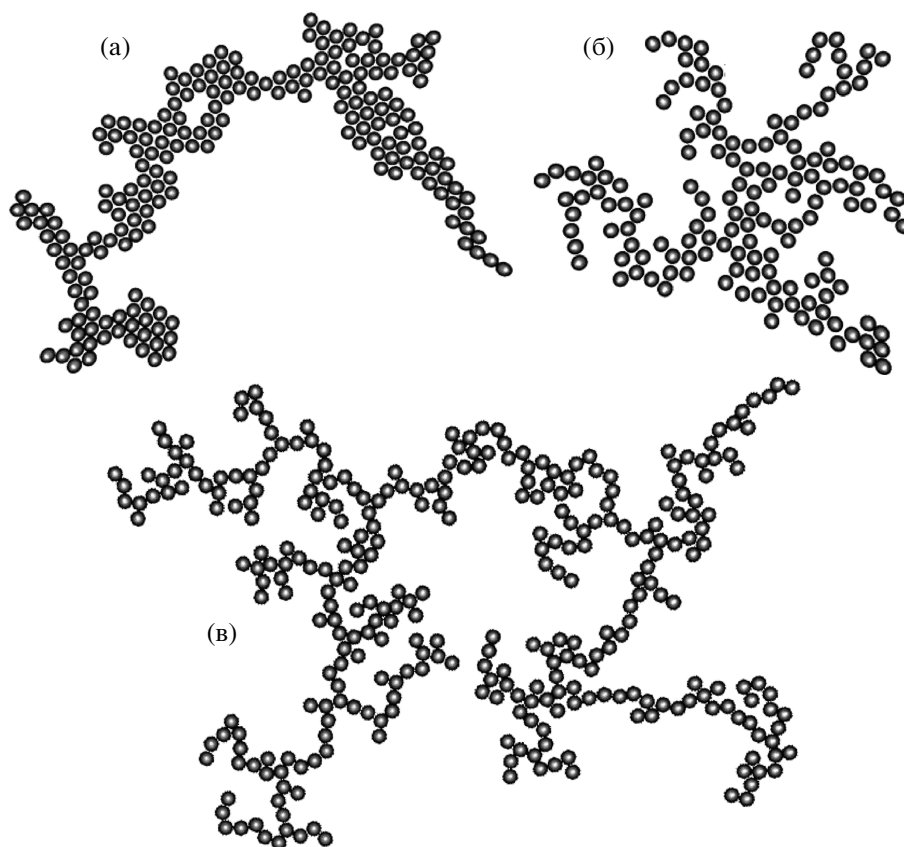


Рис. 9. Двумерные агрегаты с различной долей частиц, объединенных в островки с квазиупорядоченным расположением частиц.

Обнаружено, что в образце с меньшей концентрацией ПВП преобладает тенденция к объединению частиц в неупорядоченные, близкие к цепочным структуры (рис. 7а, изображения 3–7).

Общая тенденция изменения структуры монодисперсных (по размеру частиц) агрегатов с разной фракцией частиц, вовлеченных в квазиупорядоченные субагрегаты, представлена серией модельных агрегатов на рис. 9а–9в. Очевидно, что среднее по агрегату значение локальной анизотропии в агрегатах типа (а–в) возрастает. На рис. 10 представлен пример моделирования роста полидисперсного агрегата с гистограммой распределения частиц по размерам, соответствующей рис. 8д, с островками квазиупорядоченности (средняя толщина адсорбционного слоя частиц 0.1 диаметра). Математическое моделирование процесса самоупорядочения агрегатов осуществлялось с помощью метода, представленного в работе [14].

В данной работе мы не рассматриваем причин формирования разного типа структуры агрегатов при изменении концентрации ПВП. Для нас важна выявленная зависимость спектра поглощения от структуры агрегатов. Что касается причин морфологических различий, то они могут быть связаны как с неполным покрытием поверхности

некоторой фракции частиц полимером, так и с насыщением адсорбционных слоев, при котором избыток полимера остается в дисперсионной среде. С учетом такого насыщения различия структуры агрегатов могут быть связаны и с незначительными отличиями гистограмм, прежде всего для $P(2R)$ образцов 1 и 2 (рис. 8), с учетом высокой чувствительности процесса образования упорядоченных коллоидных структур к форме суммарного межчастичного потенциала [15]. Ответы на вопросы о наблюдаемых морфологических различиях будут даны в отдельной работе.

Таким образом, одним из вероятных объяснений различия спектров плазмонного поглощения двух рассмотренных типов гидрозолей является тенденция к коагуляции частиц в квазиупорядоченные структуры (субагрегаты) в золе с большей концентрацией ПВП и, следовательно, к уменьшению средней по агрегату локальной анизотропии.

Дополнительным аргументом в пользу выдвигаемой нами концепции являются результаты, представленные в [19]. Отличием этой работы от нашей является то, что те же самые закономерности сужения спектра плазмонного поглощения от степени упорядоченности агрегатов монодисперс-

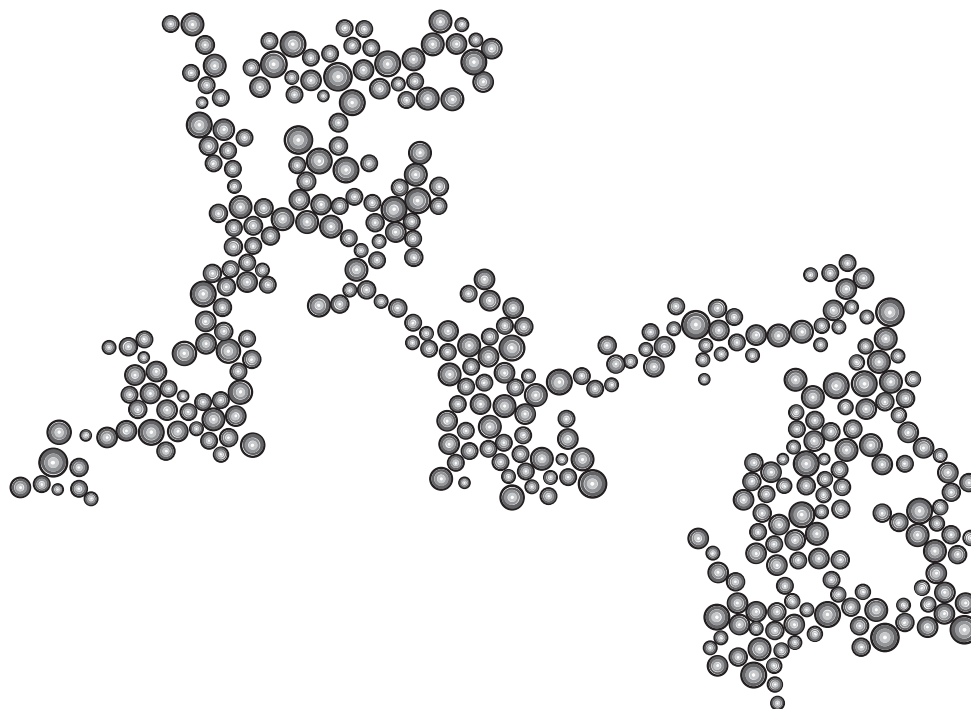


Рис. 10. Пример двумерного агрегата, выращенного при моделировании агрегации золь полидисперсных частиц с функцией распределения по размерам, соответствующей рис. 8д и толщине адсорбционного слоя частиц 0.1 диаметра.

ных наночастиц и формировании упаковок частиц с гексагональной структурой наблюдались и в гидрозольях золота, однако авторами они объяснены не были.

Данный результат совершенно аналогичен тенденции сужения спектра плазмонного поглощения в процессе структурного самоупорядочения золь серебра и золота, обсуждавшийся в работе [4]. В рамках концепции [1, 2] обнаруженные нами закономерности, так же как и результаты работ [4, 19] впервые получают наглядное объяснение.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Увеличение степени упорядоченности агрегатов наночастиц с плазмонным поглощением (при одинаковых межчастичных зазорах) соответствует уменьшению локальной анизотропии окружения частиц в агрегатах. Это сопровождается уменьшением протяженности длинноволнового крыла спектра поглощения и является одним из важных факторов, определяющих форму контура полосы плазмонного поглощения.

Полученные спектральные закономерности в различных экспериментах с а) уплотняющимися коллоидными агрегатами серебра в полимерной матрице процессе ее сжатия и б) самоорганизующимися в квазипериодические структуры наночастицы полимерсодержащих гидрозольей серебра можно рассматривать в качестве свидетельств

влияния локальной структуры наноагрегатов на их электродинамические характеристики.

Эти результаты, в совокупности с данными работ [1–4, 19] позволяют сделать вывод о том, что высокая локальная анизотропия агрегатов металлических наночастиц играет доминирующую роль в появлении локально усиленных электромагнитных полей в данном типе объектов. Очевидно, что изменение локального поля при локальной перестройке структуры агрегатов будет проявлять себя не только в изменении спектров поглощения, но и в других оптических эффектах, включая комбинационное рассеяние света, нелинейно-оптические процессы и т. д.

В связи с обнаруженными в настоящей работе закономерностями, а также на основании выводов, сделанных в работах [1–3], на наш взгляд, по крайней мере применительно к коллоидным системам возникает необходимость уточнения термина “оптика фрактальных наноструктур” и замены его на более универсальный термин “оптика локально анизотропных наноструктур”, отражающий физическую картину явлений в данном типе объектов.

Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (№ 05-03-32642а), Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (№ НШ-6612.2006.3), РНП ВШ (№ 2.1.1.1814), СО РАН (№ 33).

Авторы благодарят В.А. Маркеля и Е.М. Аверьянова за обсуждение работы и полезные замечания, а также С.М. Жаркова за получение электронно-микроскопических изображений.

Авторы отмечают важную роль работ Е.М. Аверьянова [20–22] по оптике анизотропных молекулярных сред, которые способствовали развитию представлений о влиянии локальной анизотропии коллоидных агрегатов на их оптические свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпов С.В., Герасимов В.С., Исаев И.Л., Подавалова О.П., Слабко В.В. // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. № 2. С. 178.
2. Karpov S.V., Gerasimov V.S., Isaev I.L., Markel V.A. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 205425
3. Karpov S.V., Gerasimov V.S., Isaev I.L., Markel V.A. // J. Chem. Phys. (Communications) 2006. V. 125. P. 111101.
4. Taleb A., Petit C., Pileni M.P. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 2214.
5. Markel V.A., Shalaev V.M., Stechel E.V. et al. // Phys. Rev. B. 1996-I. V. 53. P. 2425.
6. Sarychev A.K., Shubin V.A., Shalaev V.M. // Phys. Rev. E. 1999. V. 59. P. 7239.
7. Gresillon S., Aigouy L., Boccarda A.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 452.
8. Klebtsov N.G., Melnikov A.G., Yu-lin Xu // Proc. VII Int. Conf. on Electromagnetic and Light Scattering by Non-spherical Particles "Electromagnetic and Light Scattering: Theory and Applications". Bremen. 2003. P. 147.
9. Карпов С.В., Слабко В.В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003.
10. Markel V.A., Pustovit V.N., Karpov S.V. et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. 054202.
11. Stockman M.I. Optics of Nanostructured Materials. New York: Wiley, 2003. P. 147.
12. Butenko A.V., Danilova Yu.E., Chubakov P.A. et al. // Z. Phys. D. 1990. V. 17. P. 283.
13. Карпов С.В., Слабко В.В., Чиганова Г.А. // Коллоид. журнал. 2002. Т. 64. С. 474.
14. Карпов С.В., Герасимов В.С., Исаев И.Л., Обущенко А.В. // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. С. 484.
15. Ефремов И.Ф. Периодические коллоидные структуры. Л.: Химия, 1971.
16. Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2004 Т. 73. С. 123.
17. Карпов С.В., Басько А.Л., Попов А.К., Слабко В.В. // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. С. 773.
18. Weitz T.A., Oliveria M. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 1433.
19. Shan Lin, Mei Li, Dujardin E. et al. // Adv. Mater. 2005. V. 17. P. 2553.
20. Аверьянов Е.М. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск: Наука, 1999.
21. Аверьянов Е.М. // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 66. С. 805.
22. Аверьянов Е.М. // Оптич. журн. 1998. Т. 65. № 7. С. 5.