

Исаев Иван Леонидович

**Образование кристаллических и фрактальных  
структур в ансамблях наночастиц и  
плазменных средах под действием  
оптического излучения**

01.04.05 – Оптика

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в *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,  
Ветров Степан Яковлевич,  
кандидат физико-математических наук,  
Косарев Николай Иванович.*

Ведущая организация: *Сибирский государственный аэрокосмиче-  
ский университет*

Защита состоится «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2011 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 003.055.01 при *Учреждении Российской академии наук Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН*, по адресу: 660036, г. Красноярск 36, Академгородок, 50, стр. 38, ИФ СО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке *Учреждении Российской академии наук Институте физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения РАН.*

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
*доктор физико-математических наук*

*А.Н. Втюрин*

## Общая характеристика работы

В работе обсуждаются закономерности фотоиндуцированного структурообразования в дисперсных системах и ионно-электронной плазме. Исследуются оптические свойства коллоидных наноструктур с различной геометрией, образующихся из сферических наночастиц. Исследуются физические механизмы ускорения оптическим излучением коагуляции различных типов дисперсных систем, а также механизмы лазерных фотохромных эффектов и нелинейно-оптических откликов нанокolloидов, содержащих неупорядоченные агрегаты плазмонно-резонансных наночастиц. На основе метода броуновской динамики исследуется процесс фотостимулированной кристаллизации охлаждаемой лазерным излучением ионно-электронной плазмы при учете нелинейной зависимости силы лазерного трения от скорости ионов и взаимодействия последних с электронной подсистемой.

### Актуальность работы

В последние несколько лет возник значительный интерес к созданию наноразмерных, оптически интегрированных логических элементов нового поколения для вычислительных систем на основе наноплазмоники. Наноструктурированные композиты “металл-диэлектрик” обладают уникальной гаммой электромагнитных свойств, которые кардинально отличают их от свойств обычных макрообразцов. Именно это делает их крайне привлекательными в связи с возможностью практических применений в свете существующих тенденций дальнейшего уменьшения размеров элементов электроники и оптоэлектроники.

Наибольшие перспективы применения имеют плазмонно-резонансные наночастицы благородных металлов — серебра и золота. Оптические особенности таких наночастиц позволяет создавать сверхминиатюрные логические элементы с пикосекундным временным разрешением. В основе подобных наноэлементов могут лежать разные пространственные конфигурации связанных частиц: как периодические структуры типа коллоидных кристаллов [1], так и неупорядоченные образования с фрактальной геометрией [2]. Оптические волноводы нанометрового сечения, построенные из цепочек плазмонно-резонансных наночастиц, могут использоваться для передачи энергии плазмонного возбуждения между логическими элементами наноразмерных вычислительных устройств, в различного типа наносенсорах, применяться в качестве маршрутизаторов оптического сигнала, а также выполнять роль наноразмерных спектральных фильтров видимого диапазона спектра.

Среди упомянутых типов объектов, структура которых ответственна за проявление уникальных оптических свойств, выделяются агрегаты наночастиц благородных металлов, образующиеся при коагуляции дисперсных систем и представляющие собой один из типов физических фракталов. Исследо-

вания фрактальных наноструктур в дисперсных системах приобрели особую актуальность в связи с обнаружением у них весьма необычных физических свойств. Однако в последующих исследованиях обращается внимание на то, что данный подход требует принципиального уточнения. Было обнаружено, что уникальность оптических свойств фрактальных коллоидных структур базируется на другом их фундаментальном свойстве — локальной анизотропии окружения [3–5].

Одним из типов фотостимулированных процессов в нанокolloидах является эффект “оптической памяти” [6]. Облучение гидрозолей, содержащих неупорядоченные агрегаты серебра, лазерным импульсом вызывает фотохромный эффект: в спектре плазмонного поглощения гидрозолей появляется узкий долгоживущий дихроичный провал вблизи длины волны излучения. Наблюдаемое явление объясняется фотомодификацией коллоидных агрегатов — фотоиндуцированным изменением их локальной структуры, возникающим при поглощении резонансными доменами агрегатов излучения заданной длины волны и поляризации. Такие процессы могут лежать в основе уникальных нелинейно-оптических свойств агрегированных плазмонно-резонансных нанокolloидов. Физическим механизмам фотомодификации резонансных доменов неупорядоченных агрегатов и, соответственно, самих агрегатов посвящена значительная часть выполненных исследований. На момент начала работы над диссертацией представлений об этих механизмах не существовало.

Условия кристаллизации дисперсных систем в значительной степени определяются свойствами адсорбционного слоя частиц — полимерного слоя у наночастиц, а в случае субмикронных частиц как полимерного, так и двойного электрического слоя, состоящего из гидратированных ионов электролита, либо комбинации этих слоев. Кроме того, характеристиками адсорбционного слоя определяются условиями фотостимулированной коагуляции дисперсных систем. Рассмотрение этих вопросов является одной из важных задач диссертации. Исследование природы явления фотостимулированной агрегации гидрозолей металлов, в частности, с электростатическим механизмом стабилизации, имеет важное прикладное значение.

Другим типом дисперсных систем, в которых возможно проявление фотостимулированной агрегации, являются аэрозоли. Изучение аэрозолей не только с металлической дисперсной фазой, но и с диэлектрической, а также гетероаэрозолей естественных дисперсных сред на предмет возможности их фотостимулированной агрегации представляет важный практический интерес. В частности, такие эффекты могут сопровождать различные природные и технологические процессы в условиях разреженной межчастичной среды.

К классическому типу кулоновских систем относится ионно-электронная плазма. Свойствами ионно-электронной плазмы в значительной степени определяется эволюция другого типа дисперсных систем — пылевой плазмы, в ко-

торой пылевые частицы погружены в ионно-электронную плазму. При этом свойства ионно-электронной подсистемы могут изменяться под действием лазерного излучения (ее охлаждения и ионизации). Помимо этого, сама ионно-электронная плазма представляет интерес в задачах получения новых типов вещества, представляющих собой системы с упорядоченной ионной компонентой (плазменных кристаллов).

### **Цель диссертационной работы**

Исследование закономерностей и условий управляемого светом структурообразования в дисперсных системах и нескольких типах кулоновских систем, включая электролиты и ионно-электронную плазму, имеющих отношение к образованию агрегатов в ансамблях малых частиц.

**Конкретными задачами, решаемыми в рамках диссертации являются:**

1. Исследование процессов структурной самоорганизации дисперсных систем в условиях спонтанной и фотостимулированной коагуляции наночастиц.
2. Исследование закономерностей лазерной фотомодификации наноконпозитов серебра от характеристик индуцирующего излучения с использованием метода связанных диполей.
3. Получение сведений о структуре двойного электрического слоя (ДЭС) металлической коллоидной частицы в условиях водного электролитического раствора как дисперсионной среды; исследование структуры ДЭС в зависимости от парциального и совокупного влияния характеристик дисперсионной среды. Исследование парного взаимодействия металлических частиц, имеющих ДЭС из гидратированных ионов электролита, в водном растворе. Исследование механизмов фотостимулированной агрегации электростатически стабилизированных гидрозолей металлов. Исследование условий проявления фотостимулированной агрегации полидисперсных аэрозолей металлов.
4. Исследование на основе метода броуновской динамики условий кристаллизации ультрахолодной ионно-электронной плазмы, охлаждаемой резонансным лазерным излучением, при учете нелинейной зависимости силы лазерного трения от скорости ионов и взаимодействия последних с электронной подсистемой. Изучение условий и особенностей разрушения плазменных кристаллов.

### **Научная новизна**

Исследованы физические механизмы и закономерности лазерной фотомодификации агрегатов серебра, основанные как на поступательных, так и на вращательных сдвигах частиц в резонансных доменах. Исследованы спектральные проявления этих механизмов в зависимости от длины волны, ин-

тенсивности и поляризации излучения. Дано объяснение основным экспериментальным закономерностям.

Предложены физические механизмы, объясняющие причины резкого ускорения агрегации гидро- и аэрозолей металлов под действием оптического излучения. Показано, что в основе механизмов ускорения агрегации золь металлов под действием электромагнитного излучения лежит фотоэффект.

С помощью метода броуновской динамики исследован процесс кристаллизации ультрахолодной ионно-электронной плазмы в вязкой фотонной среде при учете нелинейной зависимости силы лазерного трения от скорости ионов и взаимодействия ионов с электронной подсистемой.

### **Практическая значимость**

Локально анизотропные плазмонно-резонансные дисперсные системы рассматривается в качестве одного из перспективных типов фотохромных материалов, в которых может быть реализована полихромная, поляризационно-селективная запись информации.

Понимание причин фотостимулированной агрегации аэрозолей металлов позволяет предотвратить этот процесс в таких условиях, как вакуумные напылительные установки, а также учесть фактор фотокоагуляции при наличии в атмосфере ультрадисперсной пылевой фракции и анализе влияния ее агрегации на спектры экстинкции аэрозоля. Последнее позволяет корректно учесть влияние поглощения солнечного излучения этой фракцией на тепловой баланс запыленной атмосферы, что имеет отношение к проблемам климатологии.

Понимание механизмов фотоагрегации гидрозолей металлов важно с точки зрения создания дисперсных материалов, в частности, в фармакологии для создания медицинских препаратов, устойчивых к действию света; понимание причин фотоагрегации полезно при разработке агрегативно устойчивых химических катализаторов на основе ультрадисперсных материалов, нежелательная фотоагрегация металлических нанокластеров может сопровождать различные нанотехнологические процессы и отвечать за фотохромные эффекты. Наконец, процессы фотостимулированного структурообразования весьма распространены в природной среде.

Исследование влияния на скорость агрегации гетерогенных золь оптического излучения в сочетании с сопутствующими факторами, такими как внешние корпускулярные потоки в условиях, близких к реальным (запыленные планетные атмосферы, межзвездная среда), позволит выявить общие закономерности кинетики этого процесса и его воздействия на эволюцию дисперсной системы в целом.

### **Достоверность результатов**

Обосновывается совпадением результатов расчетов с оригинальными экспериментальными данными, а также совпадением с расчетными и экспери-

ментальными результатами других авторов. Разработанные алгоритмы протестированы на моделях с известными аналитическими решениями.

**На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:**

В основе лазерной фотомодификации неупорядоченных агрегатов серебра вблизи минимального энергетического порога этого процесса лежат поступательные и вращательные сдвиги частиц внутри резонансных доменов агрегатов.

Фотостимулированная агрегация аэрозолей металлов может инициироваться фотоэффектом и происходит вследствие зависимости фотоэмиссионных характеристик частиц от их размеров, а также проявления взаимного разнополярного заряжения частиц.

При лазерном (фотостимулированном) охлаждении ионно-электронной плазмы возникают условия для ее кристаллизации при учете нелинейной зависимости силы лазерного трения от скорости ионов и взаимодействия последних с электронной подсистемой.

#### **Апробация работы и публикации**

Результаты работы докладывались на 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); II 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); IX Российско-Китайский симпозиум по лазерной физике и лазерным технологиям (Томск, 2008); I и II Всероссийские конференции ММПСН: Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях (Москва, 2008; 2009); Всероссийская научно-техническую 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-08-9) Фонда содействия развития малых форм предприятий в научно-технической сфере (Томск, 2008); Всероссийской конференции «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 **104** печатных работах, включая статьи в сборниках трудов Всероссийских и международных конференций, а также в **23** статьях рецензируемых изданий.

#### **Личный вклад автора**

Автором выполнен весь объем работ по составлению вычислительных алгоритмов и численной реализации физических моделей по Главам 3 – 5 и в значительной степени интерпретации полученных результатов. По значительной части Главы 2 работы выполнены совместно с В. С. Герасимовым и частично с А. С. Грачевым, а по первой части Главы 4 и Главы 5 совместно с к.ф.-м.н. А. П. Гаврилюком. 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, пяти глав, списка цитируемой литературы (174 наименования) и изложена на 175 страницах машинописного текста, включая 61 рисунок и 1 таблицу.

## **Содержание работы**

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационной работы и показана практическая значимость полученных результатов, сформулированы цели работы, аргументирована научная новизна исследований, представлены выносимые на защиту положения.

**Первая глава** посвящена краткому описанию основных публикаций по теме диссертации. Освящены некоторые публикации по оптическим свойствам металлических наночастиц и их агрегатов, а также условиям структурообразования. Представлен обзор литературы по лазерным фотохромным процессам в агрегированных гидрозолях металлов. Дан обзор работ по методам получения и применения периодических коллоидных структур. Обсуждаются работы по классическим теориям образования двойного электрического слоя наночастиц и по изменениям агрегативной устойчивости гидрозолей металлов под действием света; приведены публикации, имеющие отношение к задачам о фотостимулированной агрегации гидро- и аэрозолей металлов. Рассмотрен ряд экспериментальных и теоретических работ по динамическим фотоиндуцированным процессам в ультрахолодной ионно-электронной плазме,



сопровождающимся ее фотоиндуцированной кристаллизацией.

Во **Второй главе** рассматриваются модели роста коллоидных агрегатов неупорядоченного и кристаллического типа. Изучается их макроскопическая и локальная структура. Приведены основные парные потенциалы, использованные для модели кристаллизации коллоидных структур. Отдельно обращается внимание на диссипативные силы в пределах адсорбционного слоя.

Среди этих сил важное значение для кристаллизации дисперсных систем имеют силы межчастичного касательного трения, возникающие при поперечном относительном смещении частиц в фрагменте цепочки и их скольжении по поверхности друг друга. Такие смещения возникают, в частности, при деформации агрегата, при его взаимодействии с подложкой или при перемещении частиц в процессе упорядочения агрегата.

Нами обнаружено, что если межчастичное касательное трение отсутствует, то при коагуляции в главном потенциальном минимуме происходит кристаллизация, сходная с таковой для вторичного минимума (см. рис. 1).

В заключительном разделе главы методом связанных диполей исследованы спектры плазмонного поглощения агрегатов наночастиц на примере серебра в зависимости от их фрактальной размерности (степени рыхлости) и от их макроскопической анизотропии.

Следует отметить, что термин “фрактальная размерность” применительно к физическим фракталам (типа коллоидных агрегатов) не вполне адекватен его математическому определению. В первую очередь, этот параметр описывает скорее степень рыхлости неупорядоченных агрегатов, чем их масштабное самоподобие.

**Третья глава** посвящена исследованию физических механизмов низкоэнергетических лазерных фотохромных реакций в плазмонно-резонансных нанокolloидах, содержащих неупорядоченные агрегаты плазмонно-резонансных наночастиц. Само явление фотомодификации состоит в том, что при облучении лазерным импульсом гидрозолей, содержащих неупорядоченные агрегаты из наночастиц серебра, обнаруживается фотохромный эффект: в спектре плазмонного поглощения гидрозолей индуцируется относительно уз-

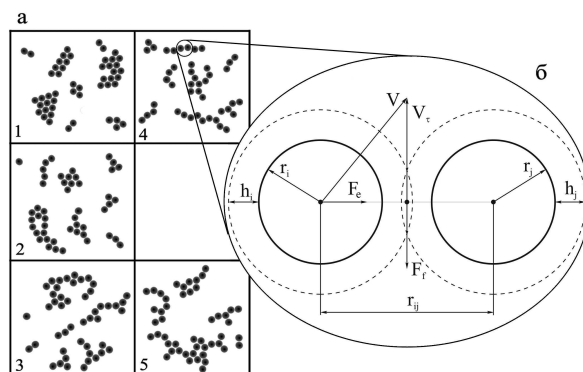


Рис. 1. Уменьшение упорядоченности структуры субагрегатов наночастиц с адсорбционным слоем в зависимости от величины эффективного коэффициента касательного трения ( $\mu$ ) при коагуляции за одинаковое время.  $\mu = 0.2$  (1);  $0.3$  (2);  $0.5$  (3);  $0.8$  (4);  $1.0$  (5). Действующие силы указаны для одной частицы.

кий (70 – 100 нм) долгоживущий провал вблизи длины волны лазерного излучения. При этом визуально в области облучения образца обнаруживается пятно, имеющее тот же цвет, что и цвет падающего излучения. Наблюдаемое явление связано с фотоиндуцированным изменением структуры неупорядоченных агрегатов, возникающим при локальном поглощении ими излучения заданной частоты и поляризации.

Несмотря на то, что явление фотомодификации давно известно и выполнено большое число его экспериментальных исследований, понимание процессов, происходящих в агрегатах наночастиц под действием лазерного излучения, не достигнуто.

В работе реализована модель фотомодификации, в основе которой лежат представления о поступательных и вращательных сдвигах частиц в резонансных доменах агрегата под действием лазерного импульса. Кроме того, рассмотрена модель динамического типа, в которой исследован вклад в образование спектрального провала как резонансных, так и квазирезонансных доменов.

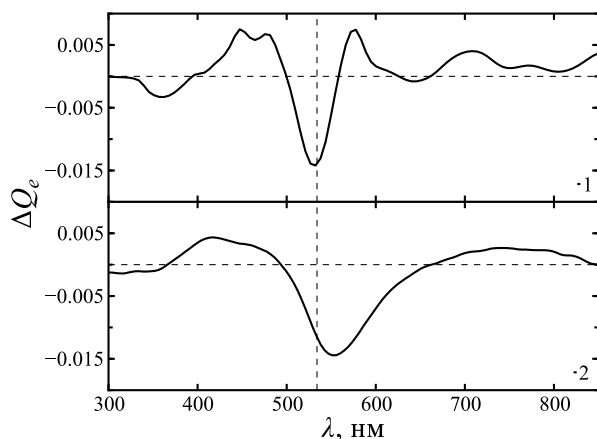


Рис. 2. Дифференциальные спектры экстинкции, посчитанные методом связанных диполей, при модельной фотомодификации неупорядоченных агрегатов (1) и полученные экспериментально (2) при облучении наносекундным лазерным импульсом на той же длине волны  $\lambda = 534$  нм. В расчетах спектрального провала использовались модельные агрегаты из 300 Ag частиц с радиусом 6 нм и межчастичным зазором 1 нм. Модификация выполнялась с помощью поворота резонансных доменов вдоль направления поля на  $15^\circ$ .

Необходимо отметить, что экспериментальные фотомодификационные провалы редко центрированы относительно лазерной длины волны. Лазерная фотомодификация нанокompозитных плазмонно-резонансных материалов наблюдается при облучении их импульсным лазерным излучением пико- и наносекундной длительности. В последнем случае провал постепенно дрейфует в длинноволновый диапазон спектра (см. рис. 2) и после окончания облучения образца лазерным излучением. При пикосекундном облучении провал незначительно смещен в коротковолновый диапазон. Кроме того, для дифференциального спектра (разности спектров поглощения до и после облучения) характерно наличие бугров справа или слева от провала по шкале длин волн. Одна из задач работы состояла в определении причин их появления, поскольку сдвиг провала в совокупности с наличием этих бугров может объяснить

смену знака нелинейной рефракции в зависимости от протяженности спектра и его длины волны. При этом в основе нелинейной рефракции гидрозолей металлов могут лежать те же процессы, что и в фотохромных реакциях.

Расчет спектрального проявления фотомодификации базируется на методе связанных диполей. Физическое моделирование этих процессов реализовывалось за несколько этапов. Прежде всего, осуществляется расчет спектра поглощения и проекций локальных значений дипольных моментов, индуцированных внешним излучением с данной длиной волны и направлением поляризации на частицах исходного фрактального агрегата. После определения положений резонансных частиц, исходя из значений модуля локальных дипольных моментов, выполняется локальная структурная модификация резонансных доменов агрегата.

Основной причиной этой перестройки является нагрев резонансных частиц и их полимерных адсорбционных слоев при поглощении ими лазерного излучения [7]. При этом адсорбционный слой теряет свою упругость и частицы резонансных доменов сближаются за счет ван-дер-ваальсового притяжения. При высоких интенсивностях излучение порождает межчастичное взаимодействие с энергией  $U_{em}$ , обусловленное поляризацией этих частиц. Для димера [7]  $U_{em} = -\frac{2\pi}{c} I \text{Re}(\alpha_d - 2\alpha_0)$ , где  $\alpha_0$  — поляризуемость изолированной частицы,  $\alpha_d = \sum_j \frac{A_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_j}$  — поляризуемость димера,  $\omega_j$  — резонансные частоты,  $\Gamma_j$  — константы релаксации и  $A_j$  — силы осциллятора.

Критерием того, что рассматриваемая частица относится к резонансным и подлежит (вместе с ее ближайшим окружением) структурной модификации служит превышение модуля локального порогового значения дипольного момента, индуцированного на данной частице. Близкорасположенные резонансные частицы образуют многочастичные резонансные домены.

Используются различные способы воздействия на резонансные домены, которые сопровождаются сдвигом их резонансной частоты и, соответственно, образованием провала в спектре плазмонного поглощения фрактального агрегата. К ним относятся поступательные сдвиги частиц внутри доменов (их сближение и отдаление). Нами показано, что значительный вклад в образование спектрального провала могут вносить также и вращательные сдвиги многочастичных доменов, которые обусловлены поворотом оси домена относительно направления поляризации. На завершающей стадии осуществлялся расчет спектра плазмонного поглощения модифицированного агрегата.

С целью уменьшения влияния случайных отклонений, связанных со статистическим разбросом локальной и макроскопической структуры агрегатов, результаты расчетов модификации и характеристик спектральных провалов усредняются по набору из десятков или сотен агрегатов.

Исследовано влияние на спектры поглощения интенсивности лазерного излучения путем варьирования доли резонансных и квазирезонансных доме-

нов, подвергшихся модификации: по мере увеличения интенсивности доля таких частиц возрастает. Обнаружено, что по мере увеличения интенсивности провал уширяется и углубляется за счет увеличения доли модифицируемых нерезонансных доменов.

Показано, что по мере увеличения длины волны провал уширяется при независимой от длины волны амплитуды воздействия.

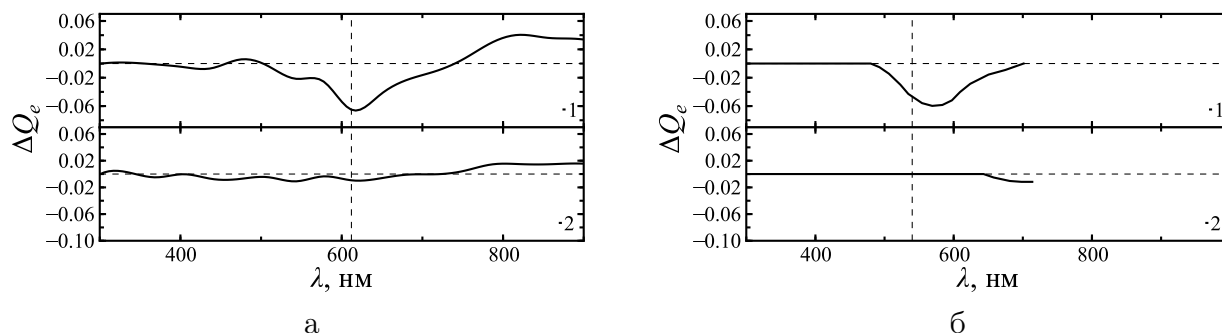


Рис. 3. Дифференциальные спектры плазмонного поглощения при локальной модификации неупорядоченного агрегата из наночастиц серебра (а). Модифицированный спектр рассчитан для поляризации, соответствующей лазерному излучению (1), и в ортогональной поляризации (2).  $\lambda = 612$  нм. Для сравнения представлены аналогичные экспериментальные данные на длине волны  $\lambda = 540$  нм, длительность импульса 30 пс (б).

Обнаружено, что при ортогональной поляризации зондирующего излучения (при расчете спектров модифицированного агрегата в ортогональной поляризации на той же длине волны) провал отсутствует (см. рис. 3). Провал наблюдается только в той же поляризации зондирующего излучения, что и поляризация модифицирующего излучения. Данная закономерность соответствует экспериментальным данным. Некоторое отличие модифицированного спектра от исходного при ортогональной поляризации объясняется частичной модификацией нерезонансных доменов. При высокой интенсивности излучения наблюдается ухудшение поляризационной селективности.

Обнаружено, что при малой протяженности крыла спектра (например, при больших межчастичных щелях), спектральный провал сильно смещен в коротковолновый диапазон. И лишь при возрастании протяженности длинноволнового крыла спектра провал оказывается центрированным относительно лазерной длины волны. Такая закономерность объясняется отсутствием резонансных частиц на длине волны падающего излучения при малой протяженности длинноволнового крыла спектра.

Другая, возможно более существенная, причина сдвига провала в коротковолновый диапазон может быть связана с так называемой динамической фотомодификацией. При воздействии лазерным излучением на резонансные и квазирезонансные домены агрегата происходит сближение частиц за время действия импульса. Это значит, что частицы в доменах, имеющих некоторый

коротковолновый сдвиг относительно лазерного излучения, к концу импульса могут оказаться в резонансе с излучением. При этом исходные резонансные домены окажутся вне резонанса и будут иметь длинноволновый сдвиг относительно излучения. Это приводит к образованию в дифференциальном спектре бугра с длинноволновой стороны от провала. Кроме того, излучение затрагивает и квазирезонансные домены с длинноволновой стороны от резонанса, однако их нагрев приводит к сближению частиц и еще большему длинноволновому сдвигу резонансов. Таким образом, эти домены быстро выходят из резонанса. Реализация этой модели показала сдвиг провала, аналогичный наблюдаемому в эксперименте.

Причина сдвига провала в длинноволновый диапазон объясняется удалением резонансного домена (в процессе сближения его частиц) от соседних нерезонансных частиц, что соответствует увеличению межчастичных щелей между доменом и нерезонансными частицами.

Таким образом, нами показано, что исследованные воздействия на домены приводят к появлению в спектре поглощения агрегата провала вблизи длины волны лазерного излучения (совпадающего с резонансной частотой домена). При этом форма провала близка к наблюдаемой в условиях эксперимента.

**Четвертая глава** посвящена исследованию фотофизических процессов в дисперсных системах. В первой части главы рассматриваются условия кристаллизации дисперсных систем, которые в значительной степени определяются свойствами полимерного адсорбционного слоя наночастиц, а в случае субмикронных частиц как полимерного, так и двойного электрического слоя (ДЭС). Кроме того, характеристики адсорбционного слоя определяют условия фотостимулированной коагуляции дисперсных систем. В главе дан анализ механизмов фотоагрегации электростатически стабилизированных золь металлов, реализующихся за счет светоиндуцированной трансформации ДЭС. Для решения поставленных задач создана дискретная модель образования ДЭС вокруг металлической частицы на основе методов электрических изображений и броуновской динамики. Исследованы основные закономерности образования ДЭС.

На втором этапе работы выполнены исследования электростатических взаимодействий наночастиц. Такие взаимодействия в дисперсных системах относятся к числу наиболее фундаментальных и описываются на основе классической теории ДЛФО (Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека), однако эта теория не учитывает взаимодействия с зарядами изображений.

С помощью методов электрических изображений и броуновской динамики исследованы основные тенденции взаимодействия двух частиц, имеющих ДЭС, в процессе перекрытия диффузных частей ДЭС.

Показано, что с повышением концентрации электролита толщина ДЭС

частиц уменьшается, а его плотность возрастает, что связано с увеличением энергии взаимодействия ионов ДЭС с металлическим ядром. Последнее приводит к ослаблению электростатического отталкивания пары частиц из-за уменьшения области перекрытия ДЭС и нарушению баланса сил притяжения и отталкивания, что соответствует теоретическим представлениям и экспериментальным данным.

Получены сравнительные радиальные распределения электрического потенциала при фотоэмиссии электронов в условиях светового облучения на различное удаление от поверхности частицы при одинаковой интенсивности источника излучения, а также распределения в отсутствие фотоэмиссии. При фотоэмиссии на небольшое удаление от поверхности (1 нм) и в отсутствие эмиссии заряд частицы и радиальное распределение потенциала изменялись незначительно. При большем удалении (более 2 нм) заряд меняется заметно. Кроме того, снижается (по абсолютной величине) и потенциал. Это может объясняться тем, что при эмиссии вблизи поверхности электроны сразу возвращаются на частицу, не меняя заряд частицы и структуру ДЭС. Отметим, что при использованной в расчетах концентрации электролита и температуре  $T = 300$  К радиус Дебая-Хюккеля составляет 10 нм. То есть, все рассмотренные случаи фотоэмиссии имеют место в пределах плотной части ДЭС. Аналогичный характер носит и изменение распределения плотности заряда.

При этих же условиях были проведены расчеты зависимости суммарной энергии взаимодействия двух одинаковых наночастиц (включая электростатическую и ван-дер-ваальсову составляющую) от межчастичного расстояния при электронной фотоэмиссии. В присутствии излучения отмечается значительное (приблизительно двукратное) снижение потенциального барьера. Барьер становится меньше  $k_B T$ , что приводит к ускорению агрегации наночастиц в сравнении со случаем отсутствия излучения.

Во второй части четвертой главы методом молекулярной динамики исследуется фотостимулированная агрегация полидисперсных аэрозолей металлов — еще одного типа дисперсных систем, в которых возможно проявление таких процессов. В основе предлагаемого в настоящей диссертации механизма фотоагрегации металлических аэрозолей также лежит фотоэффект с учетом зависимости фотоэмиссионных характеристик частиц от их размера. Показано, что в определенных условиях фотоэффект может вызывать взаимное разнополярное заряджение разноразмерных частиц дисперсной фазы из-за тенденции к выравниванию в ансамбле уровней Ферми посредством обмена эмитируемыми электронами через межчастичную среду. Разработана общая модель, которая может быть адаптирована к исследованию процессов, происходящих в конкретных аэрозолях.

Показано, что появление в ансамбле далекодействующих электростатических сил притяжения между наночастицами инициирует процесс их сбли-

жения на расстояния, при которых они попадают в сферу действия короткодействующих ван-дер-ваальсовых сил. При этом показано, что скорость агрегации под действием света может увеличиваться на два порядка по сравнению со скоростью спонтанной агрегации в отсутствии света.

В **Пятой главе** исследуется процесс фотостимулированной кристаллизации плазмы в вязкой фотонной среде. Еще одним типом кулоновских систем, в котором себя эффективно проявляет процесс фотоиндуцированной кристаллизации, является ионно-электронная плазма. Образование плазменных кристаллов (пространственно-упорядоченной структуры, состоящей из ионов) обнаружено в низкотемпературной плазме.

В диссертации описана модель однокомпонентной плазмы, на основе которой методом броуновской динамики выполнялся расчет процесса кристаллизации (рис. 4). При этом учитывалась слабонеидеальность электронной подсистемы, а движение ионов рассматривалось на нейтрализующем их заряд непрерывном фоне, роль которого выполняют электроны. В рамках этой модели не учитывается электрон-ионный обмен энергией за счет упругих столкновений. Для учета этого обмена вводится вязкость электронного фона, а движение ионов рассматривается как движение броуновских частиц. Температура электронов в модели предполагается постоянной и достаточно высокой, чтобы электронная подсистема была слабонеидеальной, а трехчастичная рекомбинация незначительна.

Для охлаждения системы используется лазерное излучение (см. рис. 5) с малыми амплитудами, удовлетворяющими условию  $|V_0| \ll \gamma$ , где  $|V_0|/2$  — частота Раби, соответствующая каждому отдельному пучку,  $\gamma$  — скорость спонтанного распада возбужденного состояния иона. Обычная практика моделирования такого охлаждения состоит в использовании приближения медленных ионов, но в реальных условиях обеспечение условия медленности частиц может являться практически невыполнимым, особенно на начальном этапе охлаждения. Приближение медленных ионов заключается в том, что скорости ионов считаются пренебрежительно малыми и в уравнении (1) устремляются к нулю. Например, для ионов  $\text{Be}^+$  условие медленности нарушается уже при температуре 0.12 К.

В этом случае, на каждый ион вдоль направления единичного базисного вектора декартовой системы координат действует сила трения, которая яв-

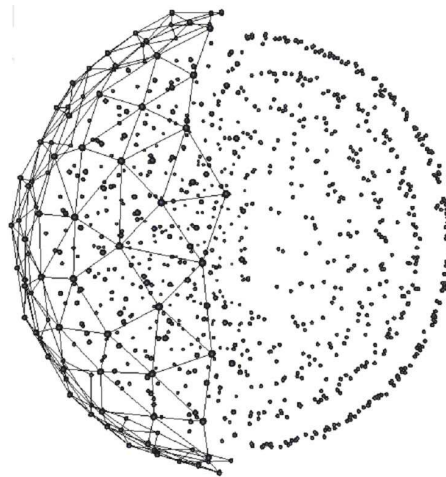


Рис. 4. Установившееся в процессе охлаждения распределение ионов. Слева — распределение ионов во внешнем слое.

ляется суммой проекций сил спонтанного светового давления, индуцируемых каждым световым пучком:

$$(F_l)_j = -\chi(v_j) \cdot v_j, \quad \chi(v_j) = \frac{\hbar k_j^2 \gamma |\Delta| \cdot |V_0|^2}{\left[ (\Delta - k_j v_j)^2 + g^2 \right] \cdot \left[ (\Delta + k_j v_j)^2 + g^2 \right]}, \quad (1)$$

где  $k_j = k = \omega/c$ ,  $g^2 \approx \gamma^2/4$ ,  $v_j$  — проекция скорости иона  $v$  на соответствующую ось координат,  $c$  — скорость света.

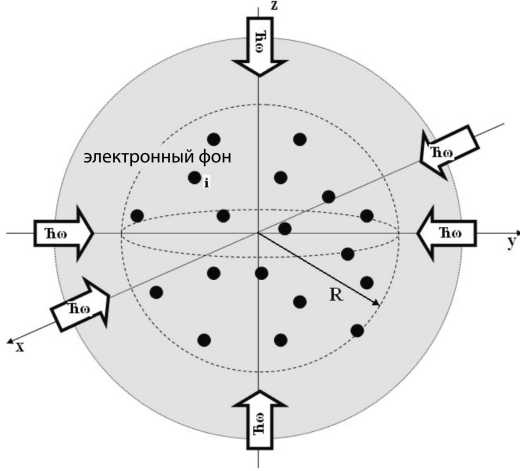


Рис. 5. Схема трехмерного лазерного охлаждения сферического ионного облака в однородном нейтрализующем поле.

Обнаружено сильное отличие кинетики охлаждения при использовании точного выражения для лазерного охлаждения ионов и при использовании приближения медленных ионов. Рисунок 6 иллюстрирует различие темпов охлаждения при использовании приближения медленных ионов и без него, подтверждая необходимость использования точных выражений для корректного моделирования лазерного охлаждения плазмы. Оказалось, что кристаллическая структура устанавливается гораздо позже, чем достигается равновесная температура.

В результате охлаждения и перехода в сильнонеидеальное состояние ионы образуют в пространстве ряд коаксиальных сфер (см. рис. 4) с расстояниями между их поверхностями порядка радиуса ячейки Вигнера-Зейтца и гексагональным распределением частиц в слое — так называемый “кулоновский шар” (для наглядности ионы внешнего слоя соединены линиями).

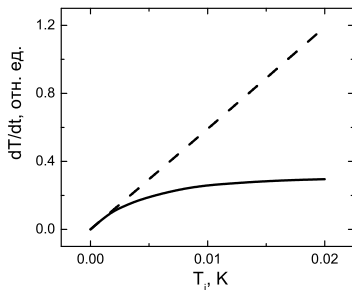


Рис. 6. Темп охлаждения  $\text{Be}^+$  при отстройке  $\Delta = 0.5\gamma$  в зависимости от температуры ионов. На сплошной кривой учитывается нелинейная зависимость лазерного трения от скорости, на штрихованной — приближение медленных ионов.

В **Заключении** приведены основные результаты исследований.



## **Основные результаты и выводы:**

В диссертации получено решение комплекса задач, связанных с реакцией дисперсных систем и плазменных сред на оптическое излучение:

1. Выявлены основные закономерности процессов структурной самоорганизации дисперсных систем в условиях спонтанной и фотостимулированной коагуляции наночастиц, разработаны методы математического моделирования агрегации наночастиц в реальных дисперсных системах и светоиндуцированной кристаллизации плазменных сред.
2. Установлены условия упорядоченного и неупорядоченного роста агрегатов из малых частиц в дисперсных системах.
3. Получены данные о физических механизмах и условиях проявления фотостимулированной агрегации аэрозолей металлов и электростатически стабилизированных гидрозолей металлов.
4. Предложены физические механизмы низкоэнергетических лазерных фотохромных реакций в плазмонно-резонансных нанокolloидах и нанокomпозитах, содержащих неупорядоченные коллоидные агрегаты фрактального типа, связанные со сдвигами частиц в резонансных доменах агрегатов и обеспечивающие возникновение спектрально- и поляризационно-селективных спектральных провалов. Определены условия соответствия результатов расчетов экспериментальным данным.
5. Установлены условия кристаллизации ионно-электронной плазмы под действием охлаждающего ее резонансного лазерного излучения в условиях корректного учета нелинейной зависимости силы лазерного трения от скорости ионов и взаимодействия последних с электронной подсистемой.

## Основные результаты диссертации опубликованы в работах

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., 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Gavriliuk A. P., Isaev I. L., Karpov S. V., Krasnov I. V., Shaparev N. Ya. Brownian Dynamics of Laser Cooling and Crystallization of Electron-ion Plasma // *Physical Review E*. 2009. Vol. 80. Pp. 054401–1–054401–6.
10. Гаврилюк А. П., Исаев И. Л., Карпов С. В., Герасимов В. С. Применение метода броуновской динамики для исследования формирования двойного электрического слоя наночастиц в гидрозольях металлов // *Инженерная физика*. 2008. № 4. С. 70–72.

11. Гаврилюк А. П., Исаев И. Л., Карпов С. В., Герасимов В. С. Электростатические взаимодействия наночастиц с двойным электрическим слоем в золях металлов: исследования методом броуновской динамики // Инженерная физика. 2008. № 6. С. 14–17.
12. Карпов С. В., Исаев И. Л., Гаврилюк А. П., Герасимов В. С. Фотостимулированная агрегация электростатически стабилизированных гидрозолей металлов // Инженерная физика. 2008. № 6. С. 38–41.
13. 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.
14. Карпов С. В., Исаев И. Л. Молекулярно-динамические исследования условий проявления фотостимулированного структурообразования в наноразмерных аэрозолях металлов // Инженерная физика. 2009. № 3. С. 38–41.
15. Карпов С. В., Исаев И. Л., Гаврилюк А. П., Герасимов В. С., Грачев А.С. Электронный туннельный эффект и особенности кристаллизации наноразмерных золей металлов // Инженерная физика. 2009. № 2. С. 51–53.
16. 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.
17. 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.
18. Карпов С. В., Исаев И.Л., Гаврилюк А.П., Герасимов В.С., Грачев А.С. Влияние электронного туннельного эффекта на кристаллизацию наноструктурированных золей металлов // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71, № 3. С. 347–354.
19. 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.
20. Карпов С. В., Исаев И. Л., Герасимов А. С., В. С. Грачев. Влияние дефектов плазмонно-резонансных коллоидных кристаллов на их спектры экстинкции // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109, № 3. С. 413–419.
21. Карпов С. В., Исаев И. Л., Герасимов А. С., В. С. Грачев. Эволюция спектров экстинкции плазмонно-резонансных нанокolloидов в процессе их кристаллизации // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109, № 3. С. 424–433.
22. Карпов С. В., Исаев И. Л., Герасимов А. С., В. С. Грачев. Изменение спектров экстинкции плазмонно-резонансных коллоидных кристаллов при структурных переходах // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109, № 3. С. 420–423.

23. Карпов С. В., Исаев И. Л., Гаврилюк А. П., Герасимов А. С., В. С. Грачев. 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. Я. Зырянова. Новосибирск: СО РАН, 2009. С. 151–195.
24. 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. 2005. no. 0507202. URL: <http://arxiv.org/abs/physics/0507202>.
25. Karpov S. V., Isaev I. L., Gerasimov V. S., Markel V. A. Spectroscopic studies of fractal aggregates of silver nanospheres undergoing local restructuring // Cornell university arXiv e-prints Abstract Service. 2006. no. 0601132. URL: <http://arxiv.org/abs/physics/0601132>.
26. Karpov S. V., Isaev I. L. Photostimulated Aggregation of Metal Aerosols // Cornell university arXiv e-prints Abstract Service. 2010. URL: <http://arxiv.org/abs/1010.1093>.

## Цитированная литература

1. Ролдугин В. И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 2. С. 123–156.
2. Ролдугин В.И. Фрактальные структуры в дисперсных системах // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 10. С. 931–959.
3. Аверьянов Е. М. Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск: Наука, 1999. 552 с.
4. 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.
5. Аверьянов Е. М. Спектральные особенности каламитных и дискоидных нематиков, связанные с различием их локальной симметрии // Оптич. журн. 1998. Т. 65, № 7. С. 5–15.
6. Карпов С. В., Слабко В. В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурных золь металлов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2003. 264 с.
7. Gavriilyuk A. P., Karpov S. V. Processes in resonant domains of metal nanoparticle aggregates and optical nonlinearity of aggregates in pulsed laser fields // Applied Physics B. 2009. Vol. 97, no. 1. P. 163–173.

Подписано в печать 12.01.2011  
Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз. Заказ №2.  
отпечатано в типографии Института физики СО РАН  
660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН