

На правах рукописи



Ершов Александр Евгеньевич

**КОЛЛОИДНЫЕ СТРУКТУРЫ С РАЗЛИЧНОЙ
МОРФОЛОГИЕЙ: СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И
ОПТОДИНАМИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ**

Специальность 01.04.05 — Оптика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН)

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор Карпов Сергей Васильевич;

Официальные оппоненты:

*доктор физико-математических наук
Степанов Андрей Львович, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского Казанского научного центра Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории радиационной физики;*

*доктор физико-математических наук
Косарев Николай Иванович, Сибирский юридический институт Федеральной службы Российской Федерации по контролю за оборотом наркотиков, профессор кафедры информационных технологий.*

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт вычислительного моделирования Сибирского отделения Российской академии наук, г. Красноярск

Защита состоится « » декабря 2014 г. в часов на заседании диссертационного совета Д 003.055.01 при Институте физике им. Л. В. Киренского СО РАН по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 38. Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН.

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

Автореферат разослан

«__» _____ 2014 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук



Втюрин А. Н.

Общая характеристика работы

В диссертации проанализированы факторы, влияющие на процесс формирования двумерных коллоидных кристаллов из сферических частиц дисперсной фазы гидрозолей методом подвижного мениска на поверхности плоской диэлектрической подложки. Представлена физическая модель и её численная реализация для расчёта методом броуновской динамики осаждения наночастиц из объёма гидрозоля на плоскую подложку. Исследовано влияние на степень дефектности формирующейся кристаллической структуры различных параметров дисперсной системы. Установлены закономерности эволюции спектров экстинкции периодической коллоидной структуры (ПКС) из наночастиц серебра, формирующихся методом подвижного мениска. Выявлены закономерности формирования ПКС из субмикронных частиц; показано, что наилучшие условия для этого возникают в мениске с обратной стороны подложки, экспериментально исследованы оптические свойства ПКС, полученных из диэлектрических частиц. Изучен вопрос о влиянии фактора полидисперсности на спектры экстинкции агрегатов, состоящих из разноразмерных сферических наночастиц на примере серебра. Обращено внимание на важность корректного учёта фактора дисперсии межчастичного зазора при расчётах спектров.

С помощью разработанной оптодинамической модели установлены закономерности взаимодействия импульсного лазерного излучения с простейшими резонансными доменами коллоидных агрегатов полидисперсных плазмонных наночастиц в коллоидных системах с различными значениями межчастичных зазоров и функцией распределения частиц по размерам. Получены сведения об основных закономерностях лазерной спектрально-селективной фотомодификации многочастичных агрегатов. Показаны особенности лазерной модификации полидисперсных агрегатов в широком диапазоне длительностей лазерного импульса.

Актуальность работы

Исследование физики взаимодействия металлических наночастиц с оптическим излучением является ключевой задачей наноплазмоники. Изучение таких процессов актуально в задачах повышения чувствительности методов спектрального анализа примесных материалов в коллоидных системах; при локальном лазерном возбуждении плазмон-поляритона в нановолноводах из цепочек плазмонных наночастиц, при спектрально-селективном воздействии на резонансные домены многочастичных коллоидных агрегатов. Актуальность таких исследований отмечается при решении задач о воздействии лазерного излучения на пары металлов в условиях образования в них аэрозольной компоненты из наночастиц в нагреваемом замкнутом пространстве тепловых кювет-атомизаторов, которые предназначены для нелинейно-оптического преобразования частоты лазерного излучения, в осветительных устройствах на основе паров металлов, в которых образующиеся аэрозоли из жидких наночастиц могут становиться источником паразитного поглощения и рассеяния в полосе плазмонного поглощения; при реализации новых методов в медицине, связанных с воздействием лазерного излучения на наночастицы благородных металлов, внедрённые в биологическую ткань и т. д.

Одним их перспективных объектов при решении задач нанофотоники являются коллоидные кристаллы. Разработка методов получения коллоидных кристаллов,

сформированных малыми частицами из различных материалов, является одной из важных задач из-за широкого спектра потенциальных приложений подобных объектов: от фотонных кристаллов с управляемой полосой пропускания до функциональных элементов нанофотоники [1]. К числу областей применения наноструктурированных коллоидных кристаллов является нанофотоника с задачами создания узкополосных спектральных фильтров для управления модулированными потоками оптического излучения на наномасштабах, а также для создания дифракционных решёток, настраиваемых, например, с помощью изменения межчастичных расстояний. К другим прикладным задачам относится разработка различных типов наносенсоров (электрического тока, оптического излучения, температуры и т. д.) [1]. Наименее затратный способ получения ПКС основан на способности малых частиц к самоорганизации в процессе случайных броуновских столкновений в дисперсионной среде. Для структурной самоорганизации наночастиц в коллоидной системе необходимо создать соответствующие условия. Оптимально подобранными должны быть тип материала частиц, свойства их адсорбционного слоя и свойства дисперсионной среды. В условиях формирования ПКС на твёрдых диэлектрических подложках, контактирующих с объёмом гидрозоль, одним из распространённых является метод подвижного мениска [2]. При этом к возможным методам контроля процесса формирования коллоидных кристаллов относится наблюдение за эволюцией спектров экстинкции появляющейся на подложке структуры. Одним из достаточно эффективных методов расчёта спектров экстинкции агрегатов наночастиц на сегодняшний день является метод связанных диполей [3], а также его модификация — метод связанных мультиполей [4].

Экспериментальные исследования спектров экстинкции [5] позволяют оценивать применимость тех или иных теоретических и численных методов моделирования нанокolloидов металлов, которые должны, по крайней мере, воспроизводить экспериментально наблюдаемое длинноволновое уширение в спектрах плазмонного поглощения нанокolloидов. К числу физических характеристик гидрозоль, которые могут влиять на форму и протяжённость длинноволнового крыла спектра, относятся степень полидисперсности частиц дисперсной фазы. Реализация известных методик получения коллоидных систем позволяет синтезировать, как правило, сильно полидисперсные наночастицы. Вместе с тем, теоретический вопрос о влиянии степени полидисперсности на спектры экстинкции металлических нанокolloидов в настоящее время является открытым. В работе [6] на примере димеров из монорезонансных наночастиц исследовали вопрос в рамках дипольного приближения, где уравнения связанных диполей и ряд полученных общих соотношений были сформулированы в терминах редуцированных дипольных моментов. Однако дипольное приближение не воспроизводит длинноволновое крыло в спектрах экстинкции, по крайней мере, без введения феноменологического параметра пересечения ближайших наночастиц [3].

К числу нерешённых вопросов относится отсутствие полных представлений о доминирующих механизмах формирования нелинейно-оптических откликов плазмонных нанокolloидов и нанокомпозитов, содержащих неупорядоченные агрегаты наночастиц. Установлено, что одним из источников низкоинерционной оптической

нелинейности является эффект спектрально- и поляризационно-селективного просветления агрегированных нанокolloидов и нанокомпозитов металлов при воздействии лазерных импульсов [7], что объясняется лазерной фотомодификацией агрегатов: локальным изменением их характеристик, отражающимся на спектрах плазмонного поглощения. Лазерные фотохромные реакции этих нанокомпозитных материалов, лежащие в основе эффекта оптической памяти, также связываются с лазерной фотомодификацией коллоидных агрегатов [8].

Цели диссертационной работы

Исследование взаимодействия с оптическим излучением различной интенсивности плазмонно-резонансных нанокolloидов и нанокомпозитов с произвольной макроскопической геометрией агрегатов наночастиц, условий их упорядоченного формирования на технологической подложке, установление причин спектрально-селективных фотохромных и нелинейно-оптических эффектов.

Конкретными задачами, решаемыми в рамках диссертации, являются:

1. Исследование общих закономерностей самоорганизации периодических коллоидных структур из наноразмерных и субмикронных частиц из объёма гидрозоля на контактирующей с ним плоской диэлектрической подложке с использованием метода подвижного мениска, а также изучение влияния отдельных параметров системы на процесс самоорганизации структуры.
2. Установление общих тенденций в изменении спектров экстинкции монодисперсной коллоидной системы на примере гидрозоля серебра со сферическими плазмонно-резонансными частицами в процессе кристаллизации этой системы на подложке при различных значениях её параметров.
3. Изучение влияния фактора полидисперсности на спектры экстинкции коллоидных агрегатов, состоящих из разноразмерных сферических наночастиц, влияния числа частиц в агрегатах, влияния дисперсии межчастичного зазора.
4. Изучение оптодинамических процессов в многочастичных неупорядоченных плазмонно-резонансных коллоидных агрегатах, исследование эффекта спектральной и поляризационной селективности на основе сведений о процессах, происходящих в резонансных доменах этих агрегатов. Сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными и оценка предсказательных возможностей разработанной оптодинамической модели.

Научная новизна

Разработана модель формирования 2D кристаллов из малых коллоидных частиц произвольного размера методом подвижного мениска. Обращено внимание на то, что именно молекулярно-динамический подход к описанию процесса агрегации частиц позволяет воспроизвести естественные условия синтеза реальной коллоидной структуры и получить адекватный результат.

Показано, что доминирующий вклад в формирование ПКС структуры в условиях применения метода подвижного мениска вносит конвективный перенос дисперсной фазы, обеспечивающий поступление частиц в верхнюю зону мениска.

С помощью метода связанных диполей проанализировано влияние отдельных параметров дисперсной системы на форму контура экстинкции и рассеяния в полосе плазмонного поглощения синтезируемой методом подвижного мениска двумерной

кристаллической структуры.

С использованием метода связанных мультиполей на примере неупорядоченных агрегатов наночастиц серебра исследовано влияния фактора полидисперсности на спектры экстинкции агрегатов (в полосе плазмонного поглощения). Показано, что протяжённость длинноволнового крыла спектра экстинкции может как уменьшаться, так и увеличиваться при учёте фактора полидисперсности частиц. Обращено внимание на необходимость учета влияния на спектры экстинкции агрегатов дисперсии межчастичных зазоров, что может значительно изменять характер влияния полидисперсности на спектры агрегатов.

Оптодинамическая модель применена к исследованию воздействия импульсного лазерного излучения на многочастичные неупорядоченные агрегаты, что позволило продемонстрировать образование спектрально-селективного провала в неоднородно уширенной полосе плазмонного поглощения и его поляризационную селективность с учётом динамической и статической составляющей этого эффекта. При описании динамической составляющей учтено влияние фазового перехода при смене агрегатного состояния нагреваемых излучением наночастиц на изменение их оптических характеристик.

На основе разработанной модели оптодинамических процессов в резонансных доменах коллоидных агрегатов наночастиц получены сведения о зависимости степени фотомодификации спектра резонансного домена (на примере димера из Ag наночастиц) при воздействии импульсным лазерным излучением от размеров частиц, степени их полидисперсности и межчастичных зазоров; исследованы основные закономерности фотомодификации многочастичных агрегатов наночастиц. Обращено внимание на влияние плавления частиц в поле лазерных импульсов на резонансные и оптодинамические свойства этих агрегатов.

Исследованы основные закономерности лазерной фотомодификации многочастичных неупорядоченных коллоидных агрегатов на примере серебра. Продемонстрировано проявление спектральной и поляризационной селективности лазерного воздействия на многочастичные коллоидные агрегаты, воспроизводящее экспериментальные закономерности.

Практическая значимость

Исследование процессов формирования 2D и 3D коллоидных кристаллов важно с точки зрения получения бездефектных ПКС, которые востребованы в разнообразных задачах нанопотоники, наносенсорике, системах оптической записи информации, дифракционных решётках.

Коллоидные кристаллы из диэлектрических частиц могут использоваться в виде шаблонов для получения инверсных опалов, которые могут найти применение в качестве активных лазерных сред при заполнении сферических полостей растворами органических красителей и получении нового типа лазерных сред на основе микрорезонаторов.

2D коллоидные кристаллы могут использоваться в качестве датчиков температуры, в которых незначительное изменение межчастичного зазора вследствие тепловой деформации подложки, на поверхности которой расположен коллоидный кристалл из металлических наночастиц, приводит к значительному изменению

вольт-амперной характеристики коллоидного кристалла с туннельной проводимостью.

Изучение фотохромных реакций агрегированных плазмонно-резонансных нанокolloидов и нанокomпозитов, содержащих локально анизотропные агрегаты, открывает возможности использования нанокomпозитов на основе таких систем в качестве фотохромных материалов, в которых может быть реализована полихромная, поляризационно-селективная запись информации.

Достоверность результатов

Полученные результаты по моделированию синтеза 2D коллоидных кристаллов коррелируют как с оригинальными экспериментальными данными, так и с данными, полученными другими авторами.

Корректный учет совокупности взаимосвязанных физических процессов обеспечивает достоверность модели и ее предсказательные возможности.

Рассчитанные методом связанных диполей и связанных мультиполей спектры плазмонного поглощения коллоидов серебра имеют сходство с аналогичными экспериментальными зависимостями.

Достоверность результатов расчётов спектрального проявления фотохромных эффектов, выполненных с помощью оптодинамической модели, подтверждается корреляцией с экспериментальными данными по лазерному облучению агрегированных гидрозолей серебра и нанокomпозитных материалов, содержащих коллоидные агрегаты серебра.

Положения, выносимые на защиту

1. Доминирующий вклад в формирование двумерной периодической коллоидной структуры в условиях применения метода подвижного мениска вносит конвективный перенос частиц дисперсной фазы, обеспечивающий поступление частиц в верхнюю зону мениска вследствие большей скорости испарения с искривленной поверхности мениска.
2. Влияние степени полидисперсности частиц, составляющих многочастичный коллоидный агрегат, на его спектр плазмонного поглощения зависит от величины межчастичного зазора, который тем меньше, чем больше средний размер контактирующих частиц. При одинаковых межчастичных зазорах полидисперсность в меньшей степени влияет на спектр экстинкции многочастичных агрегатов.
3. Влияние степени полидисперсности размера частиц агрегата на его спектр плазмонного поглощения зависит от числа частиц в агрегате (с учётом зависимости величины межчастичного зазора от среднего размера контактирующих частиц): при возрастании степени полидисперсности: длинноволновое крыло спектра при малом числе частиц ($N = 3$) сокращается, при промежуточном числе частиц ($N = 6-12$) — остаётся почти неизменным или слегка уширяется, а при большом числе частиц ($N \geq 50$) — заметно уширяется.
4. За оптодинамические явления в коллоидных агрегатах плазмонно-резонансных наночастиц в импульсных лазерных полях отвечают два типа процессов. Первый из них связан с плавлением частиц и, как следствие, со значительным ухудшением их резонансных свойств, что порождает нелинейно-оптический

отклик системы. Второй процесс связан со сближением частиц в резонансных доменах вследствие снижения упругости полимерных адсорбционных слоёв частиц при их нагреве излучением, что отвечает за долговременный спектрально- и поляризационно-селективный фотохромный эффект, а также за нелинейно-оптический отклик в лазерных импульсах с длительностью более нескольких наносекунд.

Апробация работы

Результаты работы представлены на следующих конференциях:

- II Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» (Москва, 2009);
- XXXVIII научная конференция студентов-физиков (Красноярск, 2009);
- XI, XIII, XVI Международные конференции «Опто-нанoeлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Ульяновск, 2009, 2011, 2013);
- Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (Красноярск, 2009);
- XII, XIV, XV, XVI Всероссийские семинары «Моделирование неравновесных систем» (Красноярск, 2009, 2011, 2012, 2013);
- Международная конференция, посвящённая 80-летию исследований в области физики и химии аэрозолей в НИФХИ им. Карпова (Москва, 2012);
- Intern. Conf. ICONO/LAT (Москва, 2013);
- XX Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (Ижевск, 2014)

Материалы диссертации изложены в 19 печатных изданиях, в том числе в 13 статьях в сборниках трудов всероссийских и международных конференций, в 5 статьях в рецензируемых изданиях и в 1 коллективной монографии.

Личный вклад автора

Автором выполнен весь объём работ по разработке и численной реализации модели, проведению расчётов в главе 2. Эксперименты к главе 2 выполнены с участием к. ф.-м. н. Шабанова А. В. (подготовка суспензий и электронная микроскопия) и Немцева И. В. (электронная микроскопия). Работы по главе 3 выполнены совместно с проф. Маркелем В. А., к. ф.-м. н. Исаевым И. Л. и к. ф.-м. н. Сёминой П. Н. Разработка модели и расчёты в главе 4 были выполнены совместно с к. ф.-м. н. Сёминой П. Н. и д. ф.-м. н. Гаврилюком А. П. Постановка всех задач и интерпретация полученных в диссертации результатов выполнены совместно с научным руководителем д. ф.-м. н., проф. Карповым С. В.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, списка цитируемой литературы (124 наименования) и изложена на 138 страницах машинописного текста, включая 57 рисунков.

Содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, аргументирована их научная новизна, показана практическая значимость полученных результатов и их достоверность на

основе сравнения с экспериментальными данными, представлены выносимые на защиту положения.

Первая глава посвящена обзору основных публикаций по теме диссертационной работы. Представлен обзор публикаций, посвящённых вопросам формирования и оптическим свойствам ПКС, освещены вопросы влияния размерных характеристик коллоидных агрегатов с различной степенью упорядоченности на их оптические свойства. Помимо этого, в обзор вошли работы по фотохромным и нелинейно-оптическим эффектам в нанокolloидах и нанокomпозитах на основе дисперсных металлов.

Вторая глава диссертации посвящена исследованию закономерностей формирования 2D кристаллических структур из коллоидных частиц в условиях применения метода подвижного мениска. Метод подвижного мениска заключается в осаждении частиц дисперсной фазы на лиофильную подложку, погружённую в гидрозоль под углом к поверхности жидкости. Рост упорядоченной коллоидной структуры происходит по мере испарения жидкости и понижения её уровня. На границе контакта подложки и жидкости (в области мениска) из-за более интенсивного испарения с сильно искривлённой поверхности гидрозоля формируется локальный конвективный поток, приносящий новые частицы. Эти частицы упорядоченно осаждаются на подложку под действием ван-дер-ваальсовой и гравитационной сил, а также нормальной составляющей капиллярной силы, образуя плоскую гексагональную структуру. Такому упорядочению может способствовать и тангенциальная составляющая капиллярной силы, сближающая частицы вблизи внешней границы мениска «воздух-жидкость» в зоне неполного погружения частиц в жидкость [9].

Процессы структурной самоорганизации коллоидных систем при коагуляции частиц определяются формой межчастичного потенциала. Наиболее корректно расчёты осаждения наночастиц из объёма гидрозоля на подложку выполнять методом броуновской динамики. Стоит отметить, что именно молекулярно-динамический подход к описанию процесса самоорганизации частиц позволяет воспроизвести естественные условия синтеза реальной коллоидной структуры.

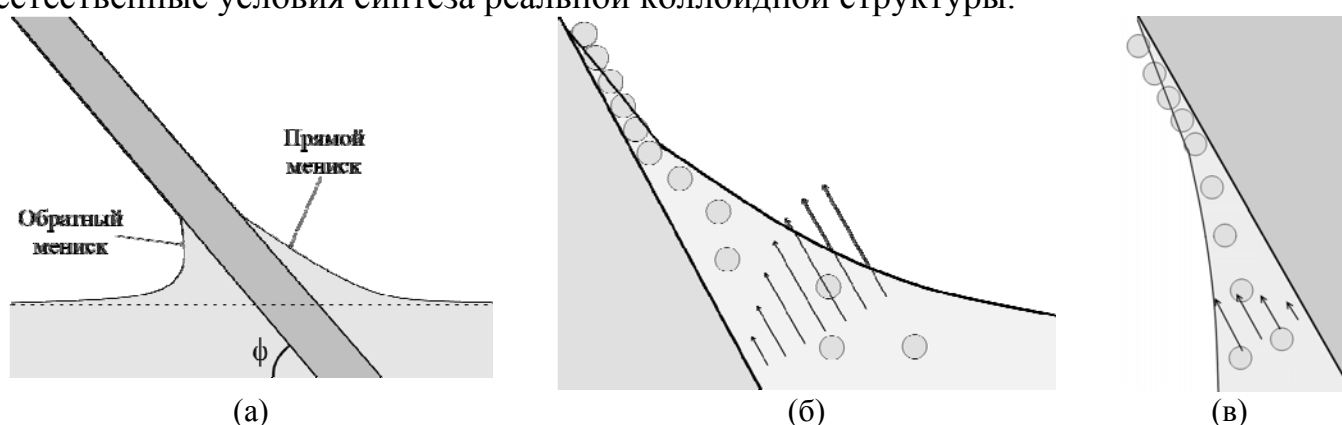


Рис. 1. Схематическое изображение потока жидкости в области смачивания подложки (в области мениска).

В представленной в диссертации модели учитываются ван-дер-ваальсовы, упругие, гравитационные, капиллярные, диссипативные и стохастические силы.

Особую роль в методе подвижного мениска играет локальный конвективный поток, приносящий новые частицы в область формирования упорядоченной структуры (рис. 1)

Разработанная модель применена для расчётов осаждения частиц как на наружной, так и на обратной стороне подложки в прямом и обратном мениске (рис. 1). Показано, что последний случай важен при синтезе кристаллической структуры из массивных субмикронных частиц (рис. 2), высокая скорость гравитационного осаждения которых нарушает упорядоченность структуры на наружной стороне подложки из-за хаотического осаждения на неё частиц.

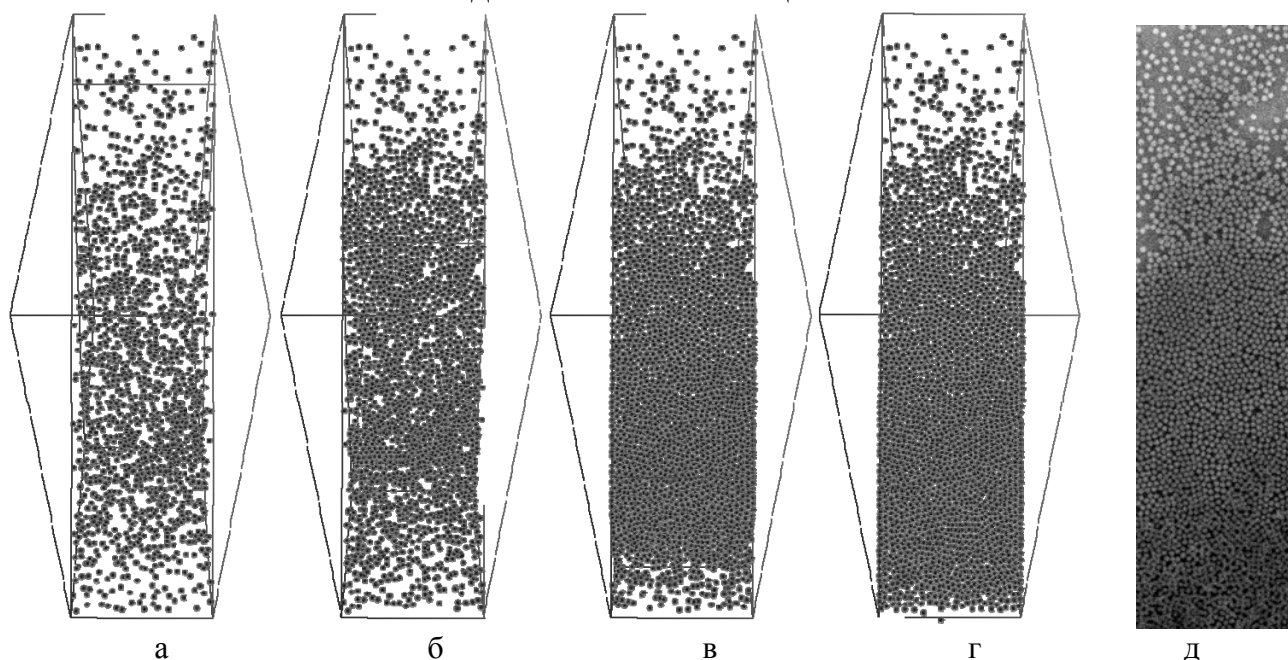


Рис. 2. (а)–(г) — процесс формирования коллоидного кристалла методом обратного мениска (расчёт); (д) — электронно-микроскопические изображения границы зоны начала формирования слоя из субмикронных частиц полиметилметакрилата на плоской подложке методом обратного мениска.

С помощью разработанной модели получены следующие результаты. Исследована дефектность полученных структур в зависимости от размера частиц и толщины их адсорбционного слоя, материала частиц и их концентрации, угла наклона подложки, скорости испарения жидкости и плотности локального потока жидкости, краевого угла, динамической вязкости жидкости, скорости осаждения частиц, температуры дисперсной системы, величины константы Гамакера. Рассмотрим наиболее важные из них.

Исследована зависимость дефектности [10] от угла наклона подложки $d(\phi)$ в прямом мениске (рис. 3) при разных значениях концентрации частиц дисперсной фазы

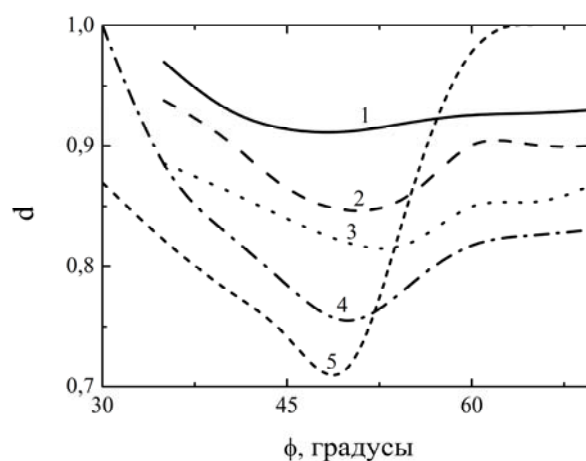


Рис. 3. Зависимость степени дефектности ПКС от угла наклона подложки при различных значениях концентрации частиц: $n = 1 \cdot 10^{22}$ (1), $1.5 \cdot 10^{22}$ (2), $2 \cdot 10^{22}$ (3), $2.5 \cdot 10^{22}$ (4), $9 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ (5).

(от 10^{22} до $9 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$). Здесь $d = \langle d \rangle = 1 - (l \cdot N)^{-1} \sum_{i=1}^N n_i$, где N — количество частиц в системе, n_i — количество соседей i -й частицы. l — максимальное количество соседей вокруг i -ой частицы (для $2D$ структуры $l = 6$). Полное отсутствие упорядоченности в системе соответствует $d=1$. Для бездефектной решетки (без учета вклада границы) среднее по агрегату значение соответствует $\langle d \rangle = 0$. Зависимость $d(\phi)$ носит сильно немонотонный характер, что позволяет определить оптимальное значение угла наклона подложки.

Увеличение дефектности при малых углах наклона связано со снижением интенсивности конвективного потока, уменьшением прихода новых частиц (их дефицитом в области формирующейся структуры) из-за снижения перепада высот в зоне мениска. При этом уменьшение концентрации частиц приводит к увеличению количества вакансий.

Увеличение дефектности при больших углах наклона связано с избыточным притоком частиц, что создаёт слишком высокую концентрацию частиц в области формирования ПКС. Это сопровождается сильной деформацией адсорбционных слоёв наночастиц и приводит к появлению дефектов типа междоузлий в формирующейся структуре, а также появлению частиц во втором слое. Как видно из рисунка, диапазон изменения степени дефектности формирующейся структуры при изменении исследуемого параметра является наибольшим.

Немонотонный характер кривой $d(\phi)$ сохраняется и при других концентрациях частиц (кривые 2–5 на рис. 3). Однако с уменьшением концентрации частиц область минимума кривой незначительно смещается в сторону увеличения угла наклона подложки, поскольку при данной пониженной концентрации это частично компенсирует дефицит частиц. Возрастание дефектности при увеличении угла в этих условиях может объясняться появлением междоузлий даже в небольших островках, формирующихся из частиц на подложке, вместо сплошной упорядоченной $2D$ -структуры. Исследована зависимость дефектности от угла наклона подложки и в обратном мениске (рис. 4) при разных значениях концентрации частиц дисперсной фазы. Данная зависимость носит сильно немонотонный характер, что также позволяет определить оптимальное значение угла наклона (порядка 53–55 градусов).

Увеличение дефектности при углах наклона 40–45 градусов (по сравнению с меньшими углами) связано со снижением интенсивности конвективного потока, уменьшением прихода новых частиц (их дефицитом в области формирующейся

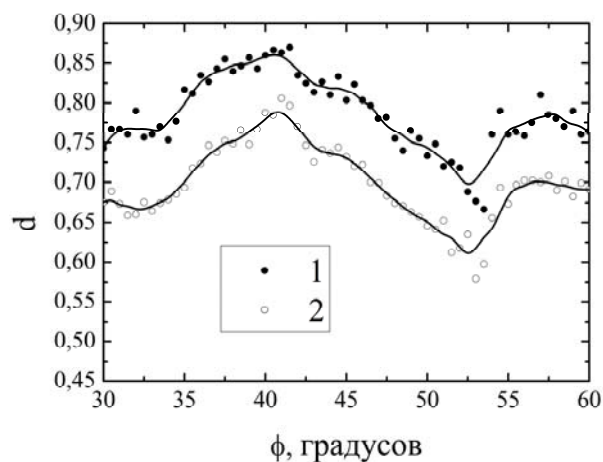


Рис. 4. Зависимость степени дефектности ПКС от угла наклона подложки, концентрация $n = 3 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ (1) и $6 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ (2)

структуры) из-за снижения перепада высот в зоне мениска. При этом уменьшение концентрации частиц приводит к увеличению количества вакансий.

Уменьшение дефектности при малых углах наклона связано с выносом частиц конвективным потоком в верхнюю зону мениска, в которой на границе «жидкость-воздух» формируются островки в виде упорядоченных структур ещё до их осаждения на подложку. При этом действие капиллярных сил и отсутствие сил трения частиц с подложкой уменьшает степень дефектности структуры.

Увеличение дефектности при больших углах наклона (> 53 – 55 градусов) связано с избыточным притоком частиц, что создаёт слишком высокую концентрацию частиц в области формирования ПКС. Это сопровождается сильной деформацией адсорбционных слоёв наночастиц и приводит к появлению дефектов типа междуузлий в формирующейся структуре, а также появлению частиц во втором слое.

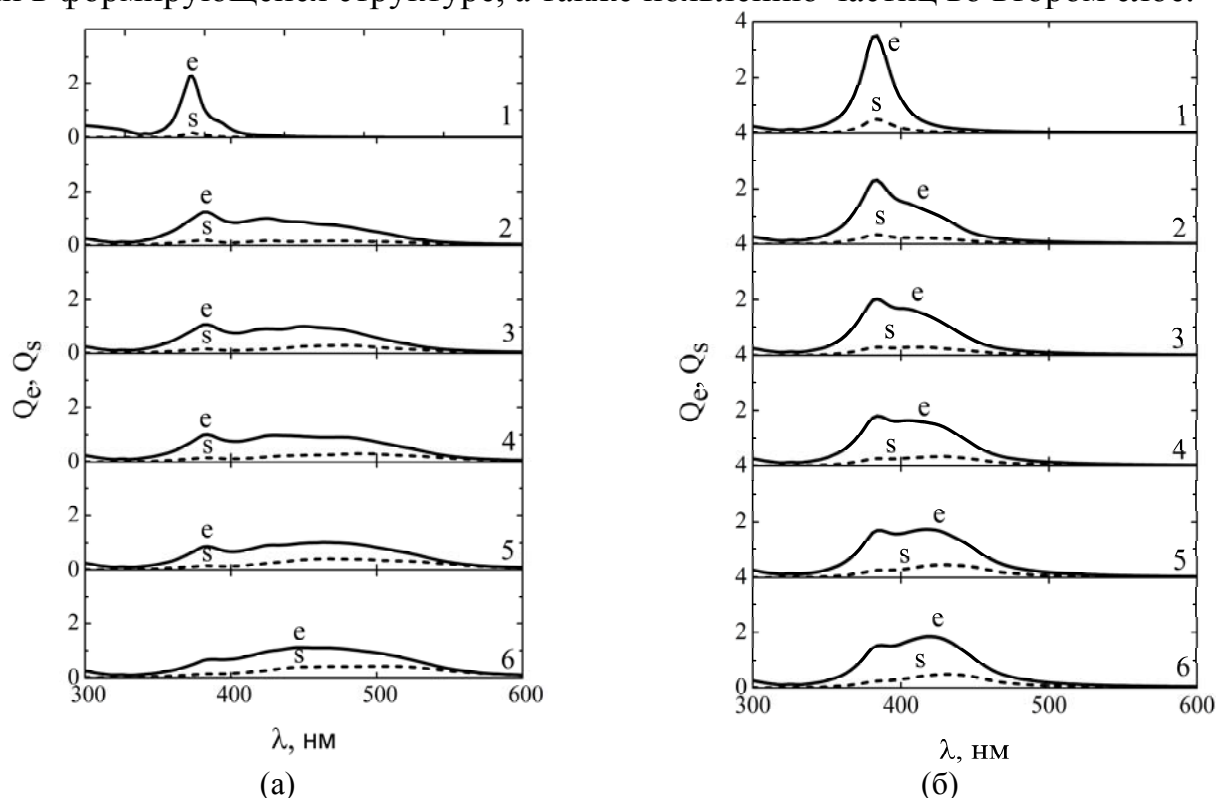


Рис. 5. Эволюция спектров экстинкции (e) и рассеяния (s) на разных этапах (1–6) формирования ПКС на подложке; радиус Ag частиц 5 нм, толщина адсорбционного слоя $h_i = 1$ нм (а) и 2 нм (б).

Одним из возможных методов контроля процесса формирования коллоидных кристаллов является наблюдение за эволюцией спектров экстинкции появляющейся на подложке структуры. Кроме того, эти спектры могут служить индикаторами дефектов таких кристаллов. К числу достаточно эффективных методов расчёта спектров экстинкции агрегатов наночастиц на сегодняшний день является метод связанных диполей [3], а также его модификация — метод связанных мультиполей [4]. На рис. 5 представлен результат применения метода связанных диполей к расчётам этапов эволюции спектра экстинкции ансамбля 300 Ag наночастиц радиусом 5 нм с полимерным адсорбционным слоем, постепенно формирующихся на подложке 2D ПКС с гексагональной упаковкой наночастиц и возрастающей степенью упорядоченности. Экспериментально продемонстрирована селективность отражения и пропуска-

ния ПКС из диэлектрических частиц диаметром 250 нм, синтезированных в обратном мениске, от угла падения световых лучей.

В третьей главе исследуется влияние фактора полидисперсности наночастиц на оптические спектры экстинкции (спектры плазмонного поглощения) их агрегатов. Представлена аналитическая модель оптического поглощения агрегатами полидисперсных плазмонно-резонансных наночастиц и применена к расчётам спектров экстинкции внерешеточных (континуальных) агрегатов полидисперсных сферических наночастиц (на примере Ag) с учётом межчастичных зазоров.

До настоящего времени расчёты подавляющего большинства авторов, основанные на методах связанных диполей, связанных мультиполей и др., выполнялись для монодисперсных систем, хотя реальные системы, в большинстве своём, полидисперсны. Попытки учёта степени полидисперсности предпринимались в различных работах, однако исследования проводились в рамках метода связанных диполей [6,11]. Целью настоящей главы является выяснение влияния данного фактора на спектр плазмонного поглощения агрегатов с бимодальным и гауссовым распределением частиц по размерам при помощи более точного метода связанных мультиполей и сравнение полученных результатов с результатами метода связанных диполей. В расчётах структуры агрегатов использовалось несколько вариантов, определяемых параметрами дисперсной системы. В первом варианте межчастичный зазор является переменным по агрегату, возрастая пропорционально размерам контактирующих частиц (далее по тексту — «модель 1»). Во втором варианте образования агрегатов межчастичный зазор принимается независимым от соотношения размеров контактирующих частиц (далее по тексту — «модель 2»).

Наконец, в третьем, наиболее реалистичном варианте агрегации, межчастичный зазор обратно пропорционален размерам контактирующих частиц из-за большей дефор-

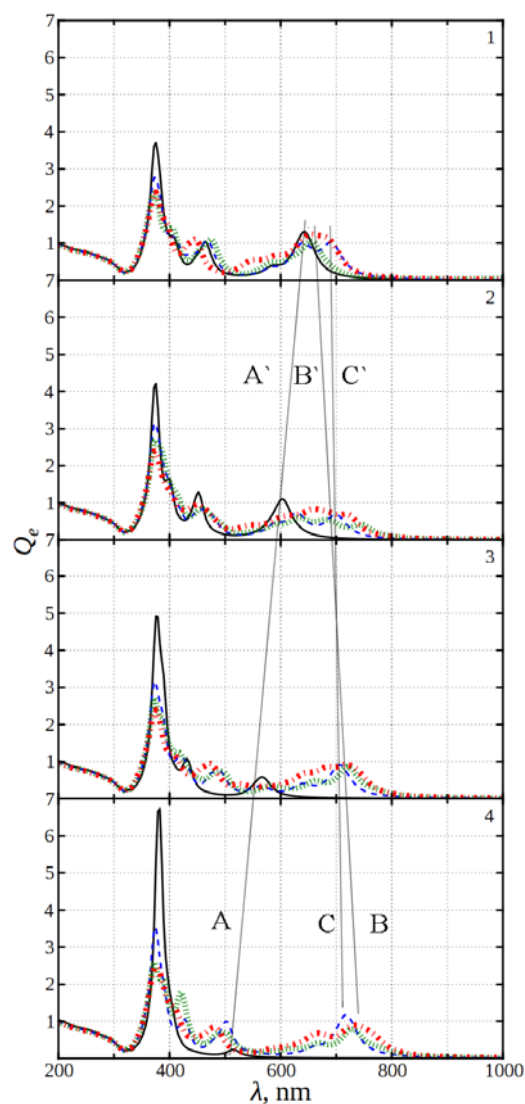


Рис. 6. Спектры экстинкции бимодальных агрегатов (модель 2) при разном числе частиц: сплошная чёрная — $N = 3$, штрих — $N = 6$, пунктир — $N = 12$, штрих-пунктир — $N = 50$ (кривые 1 — агрегаты из монодисперсных частиц с радиусом 10 нм, кривые 2 — агрегаты из частиц в диапазоне размеров частиц 7–13 нм, кривые 3 — для диапазона 5–15 нм, кривые 4 — для диапазона 3–17 нм). Расчёты выполнены при постоянной величине межчастичного зазора $h = 0.2$ нм и максимальном порядке учтённого мультиполя $L = 40$. Отрезки AA' , BB' , CC' соединяют максимумы в длинноволновой полосе для $N = 3$, $N = 12$, $N = 50$.

мации адсорбционных слоёв вследствие возрастания ван-дер-ваальсова притяжения с ростом размеров частиц (далее по тексту — «модель 3»).

При применении метода связанных мультиполей к расчёту спектров экстинкции неупорядоченных агрегатов выявлены следующие закономерности.

Для агрегатов «модели 1» наблюдается слабое уменьшение протяжённости длинноволнового крыла спектра экстинкции при увеличении степени полидисперсности (наиболее заметное при бимодальном распределении размеров частиц).

Для агрегатов «модели 2» наблюдается увеличение протяжённости длинноволнового крыла для бимодальных агрегатов и неизменность крыла — для гауссовых.

Для агрегатов «модели 3» при бимодальном распределении размеров частиц наблюдается значительное увеличение протяжённости длинноволнового крыла, в то время как при гауссовом распределении увеличение протяжённости длинноволнового крыла спектра менее выраженное. Такое различие связано с разным поведением фактора локальной анизотропии при увеличении степени полидисперсности [12].

Кроме того, влияние степени полидисперсности размера частиц бимодального агрегата на его спектр экстинкции зависит от числа частиц в агрегате (модель 2): при возрастании степени полидисперсности длинноволновое крыло спектра при малом числе частиц ($N=3$) сокращается, при промежуточном числе частиц ($N = 6-12$) — остаётся почти неизменным или слегка уширяется, а при большом числе частиц ($N = 50$) — заметно уширяется (рис. 6).

В четвёртой главе представлена оригинальная модель, с помощью которой исследуются оптодинамические эффекты в системах связанных плазмонных наночастиц. В данной главе проведён анализ основных механизмов, лежащих в основе процесса взаимодействия многочастичного агрегата из металлических наночастиц с лазерным импульсным излучением в полосе плазмонного поглощения этих частиц.

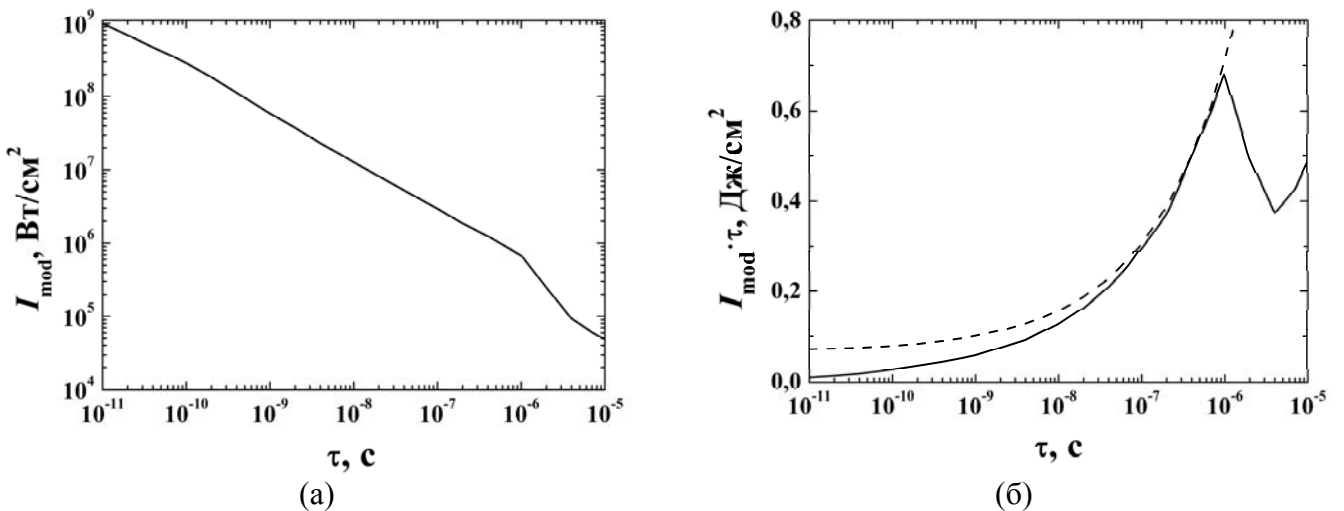


Рис. 7. Зависимость от длительности импульса пороговых значений интенсивности (а) и плотности энергии излучения (б), соответствующих статическому порогу фотомодификации монодисперсного Аg димера (пунктирная кривая — аппроксимация с использованием упрощённого выражения).

По сравнению с первоначальным вариантом, описанным в [13], в представленной в диссертации модели реализован учёт действия межчастичных светоиндуцированных оптических сил, позволяющий рассчитывать процессы в агрегатах с произвольной геометрией и числом частиц; учтён фактор полидисперсности частиц,

присущей экспериментальным объектам; учтена зависимость константы электронной релаксации металла от температуры и агрегатного состояния материала частицы, зависимость температуры плавления от размера частицы.

В первой части главы с помощью оптодинамической модели исследовались процессы воздействия излучения на резонансные домены, состоящие из малого числа частиц. Исследовалась зависимость оптодинамических процессов в резонансных доменах от длительности воздействующего лазерного импульса (τ).

На рис. 7 представлены зависимости от длительности импульса τ значений интенсивности I_{mod} (а) и плотности энергии импульса $I_{\text{mod}} \cdot \tau$ (б), при достижении которых проявляется статическая модификация.

Для количественного описания процесса фотомодификации введён фактор модификации спектра:

$$\mu_f = \frac{\int_0^{\infty} |Q_{e0}(\lambda) - Q_e(\lambda)| d\lambda}{\int_0^{\infty} Q_{e0}(\lambda) d\lambda}, \quad (1)$$

где $Q_{e0}(\lambda)$ — спектр экстинкции до начала модификации, $Q_e(\lambda)$ — спектр экстинкции на момент окончания модификации. Получены гистограммы распределения фактора статической фотомодификации в зависимости от среднего размера частиц и степени их полидисперсности (рис. 8).

Во второй части главы оптодинамическая модель (в дипольном приближении, но с поправкой на учет высших мультиполей) применяется для исследования воздействия излучения на многочастичные локально анизотропные коллоидные агрегаты со структурой близкой к естественной.

Именно исследование воздействия на многочастичные агрегаты позволяет сравнить полученные результаты с экспериментальными результатами воздействия лазерного излучения на нанокolloиды и нанокomпозитные материалы, оценить предсказательные возможности разработанной оптодинамической модели и её способность объяснить суть физических явлений, происходящих в коллоидных системах в импульсных лазерных полях.

Исследование процессов лишь в многочастичных агрегатах позволяет выявить и объяснить спектрально-селективное воздействие на плазмонно-резонансные коллоидные системы: фотохромные реакции материалов, содержащих коллоидные агрегаты благородных металлов.

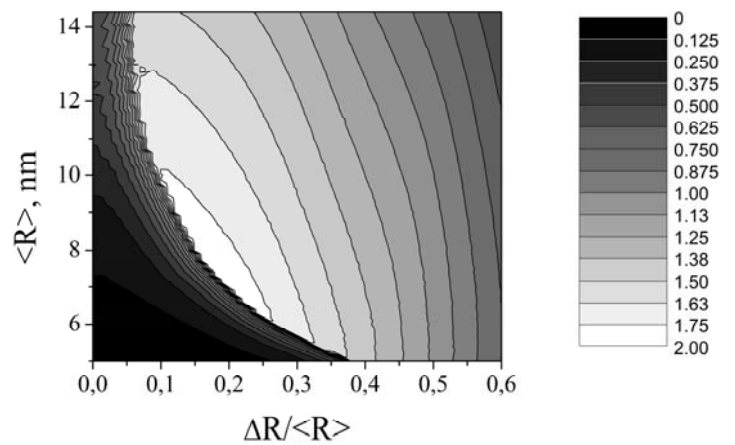


Рис. 8. Гистограммы фактора статической фотомодификации Ag димера, от среднего размера частиц $\langle R \rangle$ и степени полидисперсности при толщине АС частиц $h_i = 1.8$ нм. Получено по серии из 6000 расчётов (справа — шкала значений μ_f).

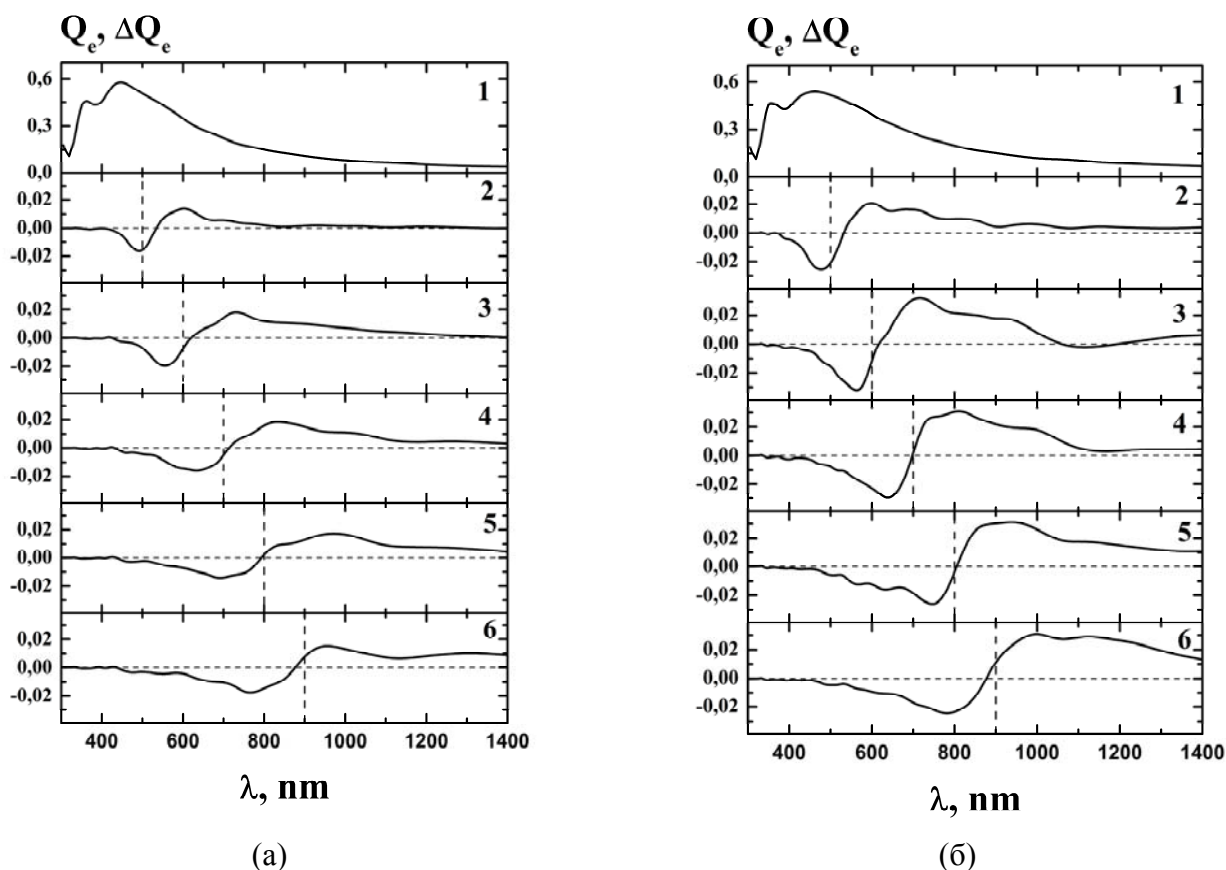


Рис. 9. Спектры экстинкции монодисперсных (а) и полидисперсных (б) агрегатов, состоящих из 50 Ag частиц. (1) — исходный спектр, (2)–(6) — разностные спектры экстинкции, полученные через $t = 5$ нс после начала импульса. Длина волны лазерного излучения (2) — 500 нм, (3) — 600 нм, (4) — 700 нм, (5) — 800 нм, (6) — 900 нм. Длительность импульса $\tau = 20$ пс, интенсивность излучения $I = 7.5 \cdot 10^8$ Вт/см², радиусы частиц (а) — 5 нм, (б) — от 2 до 8 нм (с гауссовой дисперсией).

На рис. 9 представлены результаты расчётов воздействия лазерных импульсов пикосекундной длительности с различной длиной волны на монодисперсные (рис. 9а) и полидисперсные (рис. 9б) многочастичные коллоидные агрегаты, проявляющиеся через значительное время после окончания импульса (статическая фотомодификация). Как видно из представленных рисунков, положение образующегося спектрального провала зависит от длин волн излучения, что демонстрирует спектральную селективность процесса фотомодификации агрегатов. Такая форма провала в сочетании с бугром, примыкающим с длинноволновой стороны, наблюдается на временах до нескольких наносекунд.

На рис. 10 приведены качественные сравнительные (расчётные и экспериментальные) разностные спектры, демонстрирующие образование провала вблизи длины волны лазерного излучения при фотомодификации.

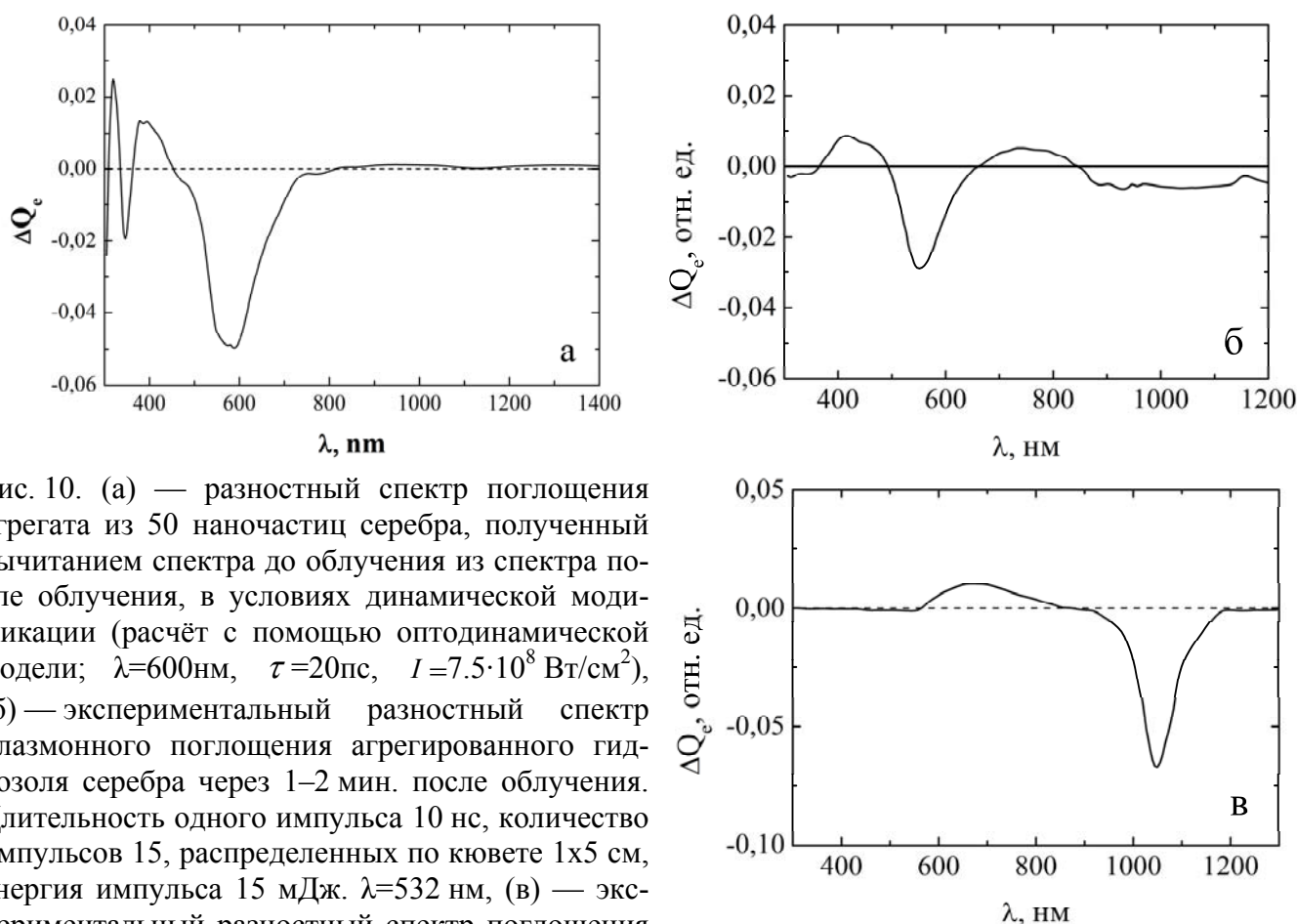


Рис. 10. (а) — разностный спектр поглощения агрегата из 50 наночастиц серебра, полученный вычитанием спектра до облучения из спектра после облучения, в условиях динамической модификации (расчёт с помощью оптодинамической модели; $\lambda=600\text{nm}$, $\tau=20\text{пс}$, $I=7.5\cdot 10^8\text{ Вт/см}^2$), (б) — экспериментальный разностный спектр плазмонного поглощения агрегированного гидрозоля серебра через 1–2 мин. после облучения. Длительность одного импульса 10 нс, количество импульсов 15, распределенных по кювете 1x5 см, энергия импульса 15 мДж. $\lambda=532\text{ nm}$, (в) — экспериментальный разностный спектр поглощения коллоидных агрегатов серебряных наночастиц до и после пикосекундного (5 пс), импульсного облучения. $\lambda=1064\text{ nm}$ [14]

В Заключение приведены основные результаты исследований.

Основные результаты диссертационной работы:

1. На основе метода броуновской динамики разработана модель, позволяющая воспроизводить реальные условия формирования 2D кристаллов из малых коллоидных частиц произвольного размера методом подвижного мениска.
2. Показано, что доминирующий вклад в формирование периодической структуры на подложке в условиях применения метода подвижного мениска вносит конвективный перенос дисперсной фазы, приводящий к поступлению частиц в верхнюю зону мениска.
3. С помощью метода связанных диполей проанализировано влияние отдельных параметров дисперсной системы на форму контуров экстинкции и рассеяния в полосе плазмонного поглощения синтезируемой методом подвижного мениска двумерной кристаллической коллоидной структуры.
4. На примере неупорядоченных коллоидных агрегатов из разного числа наночастиц серебра, показано, что при возрастании степени полидисперсности частиц в коллоидном агрегате протяжённость длинноволнового крыла спектра экстинкции может как уменьшаться (при малом числе частиц), так и увеличиваться (при большом числе частиц). Обращено внимание на важность учёта в расчётах реалистичной функции дисперсии межчастичного зазора.

5. Разработана физическая модель лазерной спектрально- и поляризационно-селективной фотомодификации многочастичных агрегатов и их резонансных доменов. С помощью этой модели получены сведения об основных закономерностях фотомодификации коллоидных агрегатов в зависимости от длительности лазерного импульса. Выявлены существенные различия в статической и динамической модификации агрегатов. Получены данные об особенностях фотомодификации полидисперсных коллоидных агрегатов.
6. Продемонстрировано резкое ухудшение резонансных свойств наночастиц (на частоте поверхностного плазмона) из основных материалов наноплазмоники (Ag, Au, Cu) при изменении их агрегатного состояния (переходе в жидкое состояние).
7. Установлено влияние среднего размера частиц и степени полидисперсности на процесс фотомодификации коллоидных агрегатов, существенно изменяющих пороговые энергетические характеристики.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Карпов С. В., Ершов А. Е., Шабанов В. Ф. Об условиях синтеза коллоидных кристаллов методом подвижного мениска // Доклады Академии наук (физика). 2010. Т. 433. № 4. С. 471–476.
2. Карпов С. В., Ершов А. Е. Общие закономерности формирования монослойных коллоидных кристаллов в условиях применения метода подвижного мениска // Коллоидный журнал. Т. 73. № 6. С. 801–806.
3. Карпов С. В., Ершов А. Е., Гаврилюк А. П. Эволюция спектров экстинкции монослойных плазмонно-резонансных коллоидных кристаллов в процессе их синтеза методом подвижного мениска // Коллоидный журнал. 2011. Т. 73. № 6. С. 801–806.
4. Ershov A. E., Isaev I. L., Semina P. N., Markel V. A., Karpov S. V. Effects of size polydispersity on the extinction spectra of colloidal nanoparticle aggregates // Physical Review B. 2012. V. 85. P. 045421-1.
5. Карпов С. В., Гаврилюк А. П., Герасимов В. С., Ершов А. Е., Исаев И. Л., Семина П. Н. Процессы формирования плазмонно-резонансных наноструктур и их оптические свойства. // Метаматериалы и структурно организованные среды для оптоэлектроники, СВЧ-техники и нанофотоники / под. ред. В. Ф. Шабанова, В. Я. Зырянова. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2013. С. 198–228.
6. Ershov A. E., Gavriluk A. P., Karpov S. V., Semina P. N., Optodynamic phenomena in aggregates of polydisperse plasmonic nanoparticles // Applied Physics B. 2014. V. 115 № 8, P. 547–560.
7. Карпов С. В., Ершов А. Е. Закономерности формирования периодических коллоидных структур на диэлектрической подложке методом подвижного мениска // Сборник трудов II Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях», Москва, Россия. 28–30 мая 2009. С. 164–166.
8. Карпов С. В., Ершов А. Е. Закономерности формирования периодических структур на диэлектрической подложке методом подвижного мениска // Сборник трудов XI Международной конференции «Опто-наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Ульяновск, Россия. 25–29 мая 2009. С. 147.

9. Ершов А. Е. Закономерности формирования периодических коллоидных структур на диэлектрической подложке методом подвижного мениска // Сборник статей XXXVIII научной конференции студентов-физиков (НКСФ — 2009), Красноярск, Россия. 17 апреля 2009.
10. Карпов С. В., Ершов А. Е. Условия формирования опаловых плёнок из металлических наночастиц на диэлектрической подложке методом подвижного мениска // Сборник трудов Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (5 Ставеровские чтения), Красноярск, Россия. 15–16 октября 2009. С. 201–202.
11. Карпов С. В., Ершов А. Е. Моделирование роста опаловых плёнок из металлических наночастиц на диэлектрической подложке методом подвижного мениска // Сборник трудов XI Всероссийского семинара «Моделирование неравновесных систем», Красноярск, Россия. 9–11 октября 2009. С. 104–106.
12. Ершов А. Е., Сёмина П. Н., Карпов С. В. Влияние полидисперсности наночастиц серебра на спектры экстинкции их агрегатов // Сборник трудов XIII Международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Ульяновск, Россия. 19–26 сентября 2011. С. 91.
13. Ершов А. Е., Сёмина П. Н., Карпов С. В. Влияние полидисперсности плазмонно-резонансных наночастиц на спектры экстинкции их агрегатов // Сборник материалов XIV Всероссийского семинара «Моделирование неравновесных систем», Красноярск, Россия. 7–9 октября 2011. С. 83–89.
14. Ершов А. Е., Сёмина П. Н., Карпов С. В. Оптодинамические и фотохромные эффекты в нанокompозитных материалах на основе металлических коллоидных агрегатов в импульсных лазерных полях // Сборник материалов Международной конференции, посвящённой 80-летию исследований в области физики и химии аэрозоль в НИФХИ им. Карпова, Москва, Россия. 17–20 сентября 2012. С. 43.
15. Ершов А. Е., Карпов С. В., Сёмина П. Н. Связь оптодинамических и фотохромных эффектов в металлических коллоидных агрегатах в импульсных лазерных полях // Сборник материалов XV Всероссийского семинара «Моделирование неравновесных систем», Красноярск, Россия. 5–7 октября 2012. С. 52–57.
16. Карпов С. В., Сёмина П. Н., Ершов А. Е., Гаврилюк А. П. Оптодинамические эффекты в плазмонно-резонансных нанокolloидах // Сборник тезисов докладов участников VIII Всероссийской конференции учащихся и студенческой молодёжи «Научный потенциал — XXI», Обнинск, Россия. 2013. С. 246.
17. Карпов С. В., Сёмина П. Н., Ершов А. Е., Гаврилюк А. П. Оптодинамические явления в резонансных доменах коллоидных агрегатов плазмонно-резонансных наночастиц в импульсных лазерных полях // Сборник трудов XVI Международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Ульяновск, Россия. 26–30 июня 2013. С. 83.
18. Ershov A. E., Gavriilyuk A. P., Karpov S. V., Semina P. N. Optodynamic and Photochromic Effects in Composite Media with Aggregates of Plasmonic Nanoparticles in Pulsed Laser Fields // Intern. Conf. ICONO/LAT, Moscow, Russia. June 2013.
19. Ершов А. Е., Рассказов И. Л. Взаимодействие импульсного лазерного излучения с коллоидными агрегатами плазмонных наночастиц // Сборник трудов XX Научной конференции студентов-физиков и молодых учёных, Ижевск, Россия. 2014. С. 325.

Цитированная литература

1. Ролдугин В. И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 2. С. 123–156.
2. Калинин Д. В., Сердобинцева В. В., Плеханов А. И., Шабанов В. Ф. Нанокристаллизация монокристаллических плёнок опала и спектральная характеристика их фотонных свойств // ДАН (физика). 2006. Т. 411, № 2. С. 178–181.
3. 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. V. 53, № 5. P. 2425–2436.
4. 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 // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 054202.
5. Карпов С. В., Слабко В. В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск: СО РАН. 2003.
6. Перминов С. В., Раутиан С. Г., Сафонов В. П. К теории оптических свойств фрактальных кластеров // ЖЭТФ. 2004. Т. 125, № 4. С. 789–804.
7. Safonov V. P., Shalaev V. M., Markel V. M., Danilova Yu. E., Lepeskin N. N., Kim W., Rautian S. G., Armstrong R. L. Spectral Dependence of Selective Photomodification in Fractal Aggregates of Colloidal Particles // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80, № 5. P. 1102.
8. Карпов С. В., Слабко В. В., Попов А. К. Фотохромные реакции в нанокompозитах серебра с фрактальной структурой и их сравнительные характеристики // ЖТФ. 2003. Т. 73, № 6. С. 90–98.
9. Карпов С. В., Слабко В. В., Попов А. К. Нелинейная рефракция гидрозолей серебра в процессе их агрегации // Кв. Электроника. 2001. Т. 31, № 10. С. 904–908.
10. Карпов С. В., Исаев И. Л., Гаврилюк А. П., Грачёв А. С., Герасимов В. С. Общие закономерности кристаллизации наноструктурированных дисперсных систем // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71, № 3. С. 314–329.
11. Naeimi Z., Miri M. F. Optical properties of fractal aggregates of nanoparticles: Effects of particle size polydispersity // Phys. Rev. B. 2009. V. 80, № 22. P. 224202
12. 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 // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 205425.
13. Gavriluyuk A. P., Karpov S. V. Processes in resonant domains of metal nanoparticle aggregates and optical nonlinearity of aggregates in pulsed laser fields // Appl. Phys. B. 2009. V. 97, № 1. P. 163–173.
14. Данилова Ю. Э., Раутиан С. Г., Сафонов В. П. Взаимодействие фрактальных кластеров серебра с мощным излучением: поглощение, обращение волнового фронта, фотомодификация // Изв. РАН, сер. физич. 1996. Т. 60, № 3. С. 56–63.

Подписано в печать .10.14.

Формат 60×84/16. Объём 1 усл. печ. л. Тираж 60 экз. Заказ № .

Отпечатано в типографии ИФ СО РАН.
660036, Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН.