

УДК 541.18.182.024

ПРОИСХОЖДЕНИЕ АНОМАЛЬНОГО УСИЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ ВО ФРАКТАЛЬНЫХ АГРЕГАТАХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

© 2007 г. С. В. Карпов*, В. С. Герасимов**, И. Л. Исаев**, О. П. Подавалова**,
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 30.06.2006 г.

Показано, что анизотропия локального окружения металлических наночастиц с плазмонным поглощением во фрактальных агрегатах является наиболее важной и универсальной характеристикой, лежащей в основе их уникальных электродинамических свойств. Отмечено, что именно эта морфологическая особенность, а не фрактальное распределение частиц в агрегатах как таковое играет доминирующую роль в проявлении эффектов усиления локального поля. При этом фрактальные агрегаты обладают способностью усиливать локальные электромагнитные поля лишь по причине присущей им локальной анизотропии; макроскопические характеристики агрегатов не оказывают заметного влияния на их электродинамические взаимодействия с внешним полем. Введена количественная характеристика локальной анизотропии. Установлена статистическая взаимосвязь между фактором локальной анизотропии и фрактальной размерностью агрегатов D в диапазоне $1.6 < D < 2.8$. Обнаружена независимость локальной анизотропии от фрактальной размерности в широком диапазоне значений $1.6 < D < 2.5$, за исключением диапазона $D > 2.5$, соответствующего агрегатам с плотной упаковкой частиц, в котором фактор локальной анизотропии стремится к нулю. Обнаружена сильная корреляция в пространственном расположении в агрегатах частиц с максимальным значением локальной анизотропии окружения и напряженности локального электромагнитного поля на примере агрегатов наночастиц серебра для видимого диапазона спектра; выявлена поляризационная зависимость этой корреляции. Отмечена возможность использования параметров локальной анизотропии для определения степени дефектности коллоидных кристаллов оптическими методами.

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования фрактальных наноструктур в дисперсных системах приобрели особую актуальность в связи с обнаружением у них весьма необычных физических свойств и возможностью их использования в многочисленных приложениях [1–7]. В частности, необычными свойствами обладают низкоразмерные агрегаты наночастиц в гидрозолях металлов, перколяционных наноструктурах [8], нанокомпозитах типа “металл–диэлектрик”, в которых в полосе плазмонного поглощения экспериментально были обнаружены эффект гигантского (до 10^5 – 10^6 раз) усиления нелинейно-оптических процессов [2, 9–12], эффект оптической памяти [13, 14], усиление лазерной генерации растворов молекулярных красителей в присутствии коллоидных агрегатов частиц серебра [10] и т. д.

Фрактальное строение таких агрегатов подтверждается дробным показателем степени в зависимости числа частиц (N) от радиуса инерции агрегатов R_g : $N \propto R_g^D$, где D – фрактальная размерность. В [5] было показано, что образование

рыхлых фрактальных агрегатов, в отличие от случайных и плотно упакованных коллоидных структур, является причиной резкого изменения оптических характеристик коагулирующих зольей металлов и, в частности, спектров поглощения.

Стоит отметить, что во всех работах проявление необычных электродинамических свойств наноагрегатов приписывается именно их фрактальной структуре, характеризующейся размерностью D . Кроме того, на том же принципе построены некоторые модели, описывающие свойства сверхпроводников [15] и магнитных материалов, высокая магнитная восприимчивость которых объясняется наличием фрактальной структуры в распределении магнито-дипольно взаимодействующих нанокристаллитов (см., например, [16]).

Наличие подобных представлений послужило толчком к появлению большого количества работ, посвященных методам определения фрактальной размерности реальных коллоидных агрегатов и других фрактально-структурированных нанокомпозитов (см., например, [17–19]).

В работе [20] мы впервые обратили внимание на то, что данный подход требует существенного уточнения. Более того, мы утверждаем, что уникальность физических свойств фрактальных коллоидных структур базируется на другом их фундаментальном свойстве – локальной анизотропии окружения частиц. Именно эта структурная особенность физических фракталов играет ключевую роль в электродинамических взаимодействиях [20] и оказывается наиболее универсальной применительно к взаимодействиям агрегатов сферических наночастиц с внешними полями, включая постоянные электрические и магнитные поля.

Цель настоящей работы состояла в исследовании статистической взаимосвязи фрактальной размерности агрегатов наночастиц и их локальной структуры (структуры окружения каждой отдельной частицы агрегата) на различном удалении от нее; обсуждении понятия локальной анизотропии с помощью простейших качественных моделей, а также способов ее количественного описания; установлении корреляции фактора локальной анизотропии окружения и локального значения электромагнитного поля с учетом поляризации внешнего излучения; получении свидетельств в пользу того, что локальная анизотропия окружения частиц фрактальных агрегатов является доминирующим фактором, определяющим появление локально усиленных электромагнитных полей в данном типе объектов.

2. ТЕОРИЯ

Анизотропия локальной структуры присуща фрактальным наноагрегатам из-за характерной для них цепочечной структуры. Такой тип структуры является принципиально важным отличительным признаком фрактальных агрегатов и, в свою очередь, именно он становится первопричиной возникновения локально усиленных электромагнитных полей вблизи резонансных внешнему излучению частиц таких агрегатов. Последнее и сопровождается проявлением у этого типа объектов целой гаммы уникальных физических эффектов, среди которых особый интерес представляют оптические и нелинейно-оптические явления.

Для того чтобы пояснить смысл понятия локальной анизотропии, обратимся к качественным моделям. Прежде всего обратим внимание на то, что в разветвленных цепочечных структурах коллоидных фрактальных агрегатов (рис. 1) каждая их частица имеет сильно анизотропное окружение из других частиц. Наглядной качественной иллюстрацией механизма влияния фрактальной геометрии коллоидных агрегатов, а значит, и свойственной им локальной анизотропии окружения на распределение в агрегате локальных электромагнитных полей, являются диполь-дипольные взаимодействия в системе близко расположенных малых металличе-

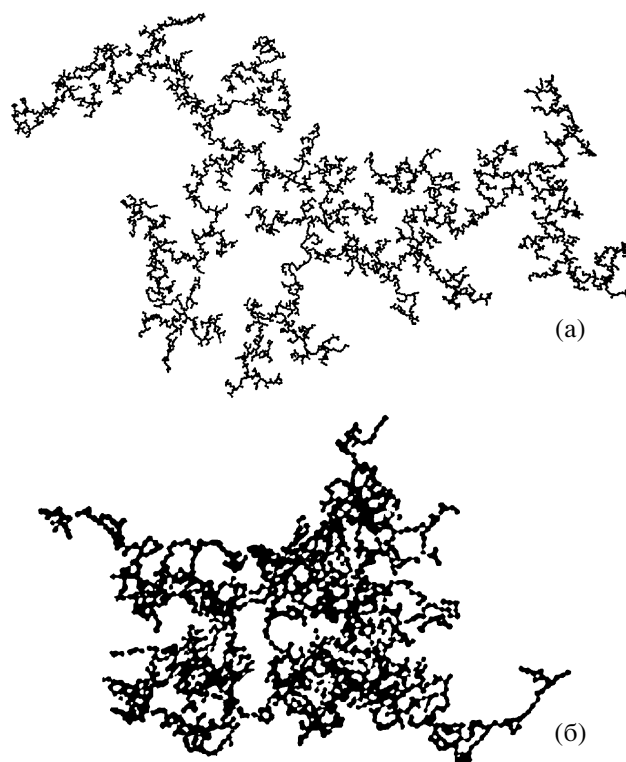


Рис. 1. Цепочечные структуры в двумерном (а) и квазидвумерном (б) фрактальных агрегатах наночастиц.

ских частиц сферической формы и одинакового размера (рис. 2), помещенных во внешнее высокочастотное электромагнитное поле. Прокомментируем влияние локальной анизотропии с помощью рис. 2, на котором изображены разные варианты окружения отдельной (пробной) частицы (отмечена пунктирной окружностью). Если представить себе пробную частицу в качестве произвольной частицы агрегата, то возможны несколько простейших типов ее окружения другими частицами (варианты б, в, г, рис. 2). Прежде всего, рассмотрим случаи максимально анизотропного окружения пробной частицы. Для этого рассмотрим только ортогональные (01, 02) (г) по отношению к направлению внешнего поля E или только коллинеарные (С1, С2) пары частиц (в) на рис. 2. Свойством диполь-дипольного взаимодействия является то, что самосогласованное поле, создаваемое наведенными на соседних частицах диполями, обращается в нуль при усреднении по сферически симметричному распределению. Качественно это иллюстрируется рисунком 2б, из которого видно, что силовые линии полей диполей, наведенных на частицах ориентированных ортогонально и коллинеарно, входят в пробную частицу в противоположных направлениях и при строгом усреднении вклада всех соседних частиц, окружающих пробную, в трехмерном случае взаимно компенсируются. В этих условиях

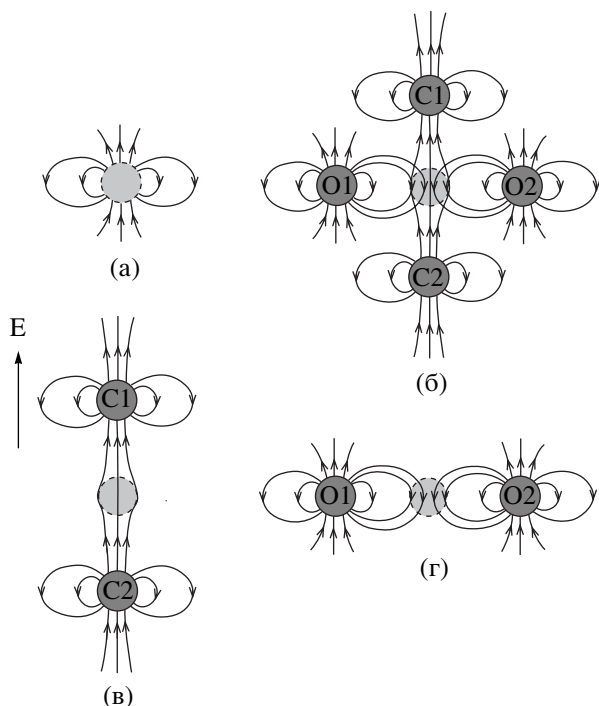


Рис. 2. Конфигурации силовых линий при диполь-дипольном взаимодействии частиц во внешнем переменном электрическом поле E : собственное наведенное диполя на пробной частице (а), при ее изотропном окружении (б), для коллинеарных (С1, С2) (в) и ортогональных (О1, О2) (г) направлению внешнего поля соседних пар частиц.

локальное поле не отличается от внешнего. Если оставить только ортогональные пары окружающих частиц (О1, О2), то они создадут добавку к локальному полю вблизи пробной частицы, которая, в отличие от изотропного окружения, оказывается нескомпенсированной и приобретает отрицательный знак. В случае же только коллинеарных пар такая добавка положительна. То есть, под влиянием коллинеарных конфигураций (С1, С2) локальное поле усиливается за счет создаваемых ими полей. Разумеется, при оценке вклада в локальное поле пар (С1, С2) и (О1, О2) необходимо учитывать их ориентацию по отношению к направлению поля: изменение угла вызовет соответствующее изменение вклада. Подчеркнем, что представленное рассмотрение является чисто качественным.

В реальных дисперсных системах, например, в агрегированных золях серебра, усиление локального поля, создаваемое всеми окружающими частицами из коллинеарных конфигураций частиц агрегатов, на оптических частотах, благодаря резонансному характеру взаимодействия и достаточно высокой добротности поверхностного плазмонного резонанса может достигать десятков и сотен раз. Элементарная формула, позволяющая выполнить приблизительные количественные оценки

фактора усиления локального поля ($\Lambda_i = E_i/E$) для произвольной металлической частицы агрегата, приведена, в частности, в работах [9, 21, 22]. В этих работах в дипольном приближении показано, что вблизи резонанса в видимом и ближнем ИК диапазоне спектра с учетом изменения поляризуемости частиц вследствие их дипольного взаимодействия в агрегате фактор $\Lambda_i \sim (\epsilon' - 1)^2 / 3\epsilon''$, где ϵ' – действительная, а ϵ'' – мнимая часть диэлектрической проницаемости материала частиц. Аналогичное вышеприведенному соотношение для фактора усиления локального поля в парных агрегатах (димерах) получается из следующих рассуждений. Локальное поле вблизи частиц парного агрегата состоит из внешнего поля (E) и поля, создаваемого наведенным на соседней частице диполем: $E_i = E + d_j/r_{12}^3$, где r_{12} – расстояние между частицами, $d_i = \alpha_i E_i$ – наведенный на частицах радиуса R_i дипольный момент; поляризуемость i -й частицы равна $\alpha_i = R_i^3 (\epsilon_i - 1) / (\epsilon_i + 2)$, где $\epsilon_i = \epsilon_m / \epsilon_n$ – относительная диэлектрическая проницаемость материала частицы. Тогда выражение для напряженности локального поля приобретает вид $E_i = E / |1 - \alpha_i r_{12}^{-3}| \sim (\epsilon'^2 / 3\epsilon'' \epsilon_n) E$. Для получения последней части этого выражения использовано условие резонанса ($\omega_{pl} = \omega$): $\text{Re}(1 - \alpha_i r_{12}^{-3}) = 0$ и соотношение $|\epsilon'_m| \gg \epsilon''_m$, ϵ_n . С учетом того что для серебра в видимом и ближней части ИК-диапазона спектра $|\epsilon'_m| \gg 1$ с тенденцией к возрастанию с ростом длины волны (λ), а $\epsilon''_m \sim 1$, получаем вышеприведенные значения Λ_i .

Проявление эффектов деструктивной интерференции при диполь-дипольном взаимодействии частиц в резонансных доменах агрегата из-за дефазировки взаимодействующих в агрегате наведенных дипольных моментов соседних частиц (разброса их фаз колебаний $\Delta\phi_i \sim \pi$) возможно по ряду причин. Во-первых, если размеры системы превышают длину волны. Но в нашем случае, учитывая соотношения $R_i, r_{ij} \ll \lambda$, а также то, что доминирующий вклад в самосогласованное поле вносит лишь ближайшая частица, проявлением данного фактора можно пренебречь. Во-вторых, из-за отличия локальных окружений у частиц, примыкающих к пробной, их резонансные частоты, а значит и фазы колебаний ($\phi_i = \{ \arctg \Gamma \omega / [(\omega_{pl})_i^2 - \omega^2] \}$) могут отличаться. Однако в агрегате типа прямой цепочки частиц или с цепочечной структурой резонансных доменов (а именно в таких доменах и достигается максимальное усиление локальных полей) соседние частицы в коллинеарных конфигурациях имеют сходное окружение и, следовательно, близкие резонансные частоты. Эффект перенормировки поляризуемости частиц агрегата

вследствие сдвига резонансов $(\omega_{pl})_i$, а значит, и зависящих от резонансных частот сдвигов фаз колебаний был учтен в работах [9, 21, 22]. В общем случае рассмотренный эффект, также как и отклонение межчастичного вектора взаимодействующих пар от коллинеарного внешнему полю направления приводят к снижению локального поля. Более полно эти эффекты учтены в теоретических моделях оптического поглощения агрегатами наночастиц (см., например, [4]).

Отметим, что в реальных условиях картина взаимодействия частиц оказывается гораздо более сложной [23] из-за мультипольного характера взаимодействий. Тем не менее, тенденция к уменьшению локального поля вблизи частиц с изотропным окружением проявляется и в этом случае.

Увеличение локального поля вблизи отдельных частиц агрегата, как уже отмечалось, сопровождается сдвигом их резонансной частоты. В основополагающих работах по оптике фрактальных наноагрегатов (см. обзоры [2, 4]) эффект неоднородного уширения полосы поглощения был продемонстрирован как наиболее существенный при учете межчастичного взаимодействия. Для объяснения этого эффекта ограничимся качественными рассуждениями. Сдвиг резонансных частот происходит потому, что частицы в агрегатах, в отличие от их расположения на рис. 2, находятся друг от друга на расстояниях много меньших их радиуса (рис. 3). В этом случае пробная частица испытывает на себе, с одной стороны, усиление локального поля за счет самосогласованного поля всех окружающих частиц агрегата [4–6], а с другой стороны, соседние частицы с наведенными осциллирующими дипольными моментами создают и деполяризующее поле [2]. В простейшем случае электродипольного приближения деполяризующее поле возникает между разноименными полюсами соседних частиц, непосредственно примыкающими к пробной частице с противоположных сторон.

Так, например, в коллинеарном окружении вблизи как положительного, так и отрицательного полюса пробной частицы в каждый момент времени находится противоположный по заряду полюс соседней частицы. Синхронное взаимодействие с этими полюсами осциллирующего дипольного момента пробной частицы ослабляет притяжение полюсов собственного диполя пробной частицы, что проявляется в низкочастотном сдвиге его резонансной частоты (частоты плазмонного резонанса для металлических частиц). Качественно это можно интерпретировать как уменьшение эффективного коэффициента упругости осциллятора Лоренца (K_l), вызывающего соответствующее изменение резонансной частоты $\omega_{\text{res}} = \sqrt{K_l/m}$. В определенном смысле данный эффект аналогичен действию деполяризующего поля в полости ди-

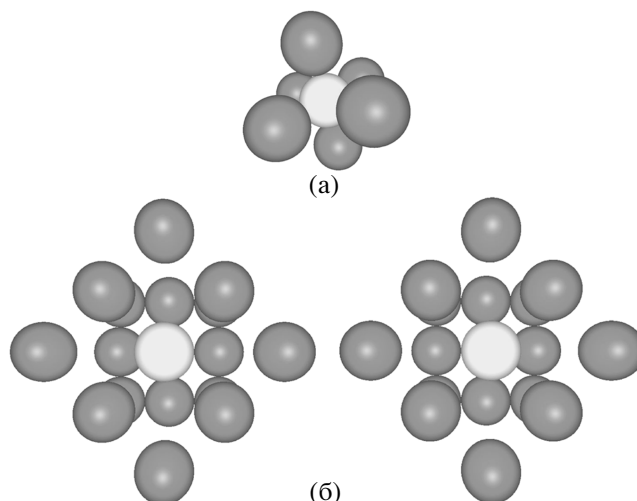


Рис. 3. Первая (а) и вторая (б) координационные сферы вокруг пробной частицы для кубической упаковки частиц (стереопара).

электрической матрицы, в которую помещена металлическая частица.

В ортогональном окружении деполяризующее поле от соседних частиц меняет знак и совпадает с внешним, но направлено противоположно самосогласованному полю. Это происходит потому, что при ортогональном расположении частиц как положительный, так и отрицательный полюсы диполя пробной частицы испытывает на себе притяжение не только со стороны противоположного полюса собственного диполя, но и противоположных полюсов близко расположенных соседних частиц. Такое взаимодействие приводит к возрастанию K_l и сопровождается высокочастотным сдвигом резонансной частоты пробной частицы [2]. Теоретическое рассмотрение этого вопроса применительно к агрегатам металлических наночастиц дано, например, в [7].

Локальные амплитуды самосогласованного и деполяризующего полей различны, но взаимосвязаны, поскольку доминирующий вклад в усиление локального поля вблизи пробной частицы и деполяризующее поле создается одними и теми же дипольными моментами, наведенными на соседних частицах, которые входят в ближайшую (первую) координационную сферу (см. пояснения ниже). То есть, чем больше в агрегатах связанных частиц самосогласованное поле, тем больше и деполяризующее поле, следовательно, тем большим будет сдвиг резонансной частоты пробной частицы. Соответственно, чем больше разброс значений локального поля вблизи частиц агрегата, определяемый разнообразием конфигураций окружения частиц, тем большим оказывается разброс сдвигов их собственных резонансов. Именно дисперсии сдвигов резонансов соответствует величина уширения полосы

плазмонного поглощения агрегатов наночастиц благородных металлов. При этом полоса неоднородного уширения спектра поглощения агрегата охватывает в 5–10 раз более широкий спектральный диапазон, чем ширина контура поглощения отдельной, невзаимодействующей частицы.

Рассмотренная модель позволяет ввести понятие резонансного домена фрактального агрегата наночастиц, представляющего собой произвольную частицу агрегата с ее индивидуальным локальным окружением из других частиц, которое и определяет величину сдвига резонанса центральной частицы. При этом любая частица окружения в свою очередь также является резонансным доменом, но с другой резонансной частотой, определяемой уже ее собственным индивидуальным окружением. Различие локального окружения даже у соседних частиц объясняет локальный характер оптического возбуждения в агрегате во внешнем монохроматическом поле: взаимодействие со светом нерезонансных частиц ослабляется. Именно в резонансном домене локализуется оптическое возбуждение на той же частоте. С учетом быстрого затухания поля диполя основная энергия возбуждения в дипольной моде (более 90%) локализуется в пределах 2–3-х диаметров соседних частиц, при этом локализация в пределах первой координационной сферы превышает 80%. Область пространственной локализации энергии возбуждения в модах высших мультиполей резко уменьшается.

Таким образом, эффекты, связанные со значительным усилением локальных электромагнитных полей, свойственны фрактальным структурам из-за локальной анизотропии окружения их частиц. Чем выше локальная анизотропия в окружении данного домена агрегата относительно направления поляризации внешнего поля, тем больше в нем усиление локального поля. Аналогичные эффекты в молекулярных системах, связанные с локальной анизотропией окружения, обсуждались в [24–26]. В этих работах теоретически рассмотрены вопросы поправок на локальное поле положения полос резонансного поглощения молекулярных сред.

В простейшем случае параметр, описывающий пространственное распределение частиц в агрегате вокруг произвольной частицы и количественно характеризующий степень локальной анизотропии ее окружения, с поправкой на учет полидисперсности частиц может быть определен выражением

$$S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, (j \neq i)}^{n_0} \frac{12}{l} [3(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})^2 - 1] \left(\frac{R_i R_j}{\langle R \rangle K r_{ij}} \right)^3, \quad (1)$$

где n_0 – число частиц, касающихся пробной i -й частицы, l – число вакансий вокруг пробной частицы (для кубической решетки $l = 6$, для гексаго-

нальной, обеспечивающей максимально плотное окружение, $l = 12$), N – число частиц в агрегате, либо в заданной области агрегата, в пределах которой производится усреднение, вектор $\mathbf{a} = \mathbf{E}/E$ задает выделенное направление, единичный вектор \mathbf{n} направлен от данной частицы i к соседним частицам j ($\mathbf{n} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$), $\langle R \rangle$, R_i , R_j – радиусы частиц – средний по агрегату, пробной и окружающих ее частиц; r_{ij} – расстояние между геометрическими центрами частиц, $K = 1$ при учете лишь дипольного взаимодействия частиц и $K = 1 : 1.62$ – при имитации мультипольного взаимодействия частиц [5], что достигается уменьшением реальных межчастичных расстояний путем умножения на коэффициент $K : r_{ij} = K(R_i + R_j)$ (учет мультипольности таким методом ограничивается лишь первой координационной сферой из-за короткодействия полей высших мультиполей). Учет полидисперсности в выражении (1) связан с зависимостью поляризуемости сферической частицы от ее радиуса $\alpha_i \propto R_i^3$. Рассчитываемая таким способом величина S строго привязана к выбору выделенного направления и может вычисляться в пределах разных сфер (точнее, сферических слоев) с внешними радиусами $3R$ (первая координационная сфера, рис. 3а), $5R$ (вторая координационная сфера, которую составляют частицы, непосредственно соприкасающиеся с частицами первой координационной сферы, рис. 3б) и т. д.

В общем случае S может рассчитываться как отдельно в сферических монослоях, так и в слоях произвольной толщины, заданной формы и положения, окружающих определенную частицу агрегата, и в их комбинациях.

Кроме того, можно вычислять как локальные (для произвольной пробной частицы) значения S , так и средние значения по всему агрегату или выделенному в нем объему. Усреднение выполняется

в соответствии с выражением $S = \langle S \rangle = N^{-1} \sum_{i=1}^N S_i$, где S_i – локальное значение параметра (в данном случае N – число частиц в агрегате или его фрагменте, по которому выполняется усреднение).

В рамках данного определения параметра локальной анизотропии его значения равны для линейной цепочки частиц, коллинеарной вектору \mathbf{a} , $S = 1$, а для ортогональной цепочки $S = -1/2$; для ортогонально ориентированного креста $S = -1$, и для плотно упакованной сферы $S = 0$. Для перечисленных тест-объектов эти значения S достигаются путем подбора числовых множителей в выражении (1).

Таким образом, коллинеарный тип локальной анизотропии (относительно выделенного направления и пробной частицы) составляют частицы, лежащие к пределам конуса (с вершиной, совпадающей с центром пробной частицы) и с углом раз-

ворота $\varphi \leq 57^\circ$ (угол определяется условием $3(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})^2 > 1$). Эти частицы относятся к коллинеарным конфигурациям, а остальные – к ортогональным (соответствующим условию $3(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})^2 < 1$).

Отметим, что определение фактора S с помощью выражения (1) передает основные особенности угловой и радиальной зависимости энергии взаимодействия пары диполей i , [27]: $U(r_{ij}) = [(\mathbf{d}_i \mathbf{d}_j) r_{ij}^2 - 3(\mathbf{d}_i \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{d}_j \mathbf{r}_{ij})] r_{ij}^{-5}$, где $\mathbf{d}_i = \alpha \mathbf{E}$. Выражение (1) может быть сведено к следующей упрощенной формуле $S_0 = \langle (3/2)(3(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n})^2 - 1) \rangle$. Это выражение в физике молекулярных анизотропных сред используется для описания степени ориентационной упорядоченности анизотропных молекул относительно выделенного направления \mathbf{a} [28, 29]. Здесь $(\mathbf{a} \cdot \mathbf{n}) = \cos \varphi$, φ – угол между выделенным направлением и главной осью молекулы. В выражении (1) φ соответствует угловой составляющей индикатрисы распределения окружающих частиц вокруг пробной частицы.

На рис. 4 приведен фрагмент большого агрегата наночастиц, у которого выделены участки с различными локальными конфигурациями. В отсутствие внешнего поля выделенное направление в системе может определяться осью макроскопической анизотропии агрегата $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = \max$. Такой выбор может быть оправдан тем, что в присутствии внешнего поля анизотропные агрегаты будут ориентироваться вдоль его силовых линий.

Однако в общем случае параметр, характеризующий локальную анизотропию, является тензором, при этом вычисляемые в лабораторной системе координат XYZ с помощью выражения (1) значения S (относительно направлений, задаваемых осями X, Y, Z) являются с точностью до постоянного множителя диагональными элементами этого тензора. Наиболее же универсальными характеристиками структуры наноагрегата являются главные значения тензора локальной анизотропии, которые показывают максимальную локальную анизотропию в направлениях главных осей тензора. Способ введения этого тензора и определение его главных значений приведены в нашей работе [20].

В общем случае агрегатов полидисперсных частиц тензор может быть представлен следующим выражением [20]:

$$\hat{v}_{\alpha, \beta}(\mathbf{r}_i) = \hat{v}_i = \frac{1}{3} \hat{I} - \sum_{j \neq i} v_j \left(\frac{\delta_{\alpha, \beta} - 3n_{\alpha}^{(ij)} n_{\beta}^{(ij)}}{r_{ij}^3} \right), \quad (2)$$

где $\alpha, \beta = \{x, y, z\}$, \hat{I} – единичный тензор, $\mathbf{n}^{(ij)} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ – единичный вектор, r_{ij} – расстояние между геометрическими центрами частиц, $v_j = 4\pi R_j^3/3$ – объем j -й частицы. Фактор v_j/r_{ij}^3 может быть за-

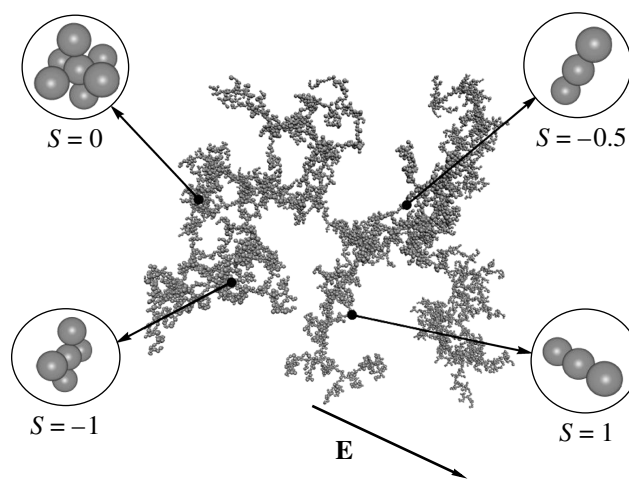


Рис. 4. Значения локальной анизотропии ($S^{(1)}$), соответствующие выделенным конфигурациям окружающих частиц в разных участках большого агрегата ($N = 2000$). Выделенное направление определяется вектором расстояния между наиболее удаленными частями агрегата (направлением оси макроскопической анизотропии).

менен на $(R_i^3 v_j) / (\langle R \rangle^3 r_{ij}^3)$, где $\langle R \rangle$ – средний по агрегату радиус частиц.

Наиболее полно параметр локальной анизотропии может быть определен с помощью главных значений тензора \hat{v}_{α} после его приведения к главным осям.

В этом случае степень локальной анизотропии S_l задается выражением

$$S_l^2 = \langle \hat{v}_{\alpha}^2 \rangle - \langle \hat{v}_{\alpha} \rangle^2, \quad (3)$$

где усреднение $\langle \dots \rangle$ выполняется по главным значениям \hat{v}_{α} .

Данная форма записи отражают тот факт, что чем больше разброс главных значений тензора, тем выше локальная анизотропия окружения. Ее уменьшение соответствует уменьшению разброса компонент тензора \hat{v}_{α} , а при изотропном окружении пробной частицы достигается равенство квадратов главных значений, что соответствует случаю $S_l = 0$.

Другой вид выражения для этого параметра может быть введен из аналогии компонент тензора \hat{v}_{α} и коэффициентов деполяризации эллипсоида [20]

$$S_l^2 = \langle (|z| + \hat{v}_{\alpha})^2 \rangle - \langle (|z| + \hat{v}_{\alpha}) \rangle^2, \quad (4)$$

где $z = 1/(\epsilon - 1)$. С учетом того что, по крайней мере для металлов, в части видимого и ИК-диапазона спектра $\max\{|\hat{v}_{\alpha}|\} \gg |\text{Re}z|, |\text{Im}z|$, в выражении

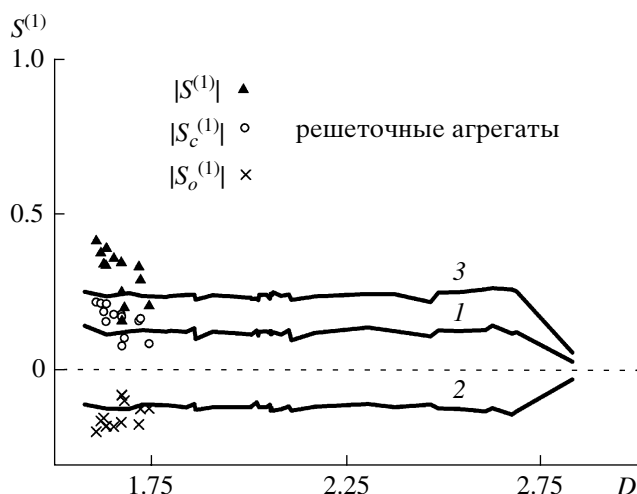


Рис. 5. Зависимости локальной анизотропии ($S^{(1)}$) от фрактальной размерности (D) агрегата монодисперсных частиц ($N = 500$) с учетом первой координационной сферы: 1 – коллинеарная ($S_c^{(1)} > 0$), 2 – ортогональная ($S_o^{(1)} < 0$) конфигурации частиц, 3 – сумма их модулей ($|S^{(1)}| = S_c^{(1)} + |S_o^{(1)}|$). 5–7 – расчетные значения $|S^{(1)}|$, $S_c^{(1)}$ и $S_o^{(1)}$ для серии решеточных агрегатов с тем же числом частиц.

(4) с большой точностью можно положить $z = 0$ и оно сводится к (3).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления общих закономерностей рассмотрим только агрегаты монодисперсных частиц. Установим статистическую взаимосвязь между локальной анизотропией и фрактальной размерностью агрегатов наночастиц $S(D)$. Для получения агрегатов с произвольной фрактальной размерностью использовался генератор, описанный в [23, 30]. Методы управления фрактальной размерностью при моделировании их роста является предметом самостоятельных исследований, результаты которых будут опубликованы в отдельном сообщении. В частности, фрактальная размерность генерируемых агрегатов могла изменяться путем введения внешней анизотропии, например за счет внешнего постоянного (однородного или центрально-симметричного) электрического поля, либо путем изменения формы ячейки, в которой образуется агрегат, и концентрации частиц.

3.1. Монодисперсные агрегаты

На рис. 5 приведены полученные средние (способ усреднения описан в разделе 2) по монодисперсным агрегатам зависимости локальной ани-

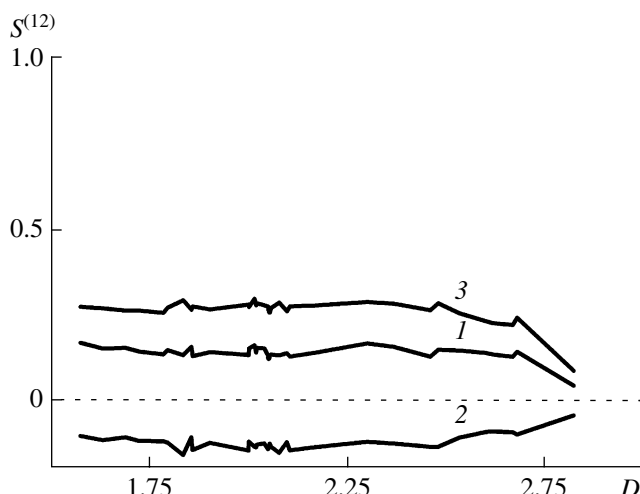


Рис. 6. Зависимости суммарного значения локальной анизотропии ($S^{(1)} + S^{(2)}$) первой и второй координационных сфер от фрактальной размерности агрегата монодисперсных частиц. Обозначения те же, что и у рис. 5.

тропии ($S^{(1)}$) от фрактальной размерности (D) агрегата, состоящего из $N = 500$ частиц, с учетом первой координационной сферы: для коллинеарных ($S_c^{(1)} > 0$) (кривая 1), ортогональных конфигураций частиц ($S_o^{(1)} < 0$) (кривая 2), суммы их модулей ($|S^{(1)}| = S_c^{(1)} + |S_o^{(1)}|$) (кривая 3). Для сравнения приведены расчетные значения $|S^{(1)}|$, $S_c^{(1)}$ и $S_o^{(1)}$ для решеточных агрегатов, традиционно используемых в электродинамических расчетах, с тем же числом частиц. Для решеточных агрегатов обнаружены статистические осцилляции локальной анизотропии ($\Delta S^{(1)}(D) = 0.1$) и превышение $S^{(1)}$ над средними значениями для вне-решеточных агрегатов с естественной структурой, достигающее величины 0.08 при тех же значениях D . Это является следствием принципиального различия структур агрегатов, полученных в решеточных и континуальных моделях [30]. Расчеты выполнены по совокупности 30000 агрегатов с различной фрактальной размерностью. На рис. 6 представлена зависимость суммарного значения локальной анизотропии ($S^{(1)} + S^{(2)}$) первой и второй координационных сфер от фрактальной размерности агрегата. Вклад в интегральную локальную анизотропию второй $S^{(2)}(D)$, а также более удаленных от пробной частицы координационных сфер рассчитывался с учетом уменьшения величины $S^{(2)}(D)$ по сравнению с $S^{(1)}(D)$ в соответствии с затуханием поля, наведенного на i -й частице диполя ($\propto r_{ij}^{-3}$).

Представленные на рис. 5 и 6 зависимости позволяют увидеть следующие характерные особен-

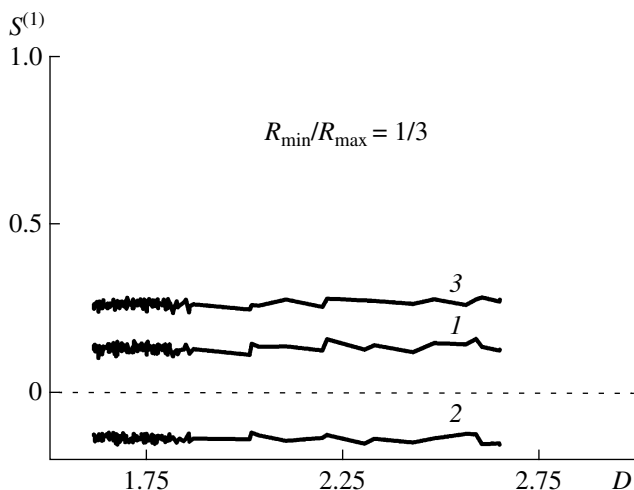


Рис. 7. Зависимости локальной анизотропии первой координационной сферы от фрактальной размерности агрегата полидисперсных частиц с пуассоновской функцией их распределения по размерам при соотношении максимального и минимального радиусов частиц 1 : 3. Обозначения те же, что и у рис. 5.

ности. Во-первых, агрегаты с размерностью $1.6 < D < 2.5$ обладают в этом диапазоне умеренной локальной анизотропией, не зависящей от D . Этот парадоксальный результат может объясняться тем, что такие агрегаты отличаются друг от друга лишь уменьшением объема внутренних пустот, но с сохранением особенностей локальной структуры. Обнаружено, что способность заметного усиления локальных полей утрачивается у агрегатов с размерностью, превышающей $D = 2.6-2.7$, при которой плотность упаковки частиц возрастает вследствие исчерпания (полного вытеснения) внутренних пустот в агрегате в процессе формирования агрегата и тенденцией к установлению изотропного локального окружения частиц, при котором усиления локальных полей не происходит. Условия для формирования агрегатов с максимально плотной упаковкой реализованы в использованной модели генерации.

3.2. Полидисперсные агрегаты

Необходимость исследования полидисперсных агрегатов связана с тем, что реальные коллоидные ассоциаты представляют собой сильно полидисперсные системы. В связи с этим средние расстояния между геометрическими центрами частиц определяются их размером, а электродинамический вклад пропорционален кубу их радиуса. Следовательно, даже в случае изотропного окружения, в полидисперсных агрегатах локальное поле может значительно отличаться от внешнего.

Исследования проводились для зависимости локальной анизотропии от фрактальной размерности $S(D)$ (рис. 7) с учетом совокупного вклада пер-

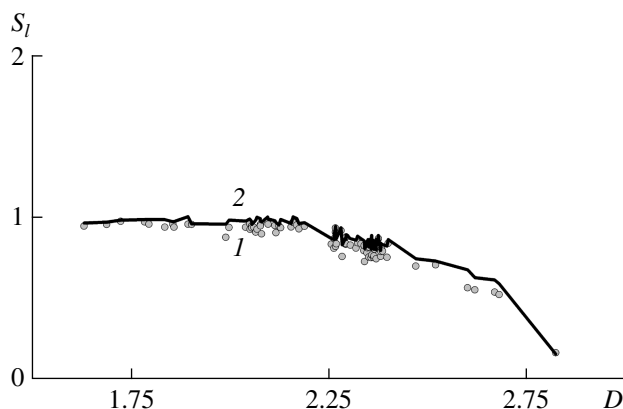


Рис. 8. Зависимости фактора локальной анизотропии (S_l) от фрактальной размерности агрегата монодисперсных частиц при имитации мультипольного характера взаимодействия частиц (в выражении (2) коэффициент $K = 1 : 1.62$ для частиц первой координационной сферы): 1 – расчет для первой координационной сферы, 2 – с учетом вклада всех частиц.

вой и второй координационных сфер, которая близка соответствующим зависимостям для суммарного вклада всех частиц агрегата. Зависимость $S(D)$ исследовалась для статистических наборов агрегатов с отношением минимального радиуса к максимальному $R_{\min}/R_{\max} = 1/3$ и пуассоновской функцией распределения частиц по размерам (рис. 7) для коллинеарных (кривая 1), ортогональных пар (кривая 2) и суммы их модулей (кривая 3). Полученный результат также подтверждает независимость локальной анизотропии от фрактальной размерности в широком диапазоне ее изменения.

На рис. 8 представлены зависимости, полученные на основе фактора $S_l(D)$, при условии имитации мультипольного характера взаимодействия частиц для монодисперсных агрегатов с $N = 800$ (в выражении (2) расстояние r_{ij} для частиц, входящих в первую координационную сферу, умножалось на коэффициент $K = 1 : 1.6$). Данная зависимость демонстрирует, что при учете мультипольных взаимодействий вклад первой координационной сферы по отношению к вкладу остальных частиц в данных условиях значительно возрастает. Этот результат доказывает, что причина усиления локального поля кроется в локальном окружении частиц.

На рис. 9 приведена зависимость от фрактальной размерности относительной доли частиц с максимальной локальной анизотропией окружения (с относительным значением $S = 0.8-1$). Показано, что доля таких частиц в агрегатах резко падает при $D > 2.5$ в случае как монодисперсных, так и полидисперсных частиц [20].

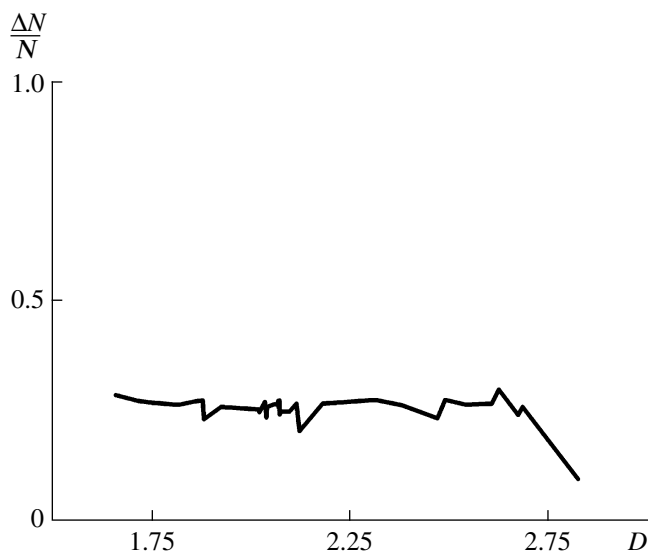


Рис. 9. Зависимость относительной доли доменов агрегата с максимальным значением локальной анизотропии ($S^{(1)} = 0.8-1$) от фрактальной размерности для $N = 800$.

4. КОРРЕЛЯЦИЯ СТРУКТУРНЫХ И ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОАГРЕГАТОВ

Для подтверждения основной идеи работы о взаимосвязи структурных и электродинамических характеристик наноагрегатов были выполнены сравнительные расчеты зависимости от номера частицы одних и тех же агрегатов локальной анизотропии $S(i)$ и нормированной величины наведенного на частицах квадрата дипольного момента $|\mathbf{d}^2(i)|$, количественно характеризующего величину локального оптического отклика. В [20] приводятся исследования этих зависимостей для фактора локального поля S_i , построенного на главных значениях тензора $\hat{v}_{\alpha\beta}$.

В настоящей работе исследуется корреляция отдельных диагональных элементов тензора $\hat{v}_{\alpha\beta}$ для того же направления поляризации. Расчеты нормированных дипольных моментов $(|\mathbf{d}(i)|/(R_i^3 |\mathbf{E}_0|), |\mathbf{E}_0|$ – амплитуда внешнего поля) выполнялись в рамках модели связанных мультиполей [23]. На рис. 10а приведены сравнительные зависимости от номера частицы фактора локальной анизотропии (суммы модулей S_c и S_0) для первой координационной сферы и суммарного вклада остальных сфер относительно оси Z ($S_i^{(1)}$ и S_0) и квадрата локального значения дипольного момента $|\mathbf{d}_z(i)|^2$, наведенного полем с поляризацией вдоль оси Z . Расчеты выполнены для длины волны $\lambda = 703$ нм и агрегата монодисперсных частиц ($N = 150, D = 1.79$). На рис. 10б представлены зависимости фактора локальной анизотропии (для

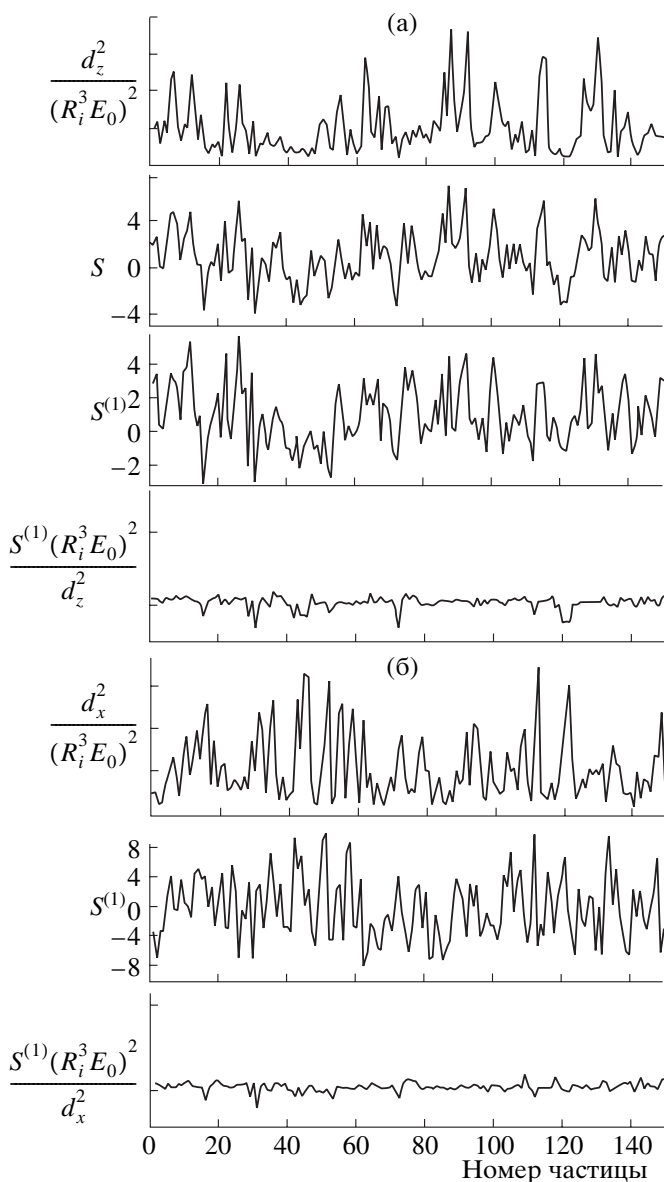


Рис. 10. Корреляционные зависимости для локальных значений фактора локальной анизотропии S (в произвольных единицах) относительно оси Z (с учетом вклада первой и всех остальных координационных сфер) (а), относительно оси X (с учетом вклада первой координационной сферы) (б) и локальных значений квадрата проекции на те же оси нормированного дипольного момента для фрактального агрегата ($N = 150, D = 1.79$).

первой координационной сферы) относительно оси ($S_i^{(1)}$) и квадрата локального значения дипольного момента $|\mathbf{d}_\alpha(i)|^2$ при поляризации поля вдоль оси X , рассчитанные на той же длине волны (расчеты выполнил В.А. Маркель). Визуальная корреляция этих параметров вполне очевидна, что подтверждается также и более сглаженной зависимостью от номера частицы отношения сравниваемых параметров $S^{(1)} : |\mathbf{d}_\alpha|^2 / (R_i^3 |\mathbf{E}_0|)^2$.

Наиболее удобным параметром, количественно описывающим степень корреляции двух переменных x и y , является коэффициент корреляции $r_c(S, |\mathbf{d}_\alpha|^2)$, который определяется выражением (α обозначает проекции на оси координат)

$$r_c(x, y) = \frac{\langle xy \rangle - \langle x \rangle \langle y \rangle}{\sqrt{(\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)(\langle y^2 \rangle - \langle y \rangle^2)}}. \quad (5)$$

В случае $r_c(S, |\mathbf{d}_\alpha|^2)$, усреднение $\langle \dots \rangle$ следует понимать как усреднение по наночастицам в агрегате. Например, $\langle S, |\mathbf{d}_\alpha|^2 \rangle = N^{-1} \sum_{i=1}^N S_i |\mathbf{d}_{i\alpha}|^2$ (здесь N – число частиц в агрегате). Корреляционные зависимости от длины волны излучения, полученные для фактора $S_i(i)$ и $|\mathbf{d}^2(i)|/(R_i^3 |\mathbf{E}_0|^2)$, опубликованы в [20] при этом r_c достигал значений 0.76 на длине волны 703 нм (полное совпадение соответствует $r_c = 1$). В нашем случае значения коэффициента корреляции $r_c(S, |\mathbf{d}_\alpha|^2/(R_i^3 |\mathbf{E}_0|^2))$ на той же длине волны достигают 0.86.

Отметим, что если дипольный момент рассчитывается для того же направления поляризации поля, относительно которого определяется фактор локальной анизотропии S_i , то корреляция этих параметров оказывается высокой. Если эти направления взаимно ортогональны, то корреляция значительно ухудшается. Этим подтверждается поляризационная зависимость фактора локальной анизотропии (см. также [20]).

Таким образом, представленные на рис. 8, 10 результаты показывают, что эффекты усиления поля во фрактальном агрегате носят локальный характер, при этом макроскопическая структура агрегата, его удаленные частицы практически не вносят вклад в величину локального оптического отклика.

Для сравнения на рис. 11а, б представлены стереопары одного и того же фрактального агрегата ($N = 150$, $D = 1.79$), состоящего из наночастиц серебра ($R = 5$ нм), на котором выделены участки с максимальными значениями дипольных моментов (а) и локальной анизотропии $S_c(i)$ (б) (оба параметра лежат в диапазоне относительных значений 0.8–1 от максимума). Как видно из этих рисунков, области максимального возбуждения и локальной анизотропии в одном и том же агрегате практически совпадают.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты в совокупности с данными работы [20], позволяют утверждать, что первопричиной появления уникальных электродинамических свойств у дисперсных сред, содержащих фрактальные агрегаты металлических наночастиц, является не макроскопическая, а ло-

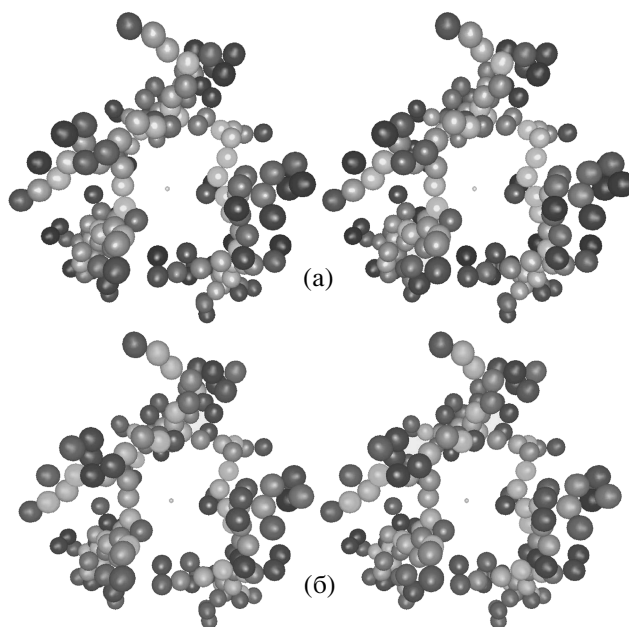


Рис. 11. Пространственные распределения участков фрактального агрегата ($N = 800$) с максимальным значением локальной анизотропии ($1 \geq S^{(1)} \geq 0.8$) (а) и локальных электромагнитных полей на длине волны $\lambda = 703$ нм для этого же фрактального агрегата, составленного из наночастиц серебра, (б). Более темный оттенок соответствует большему значению (стереопары). Для наблюдения объемной фигуры левое и правое изображение необходимо синтезировать в одно.

кальная геометрия агрегатов, точнее локальное окружение частиц. При этом само по себе фрактальное распределение частиц в агрегатах как таковое не имеет отношения к эффектам локального поля, а способностью усиливать локальные электромагнитные поля фрактальные агрегаты обладают лишь по причине присущей им локальной анизотропии окружения.

Параметр, количественно описывающий степень локальной анизотропии, являясь в первую очередь геометрической характеристикой, универсально пригоден для описания локальной структуры агрегатов сферических наночастиц из произвольного материала. Однако такие факторы, как гетерогенность агрегатов по материалу частиц, их полидисперсность, несферичность (и, следовательно, анизотропия их поляризуемости) в сочетании с хаотической ориентацией несферических частиц, также могут быть причиной проявления эффектов локального поля в наноагрегатах и влиять на их поляризуемости.

Исследование статистической взаимосвязи между интегральной по агрегату локальной анизотропией и фрактальной размерностью агрегатов в диапазоне от $1.6 < D < 3$ подтверждает отсутствие прямой связи между фрактальной размерностью

(в диапазоне значений $1.6 < D < 2.5$) и проявлением эффектов усиления локального поля.

Сравнительное исследование локальной анизотропии агрегатов, полученных в решеточных и континуальных моделях с одинаковой фрактальной размерностью показывает различие их локальной анизотропии относительно выделенного направления, которое может повлиять на электродинамические характеристики в случае поляризованного излучения. Однако в усредненных по направлениям координатных осей характеристиках локальной анизотропии такие отличия минимальны [20].

Обнаружена значительная корреляция в пространственном расположении в агрегатах доменов с максимальным значением локальной анизотропии и распределении локальных электромагнитных полей по частицам наноагрегатов серебра с идентичной структурой при воздействии на них излучением видимого диапазона спектра: была обнаружена поляризационная зависимость степени корреляции.

Исходя из общей идеи работы, наибольшего локального усиления внешнего электромагнитного поля в агрегатах металлических наночастиц в длинноволновой полосе плазмонного поглощения следует ожидать от ориентированных вдоль направления поляризации вытянутых агрегатов с максимальной макроскопической анизотропией. Фрактальные агрегаты с размерностью, лежащей в диапазоне $1.6 < D < 2.5$, при той же величине межчастичного зазора обладают более умеренной и приблизительно одинаковой способностью усиливать локальные электромагнитные поля. Агрегаты плотноупакованных частиц и газ хаотически расположенных частиц обладают низкой локальной анизотропией и, следовательно, слабым проявлением эффектов усиления локального поля [20]. Возрастание степени упорядоченности агрегатов наночастиц с плазмонным поглощением, а значит снижение их локальной анизотропии приводит к уменьшению протяженности длинноволнового крыла спектра плазмонного поглощения.

Введение параметра локальной анизотропии в оптику дисперсных систем, несет в себе важные преимущества. Во-первых, этот параметр является чисто пространственной, а значит и универсальной характеристикой локальной структуры агрегатов сферических наночастиц, состоящих из произвольного материала. Во-вторых, введение такого параметра позволяет предсказывать положение в наноагрегатах участков с аномально высокими значениями локального поля без точного решения электродинамической задачи. В-третьих, локальная величина введенного параметра является наиболее удобным и точным индикатором дефектов в периодических одномерных, дву-

мерных и трехмерных коллоидных структурах при установлении корреляции локальной анизотропии и величины уширения спектра поглощения для конкретной системы. Это может найти важное практическое применение при разработке непрямых методов экспресс-контроля степени дефектности трехмерных коллоидных фотонных кристаллов на основе металлических наночастиц, исследовании их оптических свойств, также как и для разработки новых оптических методов нанопоники в целом.

Авторы благодарят В.А. Маркеля (университет Пенсильвании, США) за предоставление расчетов локальных дипольных моментов частиц исследованных агрегатов и обсуждение работы, Е.М. Аверьянова за обсуждение работы и полезные замечания. Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-32642а), РНП ВШ (проект № 2.1.1.1814), Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации (проект НШ-6612.2006.3) и СО РАН (проект № 33).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kreibig U., Vollmer M.* Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer-Verlag, 1995.
2. *Карпов С.В., Слабко В.В.* Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003.
3. *Ролдугин В.И.* // Успехи химии. 2003. Т. 72. С. 931; Т. 72. С. 1027.
4. *Shalaev V.M.* // Physics Reports. 1996. V. 272. P. 61
5. *Markel V.A., Shalaev V.M., Stechel E.V. et al.* // Phys. Rev. B. 1996-I. V. 53. P. 2425.
6. *Шалаев В.М., Штокман М.И.* // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. С. 509.
7. *Stockman M.I.* Optics of Nanostructured Materials. New York: Wiley, 2000. P. 173.
8. *Sarychev A.K., Shubin V.A., Shalaev V.M.* // Phys. Rev. E. 1999. V. 5. P. 7239.
9. *Butenko A.V., Danilova Yu.E., Chubakov P.A. et al.* // Z. Phys. 1990. V. 17. P. 283.
10. *Lepeshkin N.N., Kim W., Safonov V.P. et al.* // J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. 1999. V. 8. P. 191.
11. *Журавлев Ф.А., Орлова Н.А., Плеханов А.И. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. С. 264.
12. *Shalaev V.M., Poliakov E.Y., Markel V.A.* // Phys. Rev. B. 1996-I. V. 53. P. 2437.
13. *Карпов С.В., Понов А.К., Паутман С.Г. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. С. 528.
14. *Kim W., Safonov V.P., Shalaev V.M., Armstrong R.L.* // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. P. 4811.
15. *Kuzmin Yu.I.* // J. Low Temp. Phys. 2003. V. 130. P. 261.
16. *Shek C.H., Shao I.Z.* // Scripta Mater. 2001. V. 44. P. 959.

17. *Farestam T., Niklasson G.A.* // J. Phys.: Condens. Matter 1989. V. 1. P. 2451.
18. *Павлов Г.М., Мальченков Ю.Д.* // Вестник ЛГУ. 1991. Т. 4. С. 88.
19. *Weitz T.A., Oliveria M.* // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 1433.
20. *Karпов S.V., Gerasimov V.S., Isaev I.L., Markel V.A.* // Phys. Rev. B 2005. V. 72. P. 205425.
21. *Бутенко А.В., Данилова Ю.Е., Ишикаев С.М. и др.* // Изв. АН СССР. Серия физ. 1989. Т. 53. С. 1195.
22. *Раутиан С.Г., Сафонов В.П., Чубаков П.А. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. С. 200.
23. *Markel V.A., Pustovit V.N., Karпов S.V. et al.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 054202.
24. *Аверьянов Е.М.* Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск: Наука, 1999.
25. *Аверьянов Е.М.* // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 66. С. 805.
26. *Аверьянов Е.М.* // Оптич. журн. 1998. Т. 65. № 7. С. 5.
27. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория поля. М.: Наука, 1982.
28. *Zwetkoff W.* // Acta Physicochim. URSS. 1942. V.16. P. 32
29. *De Gennes P.G.* The physics of liquid crystals. Oxford: Clarendon Press, 1974.
30. *Карпов С.В., Герасимов В.С., Исаев И.Л., Обущенко А.В.* // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. № 4. С. 484.