

На правах рукописи

Герасимов Валерий Сергеевич

**ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРНЫХ И ОПТИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ
ПЛАЗМОННО-РЕЗОНАНСНЫХ НАНОКОЛЛОИДОВ**

Специальность 01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2011

Работа выполнена в *Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» и Учреждении Российской академии наук Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН.*

Научный руководитель: *доктор физико-математических наук, Карпов Сергей Васильевич*

Официальные оппоненты: *доктор физико-математических наук, Шкедов Иван Максимович*
доктор физико-математических наук, Черемисин Александр Алексеевич

Ведущая организация: *Институт вычислительного моделирования СО РАН*

Защита состоится «_____» _____ 2011 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 003.055.01 при Учреждении Российской академии наук Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН, расположенном по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке *Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН.*

Автореферат разослан «_____» _____ 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

А. Н. Втюрин

Общая характеристика работы

В диссертации исследована взаимосвязь макроскопической и локальной геометрии агрегатов наночастиц, образующихся в дисперсных системах. Обнаружена и исследована локальная анизотропия окружения частиц в неупорядоченных агрегатах фрактального типа, введен параметр, количественно характеризующий локальную анизотропию. Проанализированы физические механизмы эффекта усиления локального поля в агрегированных плазмонно-резонансных нанокolloидах, основанные на понятии локальной анизотропии, показана корреляция фактора локальной анизотропии и эффекта усиления локального поля в полосе плазмонного поглощения, включая поляризационную зависимость этой корреляции. Обнаружена и исследована структурная трансформация трехмерных агрегатов наночастиц при осаждении на плоскую диэлектрическую подложку. Показано, что изменение структуры осаждаемых агрегатов приводит к изменению их оптических свойств. Исследовано влияние на спектры экстинкции процесса кристаллизации плазмонно-резонансных нанокolloидов, дефектов коллоидных кристаллов, а также структурных превращений в этом типе дисперсных систем.

Актуальность работы

Исследования фрактальных наноструктур в дисперсных системах приобрели особую актуальность в связи с обнаружением у них весьма необычных физических свойств и возможностью многочисленных приложений [1–4]. В частности, подобными свойствами обладают агрегаты наночастиц фрактального типа в гидрозолях металлов, перколяционных наноструктурах, нанокomпозитах типа «металл-диэлектрик», в которых в полосе плазмонного поглощения экспериментально были обнаружены эффект гигантского (до $10^5 - 10^6$ раз) усиления нелинейно-оптических процессов, эффект оптической памяти, усиление лазерной генерации растворов молекулярных красителей в присутствии коллоидных Ag агрегатов и т. д.

В [2] показано, что образование рыхлых фрактальных агрегатов в отличие от случайных и плотно упакованных коллоидных структур, является причиной резкого изменения оптических характеристик коагулирующих золь металлов и, в частности, спектров поглощения.

В наших работах мы обратили внимание на то, что уникальность физических свойств неупорядоченных коллоидных агрегатов базируется на локальной анизотропии окружения входящих в них частиц, играющей ключевую роль во взаимодействиях частиц внутри агрегатов. Отметим, что понятие локальной анизотропии было введено в работах [5–7] применительно к взаимодействиям с оптическим излучением анизотропных молекулярных сред.

Применение элементов нанофотоники, синтезированных из плазмонно-резонансных наночастиц и их агрегатов, предполагает их размещение на тех-

нологических подложках. В этой связи исследование закономерностей взаимодействия наноагрегатов с диэлектрической подложкой, контактирующих с ней из объема гидрозоля, является практически важной задачей. Осаждение агрегатов на подложку может сопровождаться изменением их структуры и, соответственно, спектров экстинкции.

Однако в большинстве случаев исследования спектров экстинкции агрегированных дисперсных систем и структуры агрегатов выполняются в совершенно разных условиях. Оптические свойства исследуются в объеме гидрозолей, в котором неупорядоченные агрегаты фрактального типа трехмерны, а структурные свойства изучаются при осаждении таких агрегатов на плоскую поверхность объектодержателя электронного микроскопа. Но именно по электронно-микроскопическим изображениям таких деформированных агрегатов экспериментально определяются их характеристики, в частности, фрактальная размерность. В работе обращается внимание на то, что установление строгой корреляции между структурными и оптическими характеристиками наноагрегатов в таких условиях затруднительно.

Понимание физических механизмов взаимодействия коллоидных наноструктур с оптическим излучением способствует получению новых типов метаматериалов на основе наночастиц [2, 3]. Одним из востребованных типов наноструктур, лежащих в основе принципиально нового поколения наноразмерных устройств, позволяющих управлять электромагнитным излучением на наномасштабах, являются высокоупорядоченные образования, состоящие из плазмонно-резонансных наночастиц [2, 3]. В отличие от неупорядоченных объектов фрактального типа частицы могут быть упакованы в трехмерные и двумерные сверхрешетки (коллоидные кристаллы). В случае 3D-упорядоченных структур особый интерес представляют фотонные кристаллы с полосой пропускания, настраиваемой в широком диапазоне частот оптического излучения [8]. Отработка технологий получения бездефектных коллоидных кристаллов большого размера на основе плазмонно-резонансных наночастиц открывает перспективы их использования в элементах нанофотоники.

При изучении оптических свойств коллоидных кристаллов основное внимание уделяется спектрам экстинкции и отражения. Однако исследование этих спектров у экспериментальных образцов не позволяет выделить влияние в чистом виде того или иного фактора, а оптические характеристики определяются их совокупным вкладом. По этой причине важной составляющей таких исследований является применение расчетных методов. Применение этих методов позволяет выявить влияние на спектры экстинкции нанокolloидов как самого процесса кристаллизации, так и отдельных типов возникающих дефектов, а также предложить оптические методы контроля качества кристаллов.

Таким образом, обозначенные выше направления определяют актуаль-

ность исследований, выполненных в рамках настоящей диссертации.

Цели диссертационной работы

Исследование взаимодействия с оптическим излучением самоорганизующихся плазмонно-резонансных нанокolloидов с произвольной макроскопической и локальной геометрией наноагрегатов, установление взаимосвязи их структурных и оптических характеристик, а также особенностей проявления эффектов локального поля в этом типе объектов.

Конкретными задачами, решаемыми в рамках диссертации, являются:

1. Разработка трехмерных континуальных (внерешеточных) моделей генерации агрегатов сферических наночастиц с варьируемыми параметрами, воспроизводящих структуру естественных коллоидных агрегатов. Разработка способов количественного описания локальной структуры агрегатов; получение свидетельств в пользу того, что локальная анизотропия окружения частиц в рыхлых, неупорядоченных агрегатах является доминирующим фактором, определяющим появление локально усиленных электромагнитных полей в данном типе объектов.
2. Исследование понятия локальной анизотропии агрегатов наночастиц и ее количественное описание; установление корреляции локальных значений факторов локальной анизотропии окружения и усиления локального поля; реализация методов, позволяющих изменять локальную структуру агрегатов и экспериментально регистрировать признаки этого изменения.
3. Исследование особенностей структурной трансформации на примере трехмерного неупорядоченного агрегата наночастиц в квазидвумерную структуру при его взаимодействии с плоской диэлектрической подложкой и изучение влияния этого процесса на спектры экстинкции на примере агрегатов наночастиц серебра.
4. Выявление методами связанных диполей и связанных мультиполей факторов влияния различного типа дефектов коллоидных кристаллов на их спектры экстинкции.
5. Исследование оптическими методами проявления структурных превращений различного типа в монодисперсных коллоидных системах с плазмонно-резонансными частицами.

Научная новизна

Исследована локальная геометрия рыхлых коллоидных агрегатов фрактального типа. Разработаны внерешеточные модели генерации агрегатов сферических частиц, позволяющие исследовать процессы структурной самоорганизации в ансамблях наночастиц в условиях, соответствующих реальным

дисперсным системам.

Установлена корреляция локальных значений фактора локальной анизотропии и фактора усиления локального поля с учетом поляризационной зависимости этой корреляции.

Предложен обобщенный скалярный параметр, наиболее полно отражающий локальную геометрию агрегатов наночастиц с произвольной макроскопической структурой и отвечающий за усиление локального поля. Этот параметр построен на главных значениях тензора локальной анизотропии. На примере наноагрегатов серебра показано, что его локальные значения коррелируют с напряженностью локального электромагнитного поля при взаимодействии агрегата с внешней электромагнитной волной.

Показано, что именно фактор локальной анизотропии играет ключевую роль в проявлении эффектов локального поля. Предложены для экспериментальной реализации методы управления локальной геометрией рыхлых коллоидных агрегатов фрактального типа.

Исследованы особенности структурной трансформации трехмерных неупорядоченных агрегатов наночастиц в квазидвумерную структуру при его осаждении на диэлектрическую подложку и изучено влияния этого процесса на спектры экстинкции на примере агрегатов наночастиц серебра.

Методами связанных диполей и связанных мультиполей исследовано влияние на спектры экстинкции спонтанно кристаллизующейся дисперсной системы (на примере золя серебра) различного типа дефектов коллоидных кристаллов. Изучены структурные превращения в кристаллизующихся монодисперсных коллоидных системах с плазмонно-резонансными частицами и проявление этих превращений в спектрах экстинкции при разных значениях температуры системы.

Практическая значимость

Исследование локальной анизотропии фрактально-структурированных дисперсных систем и проявления в них эффектов усиления локального поля важно с точки зрения использования этих систем для повышения чувствительности методов спектроскопии примесных материалов, включая нелинейно-оптические методы.

Исследование структурной трансформации агрегатов наночастиц при их расположении на технологических подложках важно с точки зрения конструирования устройств, состоящих из плазмонно-резонансных наночастиц, позволяющих управлять оптическим излучением на наномасштабах.

Анализ закономерностей спектров экстинкции коллоидных кристаллов позволяет предложить экспресс-методы спектрального контроля степени дефектности коллоидного кристалла или методы мониторинга температурных структурных превращений.

Положения, выносимые на защиту

Локальная анизотропия окружения частиц в коллоидных агрегатах играет ключевую роль во взаимодействии этих агрегатов с внешним оптическим излучением.

Существует корреляция фактора локальной анизотропии агрегатов наночастиц и фактора усиления локального электромагнитного поля в агрегатах наночастиц (включая поляризационную зависимость этой корреляции).

Осаждение трехмерных агрегатов наночастиц на диэлектрическую подложку при больших межчастичных зазорах приводит к изменению структуры агрегатов и, соответственно, их оптических свойств.

Процесс кристаллизации плазмонно-резонансных нанокolloидов и его особенности проявляются в их спектрах экстинкции (в полосе плазмонного поглощения) по значительному изменению формы спектрального контура.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих научных конференциях:

Всероссийский семинар «Моделирование неравновесных систем» (Красноярск, 2004; 2005; 2008; 2009; 2010); XLIII Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2005); Научно-техническая конференция студентов и аспирантов и преподавателей (Красноярск, 2005); Конкурс-конференция молодых ученых Института физики СО РАН (Красноярск, 2005); Конференция-конкурс молодых ученых Красноярского Научного Центра (Красноярск, 2005); Научная конференция студентов физиков НКСФ-2005 (Красноярск, 2005); Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике ICONO/LAT (С. Петербург, 2005; Казань, 2010); Вторая Всероссийская конференция НАНО-2007 (Новосибирск, 2007); VI Всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)» (Воронеж, 2007); Всероссийская конференция с международным участием «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии» (Томск, 2008); I и II Всероссийские конференции ММП-СН: Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях (Москва, 2008; 2009); Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (Ставеровские чтения) (Красноярск, 2006, 2009); XV Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Кемерово – Томск, 2009); Межвузовская региональная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых физиков НКСФ-XXXVIII (Красноярск, 2009); Молодежный научно-инновационный конкурс (УМНИК-08-09) Фонда содействия развития малых форм предприятий в научно-технической сфере (Томск, 2008); Всероссийская конференция «Физико-химические аспекты

технологии наноматериалов, их свойства и применение» (Москва, 2009); Международная конференция «Опто-наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Ульяновск, 2009; 2010).

Материалы диссертации опубликованы в 97 печатных работах, включая статьи в сборниках трудов Всероссийских и международных конференций, а также в 16 статьях в рецензируемых изданиях.

Личный вклад автора

Расчеты оптических свойств дефектных коллоидных кристаллов, а также исследование влияния параметров кристаллической структуры на их спектры экстинкции выполнены автором в полном объеме. Работы по моделированию структурообразования и расчеты структурных свойств неупорядоченных агрегатов, а также расчеты спектров экстинкции в процессе кристаллизации коллоидной системы выполнены совместно с И.Л. Исаевым. Совместно с А.С. Грачевым выполнено сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными. Постановка задач и интерпретация полученных в диссертации результатов выполнены совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. С.В. Карповым.

Структура и объем диссертации Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, списка цитируемой литературы (133 наименования) и изложена на 135 страницах машинописного текста, включая 49 рисунков.

Достоверность результатов обосновывается совпадением результатов расчетов с оригинальными экспериментальными данными, совпадением с расчетными и экспериментальными результатами других авторов. Разработанные алгоритмы протестированы на тест-моделях с известными аналитическими решениями.

Содержание работы

Во Введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В первой главе представлен обзор основных публикаций по теме диссертации. Кратко освещен ряд публикаций по оптическим свойствам плазмонно-резонансных наночастиц и их агрегатов, а также условиям структурообразования. Представлен обзор работ, посвященных методам получения и применения периодических коллоидных структур, а также исследованию их оптических свойств.

Вторая глава посвящена разработке математических моделей образования агрегатов в дисперсных системах, позволяющих варьировать их струк-

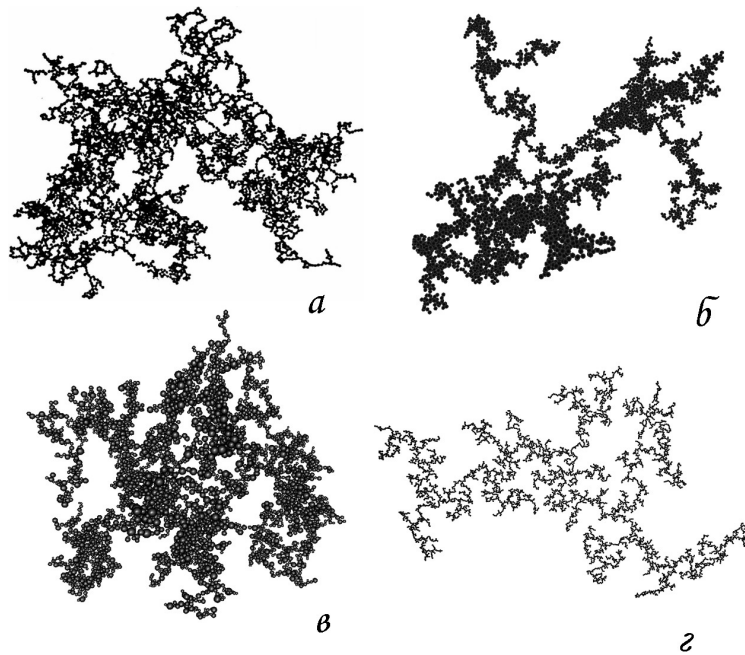


Рис. 1. Сравнение структуры реального квазидвумерного агрегата металлических наночастиц (а), а также монодисперсного (б), полидисперсного (в) трехмерных агрегатов, и двумерного агрегата (г), генерируемых с помощью разработанного алгоритма (в агрегатах (б, в, г) количество частиц $N=5000$).

турные характеристики. В главе обсуждаются две модели самоорганизации наночастиц. Область применения первой из них ограничена исследованием структурообразования в случае быстрой коагуляции частиц. Этот режим характеризуется высокой скоростью коагуляции из-за низкой степени агрегативной устойчивости золя, например, в случае минимальной толщины полимерного адсорбционного слоя частиц, при этом частицы объединяются в главном потенциальном минимуме. Моделирование структурообразования в таких системах может выполняться методом молекулярной динамики без учета вязкого трения и диссипативных процессов в пределах адсорбционного слоя частиц. В таком случае каждое столкновение наночастиц заканчивается их жестким соединением под действием сил Ван-дер-Ваальса, а полученный агрегат представляет собой единое целое. Разработанная модель позволяет учитывать влияние внешних факторов на процесс генерации агрегатов, включающих в себя действие внешних магнитных, электрических и гравитационных полей.

Образующиеся в реальных коллоидных системах рыхлые неупорядоченные агрегаты имеют структуру близкую к фрактальной. Аналогичными характеристиками обладают агрегаты, полученные с помощью разработанной модели (рис. 1).

Для решения задач, связанных с моделированием процесса осаждения агрегата на плоскую подложку, а также процессов кристаллизации дисперсных систем, использовалась модифицированная модель, включающая в себя учет

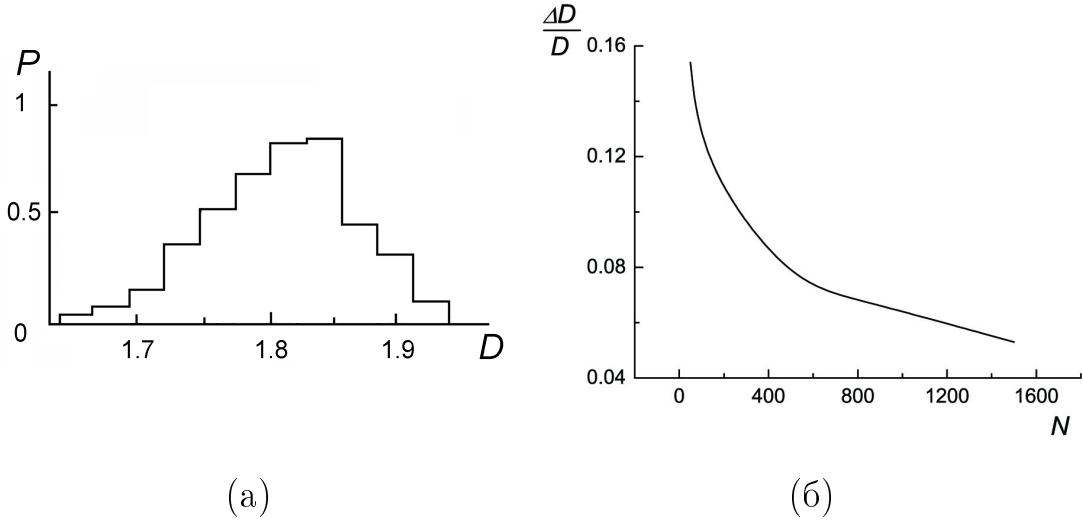


Рис. 2. (а) — гистограмма фрактальной размерности $P(D)$ агрегатов, генерируемых в идентичных условиях (получено для 437 агрегатов с $N=800$), (б) — зависимость относительной дисперсии фрактальной размерности $\Delta D/D$ от количества частиц в агрегате (получено на основе статистической обработки 29366 агрегатов).

диссипативных и стохастических сил, а также сил межчастичного касательного трения. Модель учитывает упругое взаимодействие частиц при деформации их адсорбционных слоев. Эта модель основана на методе броуновской динамики, рассчитывающем траектории частиц ансамбля, движение каждой из которых в поле сил описывается уравнением Ланжевена [9].

Третья глава посвящена исследованию влияния макроскопической и локальной геометрии агрегатов плазмонно-резонансных наночастиц на их оптические свойства. В главе исследованы основные структурные свойства генерируемых объектов — фрактальная размерность и локальная анизотропия.

Наиболее корректно фрактальная размерность агрегатов связанных частиц оценивается с помощью парной корреляционной функции: «число пар частиц с данным межчастичным расстоянием в агрегате (K_i) — межчастичное расстояние произвольной пары (r_{ij})» (см., напр., [10]). Для агрегата, состоящего из N частиц, рассчитывается гистограмма $K_i(r_{ij})$ с шагом $h = 2\langle R \rangle$ ($\langle R \rangle$ - средний радиус частиц), характеризующаяся промежуточной асимптотикой $\propto r_{ij}^{D-1}$ в диапазоне $\langle R \rangle \ll r_{ij} \ll R_g$ и содержащая искомую фрактальную размерность D ($R_g = \sqrt{\langle |\mathbf{r}_c - \mathbf{r}_i|^2 \rangle}$ — средний радиус сферы гирации, усредненный по распределению частиц в агрегате, \mathbf{r}_c — координаты центра масс агрегата).

В случае макроскопически изотропных агрегатов фрактальная размерность может быть найдена с использованием зависимости

$$N_i = k_0(R_g/\langle R \rangle)^D, \quad (1)$$

где N_i — количество частиц фрактального агрегата, попадающих в сферу гирации, k_0 — префактор (близок к 1). Фрактальная размерность оценивается в области промежуточной асимптотики выражением $D = \log N_i / \log \{R_g / \langle R \rangle\}$.

В работе получена гистограмма (рис. 2 а) фрактальной размерности $P(D)$ агрегатов с $N=800$, генерируемых в идентичных условиях (P — вероятность генерации агрегата с данной фрактальной размерностью). Обнаружено, что относительная дисперсия $\Delta D/D$ не превышает 0.07 при наиболее вероятном значении $D = 1.82$. Несмотря на то, что определение значений D для малых значений N носит оценочный характер, при исследовании зависимости $\frac{\Delta D}{D}(N)$ обнаружена статистически выявляемая тенденция к уменьшению относительной дисперсии с ростом N (см. рис. 2 б).

Исследовано влияние вращения агрегатов на их структуру. Именно этот фактор игнорировался в решеточных моделях. Было показано, что учет фактора вращения изменяет величину фрактальной размерности, что соответствует образованию более рыхлых структур.

Анизотропия локальной структуры присуща фрактальным коллоидным агрегатам из-за характерного для них цепочечного типа 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 появлением у этого типа объектов целой гаммы уникальных физических свойств, среди которых особый интерес представляют оптические и нелинейно-оптические.

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

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

где n_0 — количество частиц, касающихся произвольной i -той частицы; l — количество вакансий вокруг пробной частицы (для кубической решетки $l = 6$, для гексагональной, обеспечивающей максимально плотное окружение, — $l = 12$); N — количество 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 окружающим ее частиц; r_{ij} — расстояние между геометрическими центрами частиц; $K=1$ при учете лишь дипольного взаи-

модействия частиц и $K \simeq 1.62$ — при имитации мультипольного взаимодействия частиц [1, 2], что достигается уменьшением реальных межчастичных расстояний путем деления на коэффициент $K = (R_i + R_j)/r_{ij}$. Учет мультипольности таким методом ограничивается лишь первой координационной сферой из-за короткодействия полей высших мультиполей. Учет полидисперсности в выражении (2) связан с зависимостью дипольной поляризуемости сферической частицы от ее радиуса $\alpha_i \propto R_i^3$.

Однако, в общем случае параметр, характеризующий локальную анизотропию, является тензором, при этом вычисляемые в лабораторной системе координат XYZ с помощью выражения (2) значения $S^{(1)}$ (относительно направлений, задаваемых осями X, Y, Z) являются с точностью до постоянного множителя диагональными элементами этого тензора.

В случае агрегатов полидисперсных частиц тензор может быть представлен выражением:

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

где $\alpha, \beta = \{x, y, z\}$, \hat{I} — единичный тензор, $\mathbf{n}^{(ij)} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ — единичный вектор, \mathbf{r}_{ij} — расстояние между геометрическими центрами частиц, $v_j = 4\pi R_j^3/3$ — объем j -й частицы, $\delta_{\alpha\beta}$ — дельта Кронекера. Для учета размерного параметра фактор v_j/r_{ij}^3 должен быть заменен 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 ($\hat{\nu}_{\alpha}$) после его приведения к главным осям. В этом случае степень локальной анизотропии S_l в скалярном виде может быть задана выражением:

$$S_l^2 = \langle \hat{\nu}_{\alpha}^2 \rangle - \langle \hat{\nu}_{\alpha} \rangle^2, \quad (4)$$

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

Данная форма записи отражает тот факт, что чем больше разброс главных значений тензора, тем выше локальная анизотропия окружения. Ее уменьшение соответствует уменьшению разброса $\hat{\nu}_{\alpha}$, а при изотропном окружении пробной частицы достигается равенство квадратов главных значений, что соответствует случаю $S_l = 0$. Диагональные компоненты тензора $\hat{\nu}_{\alpha\beta}$ относительно осей координат (α, β) с точностью до постоянного множителя имеют вид (2).

Были получены зависимости локальной анизотропии от фрактальной размерности (рис. 3) отдельно для первой (ближайшей к данной частице) и всех остальных координационных сфер. Из полученных данных можно сделать несколько выводов. Во-первых, агрегаты с размерностью $1.6 < D < 2.5$

обладают в этом диапазоне умеренной локальной анизотропией, не зависящей от D . Этот 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 плотных агрегатов, плотность упаковки частиц которых возрастает вследствие исчерпания (полного вытеснения) внутренних пустот в агрегате в процессе его формирования при тенденции к установлению изотропного локального окружения частиц.

Для проверки утверждения 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 $|d^2(i)|$, количественно характеризующего величину локального оптического отклика.

Исследована корреляция отдельных диагональных элементов тензора $\hat{\nu}_{\alpha\beta}$ 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. На рис. 4 (а) приведены сравнительные зависимости от номера частицы фактора локальной анизотропии (суммы модулей S_c и S_o) для первой координационной сферы и суммарного вклада остальных сфер относительно оси Z ($S_i^{(1)}$ и S) и квадрата проекции локального значения дипольного момента $|d_z(i)|^2$, наведенного полем с поляризацией вдоль оси Z . Расчеты выполнены для длины волны $\lambda = 703$ нм в монодисперсном агрегате ($N = 150$, $D = 1.79$). На рис. 4 (б) представлены зависимости фактора локальной анизотропии (для первой координационной сферы) относительно оси X ($S_i^{(1)}$) и квадрата локального значения дипольного момента $|d_x(i)|^2$ при поляризации поля вдоль оси X , рассчитанные на той же длине волны. Визуальная корреляция этих параметров вполне очевидна, что подтверждается более сглаженной зависимостью от номера частицы отношения сравниваемых параметров $S^{(1)} : |d_\alpha|^2/(R_i^3|E_{0,\alpha}|)^2$, а также высоким значением коэффициента корреляции сравниваемых параметров,

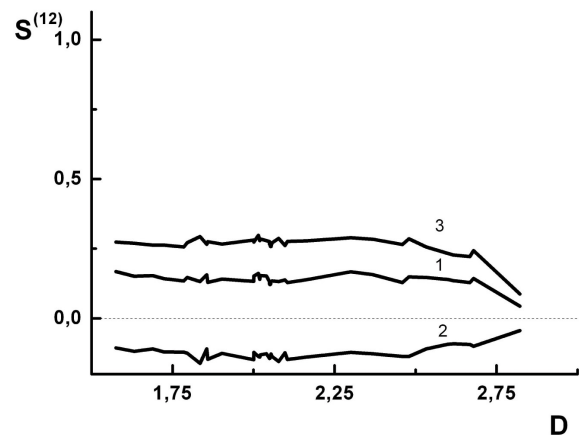


Рис. 3. Зависимость суммарного значения локальной анизотропии ($S^{(1)} + S^{(2)}$) первой и второй координационных сфер от фрактальной размерности монодисперсного агрегата. 1 — коллинеарные ($S_c^{(1)} > 0$), 2 — ортогональные конфигурации частиц ($S_o^{(1)} < 0$), 3 — сумма их модулей ($|S^{(1)}| = S_c^{(1)} + |S_o^{(1)}|$).

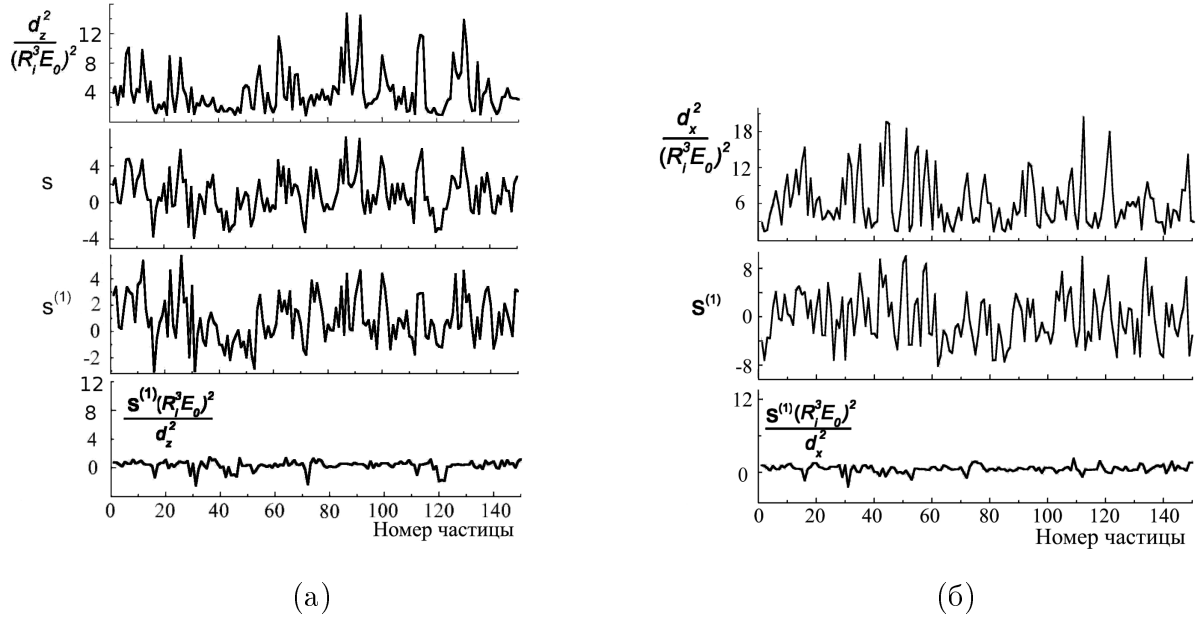


Рис. 4. (а) — корреляционные зависимости для локальных значений фактора локальной анизотропии S (в произвольных единицах) относительно оси Z (с учетом вклада первой и всех остальных координационных сфер), (б) — относительно оси X (с учетом вклада первой координационной сферы) и локальных значений квадрата проекции на те же оси нормированного дипольного момента для фрактального агрегата ($N = 150, D = 1.79$).

достигающим 0.8.

Выполнены сравнительные расчеты зависимости от номера частицы одних и тех же наноагрегатов локальной анизотропии S_i и величины $\langle |\mathbf{d}_i|^2 \rangle / (R_i^3 E_0)^2$ (рис. 5), где $\langle |\mathbf{d}_i|^2 \rangle / (R_i^3 E_0)^2$ — квадрат дипольного момента i -й наносферы, усредненный по всем трем ортогональным поляризациям внешнего поля. Установлена корреляция в пространственном распределении доменов агрегатов с максимальным значением локальной анизотропии и напряженности локального электромагнитного поля на примере агрегатов серебряных наносфер для видимого диапазона спектра, максимальное значение которой достигает 0.76.

Таким образом, показано, что локальная анизотропия является универсальным геометрическим параметром, пригодным для анализа сложных агрегатов и композитов без явного решения электромагнитной задачи. Введенный параметр позволяет путем достаточно простых вычислений качественно предсказать области локализации электромагнитной энергии в коллоидных агрегатах и нанокомпозитах.

В следующем параграфе главы рассмотрены методы управления структурными (и, соответственно, оптическими) свойствами агрегатов плазмонно-резонансных наночастиц. К таким методам, примененным в данной работе, относятся сжатие агрегатов в полимерной матрице и их деформация при осаждении на плоскую диэлектрическую подложку. Полимерная (желатиновая)

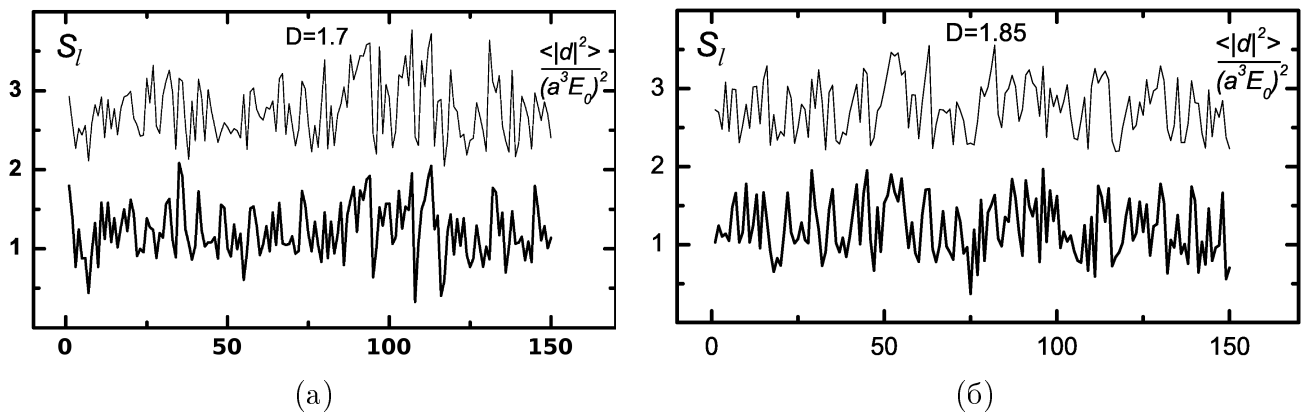


Рис. 5. Связь фактора локальной анизотропии (толстая линия) и квадрата дипольного момента (тонкая линия) для каждой наночастицы монодисперсного агрегата из 150 частиц и фрактальной размерностью $D = 1.70$ и $D = 1.85$. Значения локальных полей вычислены при длине волны $\lambda = 703$ нм.

матрица с внедренными в нее агрегатами является одним из наиболее распространенных объектов для исследования оптических свойств фрактальных агрегатов плазмонно-резонансных наночастиц. В такой матрице частицы агрегатов оказываются жестко связанными с полимерной сеткой исходного гидратированного геля и подвергаются структурной трансформации в процессе дегидратации геля. В связи с этим моделирование процесса структурной модификации фрактальных агрегатов представляет практический интерес. На рис. 6 (а) представлены результаты расчетов зависимости локальной анизотропии S_l , усредненной по всем частицам агрегата, от относительного объема матрицы и, соответственно, степени сжатия агрегата ($V_{\text{отн}} = V_{\text{min}}/V$, где V_{min} — минимальный объем матрицы, V — текущий объем матрицы). Как видно из рисунка, фактор локальной анизотропии в процессе сжатия агрегата стремится к минимуму, что соответствует тенденции к формированию изотропного окружения отдельных частиц агрегата.

Для определения того, как отражается трехмерное сжатие агрегата на спектрах экстинкции, была получена серия кривых 7 (а). Объектом исследования выступил полученный с помощью нашей модели агрегат из 500 Ag частиц с размером частиц 12 нм и межчастичной щелью $h = 0.3$ нм. Расчет спектров был произведен с помощью метода связанных мультиполей при учете 8 мультипольных моментов сферических частиц. Для сравнения приведены экспериментальные спектры, полученные при сжатии агрегата серебра в желатиновой матрице 7 (б). В том и другом случае наблюдается тенденция к сокращению протяженности длинноволнового крыла спектра.

Кроме того, исследовался процесс осаждения фрактального агрегата на поверхность плоской диэлектрической подложки. Сжатие агрегатов моделировалось путем решения уравнения Ланжевена для каждой отдельной частицы под действием равнодействующей сил. Силы, действующие на частицы,

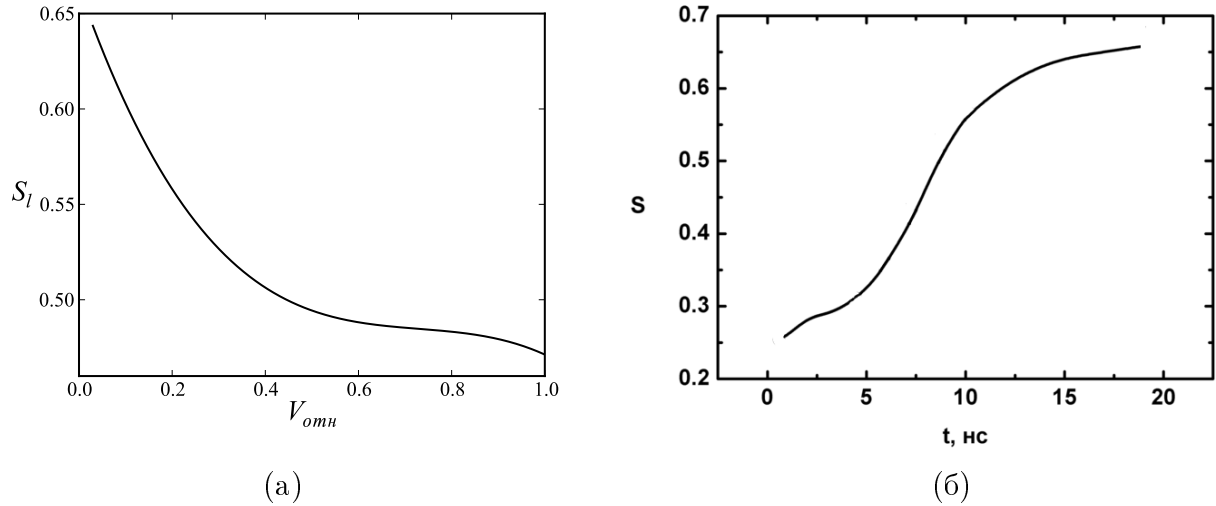


Рис. 6. Изменение локальной анизотропии S_l сжимающегося фрактального агрегата из 1500 частиц в зависимости от относительного объема матрицы в процессе ее 10-кратного сжатия — (а), значения фактора локальной анизотропии S от времени в процессе осаждения неупорядоченного агрегата с числом частиц $N = 500$ — (б).

включают в себя составляющие, направленные к подложке. Эти силы имитируют ускоренное гравитационное осаждение в условиях увеличенного на несколько порядков значения ускорения свободного падения. В эксперименте это соответствует условиям центрифуги. Наноагрегат при этом представляет собой систему связанных контактирующих сферических частиц, имеющих полимерный адсорбционный слой.

В работе исследовано изменение макроскопической и локальной геометрии таких агрегатов в процессе осаждения на подложку и трансформации их трехмерной структуры в квазидвумерную. Показано изменение локальной геометрии агрегатов в процессе их деформации. Обнаружено возрастание анизотропии локального окружения частиц при их плоской деформации (рис. 6 (б)). Данный результат предсказывает возрастание эффекта усиления локальных электромагнитных полей в агрегате в полосе плазмонного поглощения, а следовательно, и уширение полосы поглощения агрегата в процессе трансформации трехмерной структуры в квазидвумерную. Получены спектры экстинкции, поглощения и рассеяния для различных стадий осаждения агрегата, из которых видно, что увеличение доли частиц, входящих в исходно рыхлый, неупорядоченный агрегат, которые осели на подложку, сопровождается увеличением фактора рассеяния. Это характерно для монослойных (2D) плазмонно-резонансных коллоидных кристаллов. Квазикристаллическая доменная структура наблюдается на подложке в финальной стадии осаждения агрегата. В процессе осаждения несколько возрастает также и фактор поглощения, что связано с отсутствием экранирования дальних частиц, близкорасположенными в трехмерном агрегате в направлении распространения

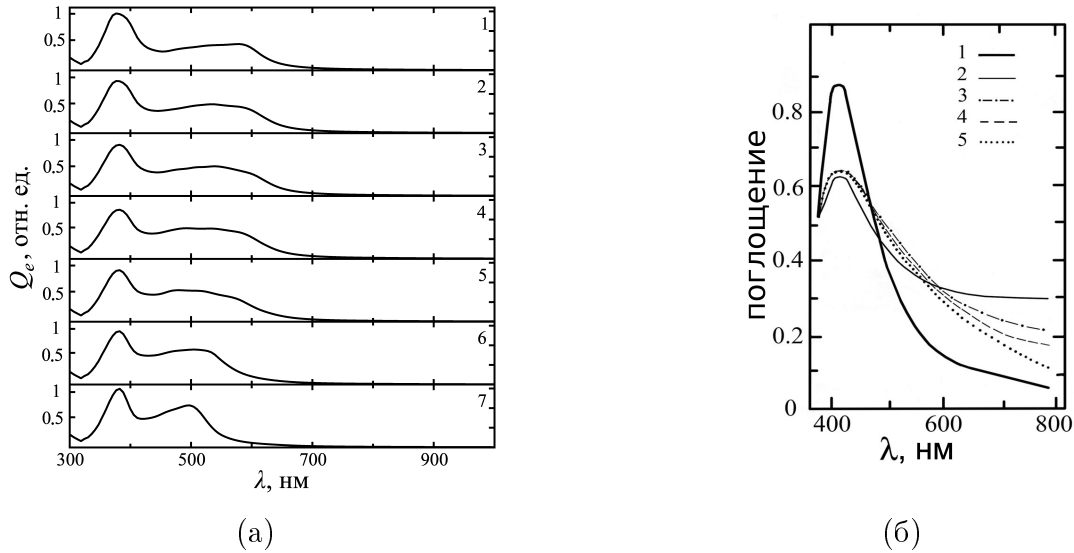


Рис. 7. (а) — спектры экстинкции агрегата из 500 Ag частиц радиусом 6 нм на различных стадиях его изотропного сжатия (расчет) и при разных значениях локальной анизотропии: 0.97 (1); 0.96 (2); 0.88 (3); 0.78 (4); 0.7 (5); 0.67 (6); 0.6 (7). Межчастичная щель $h = 0.3$ нм, диэлектрическая проницаемость межчастичной среды $\varepsilon_h = 1.33$. (б) — изменение спектров экстинкции агрегатов серебра, внедренных в желатиновую матрицу в процессе ее дегидратации, уменьшении объема и изотропного сжатия агрегатов: стадия частичной агрегации (1), стадия развитой агрегации (2), различные стадии дегидратации и сжатия матрицы — от начальной (3) до полной дегидратации (5). Из кривых 3 – 5 (б) были вычтены спектры идентичных желатиновых матриц без агрегатов серебра на тех же стадиях дегидратации.

электромагнитной волны. Показано, что спектры 3D-агрегатов в объеме гидрозоля и осажденных на подложку не соответствуют друг другу. Выполненные расчеты дают основание утверждать, что сопоставление оптических и структурных свойств агрегатов, исследованных в различных условиях некорректно.

В четвертой главе исследованы оптические свойства двумерных монослойных высокоупорядоченных агрегатов (2D коллоидных кристаллов) из металлических наночастиц. Исследования выполнены на примере серебра — классического материала наноплазмоники. Получены спектры экстинкции, поглощения и рассеяния 2D коллоидных кристаллов, состоящих из разного количества наночастиц — от 31 до 1003. Показано, что условие доминирующего вклада в экстинкцию поглощения выполняется лишь для кристаллов малых размеров. При увеличении размера кристалла (ограниченного размером длины волны) вклад рассеяния может превысить вклад поглощения.

Исследовано влияние размера частиц на спектр экстинкции 2D кристалла (в диапазоне, в котором зависимость резонансной частоты отдельной частицы от ее размера пренебрежимо мала). Отмечается постепенное увеличение высоты контура с ростом размера частиц. Следует отметить, что с уменьшением размера частиц должен проявляться размерный эффект, ко-

торый приводит к постепенному уширению однородного контура отдельной частицы [1]. Однако в исследованном диапазоне радиусов частиц 2.5–10 нм преобладающим фактором уширения полосы экстинкции кристалла являются электродинамические взаимодействия частиц в периодической структуре.

Кроме того, исследовано влияние размера самого кристалла на спектр экстинкции. Показано, что при уменьшении числа частиц (N) в кристаллическом фрагменте полоса экстинкции стремится к форме контура изолированной частицы. Однако при увеличении числа частиц и достижении некоторого порогового значения N (порядка 800–850 и более) форма контура поглощения не претерпевает дальнейших изменений. Расчеты выполнены для двух исходных значений межчастичной щели. Показано, что для меньших значений щели наблюдается уширение полосы экстинкции.

Исследовано влияние ориентации кристаллографических осей кристалла на их спектры экстинкции. Полученные данные позволяют ответить на вопрос: какую роль играет наличие поликристаллической структуры у коллоидного кристалла и ориентация кристаллографических направлений отдельных монокристаллических фрагментов в поликристалле относительно направления поляризации падающего излучения. Расчеты спектров поглощения 2D кристаллов, состоящих из разного количества гексагонально упакованных частиц показали, что зависимость от ориентации кристаллов относительно плоскости поляризации отсутствует (в случае нормального падения электромагнитной волны). Эта зависимость исследовалась при разном числе частиц в кристалле (до 1003) и различных значениях межчастичных щелей. Это означает, что 2D поликристалл с произвольной ориентацией монокристаллических блоков (их кристаллографических осей) и идеальный монокристалл при условии одинаковой протяженности дислокационных границ спектрально будут проявлять себя одинаково.

Кроме того, в главе исследовано влияние различных дефектов кристаллической структуры на их спектры экстинкции. Исследовались следующие типы дефектов: одиночные вакансии, вакансионные полости, междоузлия, дислокации. Среди факторов, влияющих на появление дефектов, следует, в частности, отметить следующие: диссипативные силы, в целом, включая вязкость дисперсионной среды; степень полидисперсности частиц, характеристики адсорбционного слоя частиц (с учетом их температурной зависимости), температура дисперсионной среды и соответствующая ей амплитуда стохастической гидродинамической силы. Полученные результаты могут быть положены в основу оптических экспресс-методов контроля степени дефектности получаемого коллоидного кристалла с заданными межчастичными щелями и размерами частиц, поскольку различные типы дефектов проявляют индивидуальные отличительные особенности в спектре поглощения кристаллизующейся коллоидной системы.

Расчеты спектров экстинкции 2D-коллоидных кристаллов, состоящих из разного количества гексагонально упакованных частиц показали, что величина дисперсии межчастичного зазора практически не влияет на спектры экстинкции. При этом результат не отличается от полученного при отсутствии дисперсии (фиксированном значении зазора) при условии совпадения среднего значения зазора с фиксированным. Это позволяет использовать в расчетах спектров экстинкции фиксированные зазоры, несмотря на то, что реальные системы, как правило, имеют существенную дисперсию зазоров.

Исследовано изменение спектров экстинкции плазмонно-резонансных коллоидных кристаллов при структурных превращениях. Кристаллическому состоянию коллоидных систем свойственны структурные превращения и для определения условий их возникновения необходимо исследовать степень упорядоченности формирующегося агрегата наночастиц при изменении параметров парного межчастичного потенциала. Метод броуновской динамики позволил исследовать процесс кристаллизации при различной температуре дисперсной системы; определить условия перехода от кристаллической к неупорядоченной фазе или исследовать кинетику кристаллизации в зависимости от свойств адсорбционного слоя частиц, а также регистрировать различные типы температурных структурных переходов, в частности, переход «порядок-беспорядок». Полученные результаты позволяют утверждать, что процесс синтеза коллоидных кристаллов с заданными свойствами, в частности, константой упругости, можно контролировать экспресс-методами абсорбционной оптической спектроскопии.

В Заключение приведены основные результаты исследований.

Основные результаты

1. Разработана трехмерная континуальная модель генерации неупорядоченных агрегатов фрактального типа, наиболее точно воспроизводящая структуру естественных коллоидных агрегатов и позволяющая изменять эту структуру в зависимости от действия внешних факторов.
2. Разработаны методы управления локальной и макроскопической структурой агрегатов, установлена взаимосвязь их локальной и макроскопической геометрии.
3. Введена количественная характеристика локальной геометрии агрегатов (фактор локальной анизотропии окружения частиц в агрегатах).
4. Установлена взаимосвязь локальных значений фактора локальной анизотропии агрегатов плазмонно-резонансных наночастиц и фактора усиления локального поля с учетом их поляризационной зависимости.
5. Показано, что локальная анизотропия является универсальным геометрическим параметром, пригодным для анализа сложных агрегатов и композитов без явного решения электромагнитной задачи. Введенный параметр позволяет путем достаточно простых вычислений качественно

предсказать области локализации электромагнитной энергии в коллоидных агрегатах и нанокompозитах.

6. Методом броуновской динамики исследованы особенности структурной трансформации трехмерного неупорядоченного агрегата наночастиц в квазидвумерную структуру при его осаждении на диэлектрическую подложку и изучено влияние этого процесса на спектры экстинкции на примере агрегатов наночастиц серебра. Показано, что такая трансформация приводит к значительному изменению спектров экстинкции агрегатов.
7. Получены сведения о влиянии дефектов типа вакансий, дислокаций и междоузлий на спектры экстинкции плазмонно-резонансных коллоидных кристаллов, что позволяет реализовать метод экспресс-контроля с помощью спектров экстинкции (в полосе плазмонного поглощения) как отдельных, так и комбинированных дефектов. Получены данные о влиянии на спектры экстинкции структурных температурных превращений в коллоидных системах с плазмонно-резонансными частицами.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Markel V. A., Pustovit V. N., Karpov S. V., Obuschenko A. V., Gerasimov V. S., Isaev I. L. Electromagnetic density of states and absorption of radiation by aggregates of nanospheres with multipole interactions // *Physical Review B*. 2004. Vol. 70. Pp. 054202–19.
2. Karpov S. V., Gerasimov V. S., Isaev I. L., Markel V. A. Local anisotropy and giant enhancement of local electromagnetic fields in fractal aggregates of metal nanoparticles // *Physical Review B*. 2005. Vol. 72. Pp. 205425–8.
3. Karpov S. V., Gerasimov V. S., Isaev I. L., Markel V. A. Local anisotropy and giant enhancement of local electromagnetic fields in fractal aggregates of metal nanoparticles // *Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology*. 2005. Vol. 12, no. 22.
4. Karpov S. V., Gerasimov V. S., Isaev I. L., Markel V. A. Local anisotropy and giant enhancement of local electromagnetic fields in fractal aggregates of metal nanoparticles // Cornell University arXiv e-prints Abstract Service, paper physics. 2005. no. 0507202.
5. Karpov S. V., Isaev I. L., Gerasimov V. S., Markel V. A. Spectroscopic Studies of Fractal Aggregates of Silver Nanospheres Undergoing Local Restructuring // *Journal of Chemical Physics*. 2006. Vol. 125. Pp. 111101–5.
6. Karpov S. V., Isaev I. L., Gerasimov V. S., Markel V. A. Spectroscopic Studies of Fractal Aggregates of Silver Nanospheres Undergoing Local Restruc-

turing // Cornell University arXiv e-prints Abstract Service, paper physics. 2006. no. 0601132.

7. Karpov S. V., Isaev I. L., Gerasimov V. S., Markel V. A. Spectroscopic Studies of Fractal Aggregates of Silver Nanospheres Undergoing Local Restructuring // Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology. 2006. Vol. 14, no. 14.
8. Карпов С. В., Герасимов В. С., Исаев И. Л., Обущенко А. В. Моделирование роста агрегатов наночастиц, воспроизводящее их естественную структуру в дисперсных системах // Коллоидный журнал. 2006. Т. 68, № 4. С. 484–494.
9. Карпов С. В., Герасимов В. С., Грачев А. С., Исаев И. Л., Подавалова О. П., Слабко В. В. Экспериментальные проявления взаимосвязи локальной структуры агрегатов наночастиц серебра и их спектров поглощения // Коллоидный журнал. 2007. Т. 69, № 2. С. 190–200.
10. Карпов С. В., Герасимов В. С., Исаев И. Л., Подавалова О. П., Слабко В. В. Происхождение аномального усиления электромагнитных полей во фрактальных агрегатах металлических наночастиц // Коллоидный журнал. 2007. Т. 69, № 2. С. 178–189.
11. Карпов С. В., Исаев И. Л., Шабанов В. Ф., Гаврилюк А. П., Грачев А. С., Герасимов В. С. Спонтанная кристаллизация нанокolloидов // ДАН (физика). 2009. Т. 424, № 4. С. 469–473.
12. Карпов С. В., Исаев И. Л., Гаврилюк А. П., Герасимов В. С., Грачев А. С. Общие закономерности кристаллизации наноструктурированных дисперсных систем // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71, № 3. С. 314–329.
13. Карпов С. В., Исаев И. Л., Гаврилюк А. П., Герасимов В. С., Грачев А. С. Дефекты коллоидных кристаллов // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71, № 3. С. 330–341.
14. Карпов С. В., Исаев И. Л., Гаврилюк А. П., Герасимов В. С., Грачев А. С. Кинетика кристаллизации наноструктурированных дисперсных систем // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71, № 3. С. 342–346.
15. Карпов С. В., Исаев И. Л., Герасимов В. С., Грачев А. С. Влияние дефектов плазмонно-резонансных коллоидных кристаллов на их спектры экстинкции // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109, № 3. С. 413–419.
16. Карпов С. В., Исаев И. Л., Герасимов В. С., Грачев А. С. Эволюция спектров экстинкции плазмонно-резонансных нанокolloидов в процессе их кристаллизации // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109, № 3. С. 424–433.
17. Карпов С. В., Исаев И. Л., Герасимов В. С., Грачев А. С. Изменение спектров экстинкции плазмонно-резонансных коллоидных кристаллов при структурных переходах // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109, № 3. С. 420–423.

18. Карпов С. В., Исаев И. Л., Гаврилюк А. П., Герасимов В. С., Грачев А. С. Кристаллические и фрактальные структуры в нанокolloидах и их приложения в нанофотонике. В книге: Фотонные кристаллы и нанокomпозиты: структурoобразование, оптические и диэлектрические свойства, Под ред. В. Ф. Шабанова, В. А. Зырянова. Новосибирск, изд-во СО РАН, 2009. С. 151–195.

Цитированная литература

1. Карпов С. В., Слабко В. В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурных золей металлов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2003. 264 с.
2. Markel V. A., Shalaev V. M., Stechel E. B., Kim W., Armstrong R. L. Small-particle composites. I. Linear optical properties // *Phys. Rev. B*. 1996. — Feb. Vol. 53, no. 5. Pp. 2425–2436.
3. Ролдугин В.И. Фрактальные структуры в дисперсных системах // *Успехи химии*. 2003. Т. 72, № 10. С. 931–959.
4. Ролдугин В. И. Свойства фрактальных дисперсных систем // *Успехи химии*. 2003. Vol. 72. Pp. 1027–1054.
5. Аверьянов Е. М. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск: Наука, 1999. 552 с.
6. Аверьянов Е. М. Проявление различия локальной симметрии каламитных и дискоидных нематиков в их спектральных свойствах // *Письма в ЖЭТФ*. 1997. Т. 66, № 12. С. 805–810.
7. Аверьянов Е. М. Спектральные особенности каламитных и дискоидных нематиков, связанные с различием их локальной симметрии // *Оптич. журн.* 1998. Т. 65, № 7. С. 5–15.
8. Ролдугин В. И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях // *Успехи химии*. 2004. Т. 72, № 2. С. 123–156.
9. Хеерман Д. В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике, Под ред. С. А. Ахманова. М.: Наука, 1990. 176 с.
10. Markel V. A., Shalaev V. M., Poliakov E. Y., George Thomas F. Numerical studies of second- and fourth-order correlation functions in cluster-cluster aggregates in application to optical scattering // *Phys. Rev. E*. 1997. — Jun. Vol. 55, no. 6. Pp. 7313–7333.

Подписано в печать 12.01.2011
Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ №1.
отпечатано в типографии Института физики СО РАН
660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН