

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики  
им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи



Ершов Александр Евгеньевич

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

Специальность 01.04.05 — Оптика  
**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

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

Красноярск 2014

# Содержание

Содержание .....	2
Введение .....	4
Актуальность работы.....	4
Цель диссертационной работы.....	7
Задачи диссертационной работы.....	8
Научная новизна .....	8
Практическая значимость .....	10
Достоверность результатов.....	10
Апробация работы .....	11
Личный вклад автора.....	12
Структура и объём диссертации .....	12
Глава 1. Обзор литературы.....	13
Глава 2. Общие закономерности формирования 2D кристаллических структур из коллоидных частиц в условиях применения метода подвижного мениска .....	20
2.1. Модель структурной самоорганизации .....	20
2.1.1. Упругое взаимодействие .....	21
2.1.2. Ван-дер-ваальсово взаимодействие.....	22
2.1.3 Касательное межчастичное трение.....	24
2.1.4. Взаимодействие конвективного потока с частицами и стохастические силы.....	25
2.1.4.1. Взаимодействие конвективного потока с частицами в общем случае .....	25
2.1.4.2. Взаимодействие конвективного потока с частицами в случае обратного мениска .....	30
2.1.4.3. Стохастические силы.....	32
2.1.5. Капиллярные силы .....	32
2.2. Степень дефектности самоорганизующейся периодической коллоидной структуры.....	35
2.3. Расчет спектров экстинкции агрегатов наночастиц методом связанных диполей .....	36
2.4. Результаты и их обсуждение .....	41
2.4.1. Закономерности синтеза 2D коллоидного кристалла в прямом мениске.....	41
2.4.2. Закономерности синтеза 2D коллоидного кристалла в обратном мениске .....	50
2.4.3. Оптические характеристики плазмонно-резонансных 2D коллоидных кристаллов .....	52
2.5. Эксперимент .....	57
2.6. Заключение к главе 2 .....	60
Глава 3. Влияние фактора полидисперсности наночастиц на спектры экстинкции их агрегатов.....	61
3.1. Модель .....	61
3.1.1. Метод связанных мультиполей.....	61

3.1.2. Модели образования полидисперсных агрегатов с различной функцией дисперсии межчастичного зазора .....	68
3.1.3. Локальная структура неупорядоченных полидисперсных агрегатов.....	69
3.2. Результаты и их обсуждение .....	70
3.2.1. Спектры экстинкции полидисперсных димеров и тримеров .....	70
3.2.2. Спектры экстинкции полидисперсных многочастичных агрегатов серебра .....	75
3.2.2.1. Агрегаты с дисперсией межчастичного зазора (величина зазора пропорциональна размерам контактирующих частиц).....	75
3.2.2.2. Агрегаты с постоянным межчастичным зазором .....	80
3.2.2.3. Агрегаты с дисперсией межчастичного зазора (величина зазора обратно пропорциональна размерам контактирующих частиц).....	82
3.2.2.4. Зависимость спектров экстинкции от числа частиц в полидисперсных Ag агрегатах.....	83
3.3. Заключение к главе 3 .....	86
<b>Глава 4 Оптодинамические эффекты в системах связанных плазмонных наночастиц .....</b>	<b>88</b>
4.1. Оптодинамическая модель.....	89
4.1.1. Упругое, ван-дер-ваальсово взаимодействие, диссипативные силы касательного и межчастичного трения .....	90
4.1.2. Светоиндуцированные оптические силы.....	90
4.1.3. Термодинамические характеристики системы .....	93
4.2. Результаты и их обсуждение .....	95
4.2.1. Изменение резонансных свойств плазмонных наночастиц при изменении их агрегатного состояния .....	95
4.2.2. Общая картина процесса воздействия лазерного импульса на резонансный домен на примере Ag димера.....	101
4.2.3. Зависимость оптодинамических процессов в резонансных доменах от длительности воздействующего лазерного импульса .....	104
4.2.4. Общие закономерности лазерно-индуцированной фотомодификации резонансных доменов агрегатов наночастиц в поле пикосекундных лазерных импульсов при произвольной функции распределения частиц по размерам (на примере димера) .....	108
4.2.5. Общие закономерности лазерно-индуцированной фотомодификации спектра плазмонного поглощения многочастичных неупорядоченных агрегатов .....	112
4.2.6. Сравнение результатов расчёта с экспериментальными данными .....	118
4.3. Заключение к главе 4 .....	123
<b>Заключение .....</b>	<b>125</b>
<b>Литература .....</b>	<b>128</b>

# Введение

## Актуальность работы

Исследование физики взаимодействия металлических наночастиц с оптическим излучением является одной из важных задач наноплазмоники. Изучение таких процессов актуально в задачах повышения чувствительности методов спектрального анализа примесных материалов в коллоидных системах при воздействии излучением высокой интенсивности; при локальном лазерном возбуждении плазмон-поляритона в нановолноводах из цепочек наночастиц, при спектрально-селективном воздействии на резонансные домены многочастичных коллоидных агрегатов. Актуальность таких задач отмечается при исследовании воздействия 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 системах на основе паров металлов, в которых образующиеся аэрозоли из жидких наночастиц, становящиеся источниками паразитного поглощения и рассеяния в полосе плазмонного поглощения; при реализации новых методов в медицине, связанных с воздействием лазерного излучения на наночастицы благородных металлов, внедренные в биологическую ткань и т. д.

Одним из перспективных объектов при решении задач нанофотоники являются коллоидные кристаллы. Разработка методов и оптимизация технологий получения кристаллических структур, состоящих из малых коллоидных частиц, является одной из важных и перспективных задач из-за широкого спектра потенциальных приложений подобных объектов: от фотонных кристаллов с управляемой полосой пропускания до функциональных элементов нанофотоники [1]. Одной из 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 решеток, настраиваемых, например, с

помощью изменения межчастичных расстояний. К числу других прикладных задач относится разработка различных типов наносенсоров (электрического тока, оптического излучения, температуры и т. д.) [1].

На практике применяются различные методы получения периодических коллоидных структур. К ним, в частности, относится и методы нанолитографии, позволяющие получать структуры с заданными геометрией распределения, размером и формой первичных элементов. Однако форма этих металлических элементов, не являясь сферической, не позволяет получить высокодобротные монорезонансные полосы плазмонного поглощения.

Помимо этого, применяются методы электроннолучевой, рентгеновской, ионно-лучевой литографии, но наиболее широко применяется фотолитография, с помощью которой, однако, невозможно формировать структуры с элементами размером меньше половины длины волны видимого излучения [1].

Наименее затратный способ получения периодической коллоидной структуры (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, свойства дисперсионной среды (вязкость, концентрация ионов, количество растворенного полимера, температура и т. д.).

В условиях формирования ПКС на твердых диэлектрических подложках, контактирующих с объемом гидрозоля, одним из распространенных является метод подвижного мениска [2–5].

Оптические свойства гидрозолей благородных металлов находятся в фокусе интенсивных исследований с середины восьмидесятых годов прошлого века. Экспериментальные исследования спектров экстинкции [6,7] позволяют оценивать применимость тех или иных теоретических и численных методов моделирования наноколлоидов металлов.

Справедливо считается, что любые подходы к такому моделированию должны, по крайней мере, воспроизводить экспериментально наблюдаемое длинно-

волновое крыло в спектрах плазмонного поглощения наноколлоидов. Все практически значимые физические эффекты, включая спектрально-селективную фотомодификацию и гигантское усиление оптических нелинейностей, как раз и происходят в области частот, сдвинутых по отношению к фрёлиховскому резонансу изолированной частицы в сторону длинных волн.

К числу физических характеристик гидрозолей, которые могут влиять на форму и протяженность длинноволнового крыла спектра, относится степень полидисперсности частиц дисперской фазы. Реализация известных методик получения коллоидных систем позволяет синтезировать, как правило, сильно полидисперсные наночастицы. Распределение наночастиц по размерам с хорошей точностью описывается гауссовой функцией (см., напр., [8]). Это относится и к гидрозолям серебра, являющимся наиболее удобной для оптических исследований модельной средой [6]. Соответственно, в эксперименте спектры экстинкции таких систем исследуются с учетом их сильной полидисперсности. Получение же монодисперсных коллоидов является сложной экспериментальной задачей, требующей разработки специальных подходов.

Вместе с тем, теоретический вопрос о влиянии степени полидисперсности на спектры экстинкции металлических наноколлоидов в настоящее время является открытым. В рамках дипольного приближения этот вопрос исследован в работах [9,10], где уравнения связанных диполей и ряд полученных общих соотношений были сформулированы в терминах редуцированных дипольных моментов. Было показано, что собственные частоты и амплитуды дипольных резонансов, поглощаемая мощность и амплитуды действующего поля существенно зависят от соотношений радиусов частиц в агрегате.

Однако дипольное приближение не воспроизводит длинноволновое крыло в спектрах экстинкции, по крайней мере, без введения феноменологического параметра пересечения ближайших наночастиц [11].

При этом агрегаты с локально анизотропной структурой обладают свойством гигантского усиления пространственно-локализованных электромагнитных полей вблизи частиц, резонансных внешнему электромагнитному полю. Появление вы-

сокодобротных оптических резонансов наночастиц связано с возбуждением поверхностных плазмонов, а само усиление наблюдается в области неоднородно уширенной полосы плазмонного поглощения.

К числу нерешенных проблем нанофотоники относится отсутствие полных представлений о доминирующих механизмах формирования нелинейно-оптических откликов. Установлено, что одним из источников низкоинерционной оптической нелинейности является эффект спектрально- и поляризационно-селективного просветления агрегированных наноколлоидов и нанокомпозитов металлов под воздействием лазерных импульсов. Этот фотохромный эффект был впервые обнаружен в [12] и более детально экспериментально исследован в работах [13–16]. Он проявляется в случае попадания частоты лазерного излучения в полосу плазмонного поглощения агрегатов, что вносит значительный вклад в формирование инерционной компоненты нелинейно-оптического отклика агрегатов.

Эффект оптической памяти агрегатов плазмонно-резонансных наночастиц также связывают с их лазерной фотомодификацией: локальным изменением характеристик агрегатов, которое отражается на их спектрах плазмонного поглощения. Полагается, что в данном процессе происходит селективное изменение структуры резонансных доменов, которое определяет также и нелинейно-оптические отклики наноколлоидов и нанокомпозитных материалов [17].

## **Цель диссертационной работы**

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

## **Задачи диссертационной работы**

1. Исследование общих закономерностей самоорганизации периодических коллоидных структур из наноразмерных и субмикронных частиц из объема 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 с помощью метода подвижного мениска двумерной кристаллической структуры.

С использованием метода связанных мультиполей на примере неупорядоченных агрегатов наночастиц серебра исследовано влияние 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.

Разработана универсальная оптодинамическая модель взаимодействия импульсного лазерного излучения с системой наночастиц. Оптодинамическая модель применена к исследованию воздействия импульсного лазерного излучения на многочастичные 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 в нагреваемых излучением наночастицах 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.

## **Практическая значимость**

Исследование процессов формирования 2D и 3D коллоидных кристаллов важно с точки зрения получения бездефектных ПКС, которые востребованы в разнообразных задачах нанофотоники, наносенсорики, 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, приводят к значительному изменению вольт-амперной характеристики коллоидного кристалла с туннельной проводимостью.

Изучение фотохромных реакций агрегированных плазмонно-резонансных наноколлоидов и нанокомпозитов, содержащих локально анизотропные агрегаты, открывает возможности использования нанокомпозитов 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 нанокомпозитных материалов, содержащих коллоидные агрегаты серебра.

## 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-наноэлектроника, 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 конференции 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 объем 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 139 страницах машинописного текста, включая 57 рисунков.

## Глава 1.

# Обзор литературы

Классический подход к физико-химии периодических коллоидных структур отражён в книге [18]. Свойства наночастиц к самоупорядочению на межфазных поверхностях и в объёме дисперсии описаны в работах [19,20]. Для конструирования упорядоченных структур наночастиц используют различные методики в зависимости от характера взаимодействия между частицами [1,21–23]. Характеристики таких структур сильно зависят как от свойств самих частиц, так и от морфологии самой периодической структуры.

Один из распространённых способов получения упорядоченных коллоидных структур состоит в испарении капли дисперсии на диэлектрической подложке [23–32]. В работе [33] исследовано влияние скорости испарения дисперской среды на процесс формирования упорядоченной структуры. Кроме того, отмечена важность таких факторов, как концентрация частиц, материал подложки, угла наклона подложки, температуры [34,35]. В работах [30,36,37] было отмечено, что процесс самосборки упорядоченных структур, состоящих из наночастиц, во многом определяется характером взаимодействия частиц между собой и с подложкой.

Метод испарения капли дисперсии пригоден и для получения 3D кристаллов. Для самосборки частиц в 3D кристаллы используют, например, электрохимическое осаждение [38]. Кроме того, используют и специальные приёмы. Так, например, для наночастиц золота используют связывающий агент, действующий по механизму реакции антиген-антитело или механизму связывания молекул ДНК [39,40].

Вопрос самоорганизации наночастиц на подложке рассматривался теоретически. В работах [41–43] моделируется процесс электрохимического осаждения. Модель воспроизвела присоединение частиц к подложке посредством бифункциональных молекул.

В условиях низкой коагуляционной устойчивости в металлических наноколлоидах образуются разветвленные агрегаты из сферических наночастиц (харак-

терный размер — 10 нм). Коллективные оптические свойства этих агрегатов, а также содержащих их нанокомпозитных материалов и представляют основной интерес. Электромагнитное взаимодействие между индивидуальными наночастицами приводит к физическим эффектам, имеющим, в частности, и прикладное значение (см., напр., [1]). В этой связи следует, прежде всего, упомянуть эффект оптической памяти (спектрально-селективной фотомодификации) [12,15,16], а также гигантское усиление оптических нелинейностей [13,17,44–50]. В целом, физика металлических гидрозолей весьма богата. Например, количественное описание эффекта оптической памяти невозможно без привлечения методов химической кинетики, термодинамики и теории упругости [51].

Оптические свойства неупорядоченных агрегатов изучались в дипольном приближении [52–55]. Дипольное приближение позволяет понять принципы многих оптических явлений. В частности, к таким явлениям относится неоднородное уширение спектра поглощения. Однако дипольное приближение даёт большую погрешность при расчете касающихся или близкорасположенных частиц. Этот факт был признан достаточно давно и имеет простое физическое объяснение [56]. Действительно, даже когда падающая волна практически однородна по объему данной частицы, вторичные волны, рассеянные соседними частицами, являются очень неоднородными. Эти неоднородные поля возбуждают более высокие мультипольные моменты внутри частиц, которые не учитываются в дипольном приближении. Например, дипольное приближение предсказывает, что длинноволновый хвост спектра поглощения коллоидных агрегатов серебра заканчивается приблизительно на 500 нм, в то время как в экспериментах он выходит далеко в инфракрасную область спектра [7,57–59].

В работах [60–70] были разработаны численные методы для решения проблемы электромагнитной задачи о нескольких взаимодействующих сферах. Эти методы позволяют преодолеть ограничения дипольного приближения и учитывать возбуждение высших мультипольных моментов внутри каждой сферы. Основными недостатками этих методов являются вычислительные сложности. Строгое рассмотрение граничных условий на поверхности каждой сферы приводит к

бесконечномерным системам уравнений. Для возможности численного решения эта система должна быть усечена на конечной степени мультипольности. Выбор этой степени мультипольности основывается на требовании сходимости результатов, которое зависит от оптических констант материала частиц и расстояний между частицами. Проблема становится особенно сложной, когда частицы соприкасаются. Было продемонстрировано, что необходимое число учтенных мультиполей в этом случае становится очень большим [67,71,72]. В то же время методы среднего поля привели к ошибочным результатам из-за сильного резонансного электромагнитного взаимодействия [53,71,73].

В главе 3 представлены основные уравнения метода связанных мультиполей [74], позволяющие рассчитывать спектры экстинкции многочастичных неупорядоченных агрегатов, дополненные учетом фактора полидисперсности [75].

Исследования нанокомпозитных материалов, содержащих агрегаты плазмонно-резонансных наночастиц, приобрели особую актуальность в связи с обнаружением у них ряда уникальных оптических свойств и возможности многочисленных приложений [6,7,49,76,77].

За десятилетия, прошедшие с начала этих исследований, накоплен большой объем экспериментальных данных и выявленных закономерностей по воздействию импульсного лазерного излучения на такие материалы, которые не получили должного объяснения в силу сложности и взаимообусловленности сопутствующих процессов. Эти процессы охватывают взаимосвязанные термодинамические, оптические, физико-химические, механические и другие явления.

В [51] представлен обзор работ с результатами экспериментальных исследований, в которых были обнаружены нетривиальное проявление разнообразных нелинейно-оптических процессов в агрегированных наноколлоидах благородных металлов, а также фотохромные реакции, лежащие в основе эффекта оптической памяти нанокомпозитов.

Фотохромные эффекты в золях и нанокомпозитах металлов, содержащих агрегаты наночастиц, впервые были обнаружены и исследованы в работе [18] на примере золей серебра. При облучении гидрозолей, содержащих неупорядочен-

ные агрегаты из наночастиц серебра, лазерным импульсом обнаруживается фотохромный эффект: в спектре плазмонного поглощения гидрозолей индуцируется относительно узкий (80–100 нм) долгоживущий провал вблизи длины волны лазерного излучения. Провал возникает в спектре поглощения той же линейной поляризации, что и у лазерного импульса. Обнаруженный фотохромный эффект находит вполне наглядное объяснение в рамках концепции локальной анизотропии и модели связанных диполей, в которой устанавливается однозначное соответствие между структурными и оптическими свойствами фрактальных нанокомпозитов. Позже фотохромные эффекты были исследованы более детально в работах [15,16,46].

Исследование этих эффектов во фрактально-структурированных нанокомпозитах представляет интерес по многим причинам. Во-первых, такие эффекты могут иметь отношение к уникальным нелинейно-оптическим свойствам фрактальных наноагрегатов. Так, при наблюдении уже в первых экспериментах гигантского (в  $10^6$  раз) усиления вырожденного четырехволнового рассеяния при агрегации частиц серебра в гидрозолях [78], было показано, что при достижении импульсным излучением определенного энергетического порога фотохромные реакции становятся сопутствующим процессом. Такие реакции проявляются как при пикосекундных, так и наносекундных временах воздействия.

Во-вторых, данный тип сред при фиксации наноагрегатов в полимерных матрицах может рассматриваться в качестве одного из перспективных типов фотохромных материалов, в которых может быть реализована полихромная запись информации [15].

В этой работе экспериментально исследуется селективная полихромная фотомодификация фрактальных агрегатов наночастиц серебра. Кроме того, авторами работы получены ПЭМ изображения агрегатов наночастиц серебра на диэлектрической подложке и спектры поглощения агрегатов наночастиц серебра, осажденных на сверхтонкие углеродные пленки, до и после облучения лазерными импульсами (Nd:YAG лазер) на длине волны 1079 нм (плотность энергии 11 мДж/см<sup>2</sup>) и на длине волны 450 нм (плотность энергии 20 мДж/см<sup>2</sup>).

Сравнение микрофотографий показало, что структура агрегатов после облучения изменяется: наночастицы в агрегатах в пределах небольших областей укрупняются, по-видимому, за счет коалесценции (слияния) частиц и образуют островки.

Помимо этого получены зависимости спектров поглощения этих агрегатов Ag наночастиц в гидратированных желатиновых матрицах до и после облучения на длинах волн 532 нм и 1064 нм (плотность энергии 24 мДж/см<sup>2</sup> и 11 мДж/см<sup>2</sup>). В спектре поглощения агрегатов наночастиц серебра на этих длинах волн образуются спектрально-селективные провалы, смещенные в длинноволновую область.

Следует подчеркнуть, что у образцов, подвергавшиеся импульльному лазерному облучению, исследовалось изменение структуры, однако это было сделано в совершенно разных условиях. Изначально агрегаты облучались в объеме гидрозоля или в гидратированных полимерных матрицах, а затем агрегаты, осажденные на твердую подложку (объектодержатель просвечивающего электронного микроскопа), исследовались до и после облучения этой подложки.

При этом спектры образцов, осажденных на подложку и подвергнутые ПЭМ исследованиям, авторами [15] не исследовались. В этой же установлена спектральная зависимость пороговой плотности энергии для появления провалов в спектре поглощения агрегатов наночастиц серебра в гидратированных желатиновых матрицах. О спектральных изменениях агрегатов, осажденных из гидрозоля на диэлектрическую подложку, после лазерного воздействия сведений не приводится.

Экспериментально обнаружено два типа процессов, ответственных за фотохромные изменения среды. Наиболее важный из них — фотомодификация фрактальных агрегатов, связанная, главным образом, с изменением связей между частицами в агрегатах (см., напр., [16]). Другой процесс — фотостимулированная агрегация, в противоположность первому, связан с появлением новых связей во фрактальных агрегатах за счет присоединения к ним новых частиц при их наличии в межчастичной среде.

Понятие резонансного домена многочастичного коллоидного агрегата введено, в частности, в работах [79,80].

Под резонансным доменом агрегата подразумевается отдельная частица агрегата с ее индивидуальным окружением другими частицами, с которыми она электродинамически взаимодействует во внешнем оптическом поле, что отражается на спектрально-резонансных характеристиках самой частицы. При этом резонансная частота самой частицы изменяется в зависимости от межчастичных зазоров и геометрии ее ближайшего окружения другими частицами. Неоднородно уширенный спектр экстинкции многочастичного агрегата представляет собой набор распределенных в широком спектральном интервале резонансных полос, которые соответствуют резонансным доменам, которые входят в агрегат. Если под воздействием внешнего оптического поля происходит изменение геометрии локального окружения частиц домена, то его спектральные характеристики также изменяются.

В работах [51,81] исследованы динамически изменяющиеся спектральные характеристики простейшего домена из двух Ag наночастиц, который претерпевает процесс фотомодификации в импульсных лазерных полях. Изменение резонансных свойств домена, частота которого динамически изменяется за время действия импульса, может быть связано как с изменением относительного расположения соседних частиц, так и с изменением размера, формы и агрегатного состояния резонансных частиц (их плавлением или испарением).

В работах [45,51,81–84] показана принципиальная возможность движения частиц в агрегате под действием светоиндуцированных диполь-дипольных (в общем случае, мультипольных) сил. Сближение частиц сопровождается сдвигом их плазмонных резонансов из-за возрастающего электродинамического взаимодействия. К сдвигу частиц в агрегатах может также приводить коллапс адсорбционного слоя частиц при фото- или термоэлектронной эмиссии из металлического ядра [85]. Такие процессы, связанные с движением наночастиц под действием оптического излучения, соответствуют термину оптодинамика. Этот термин, использованный в работах [86,87], был введен для описания широкого спектра оп-

тически индуцированных механических движений и динамических явлений, которые играют важную роль в процессах воздействия лазерного излучения, в том числе и на наноструктурированные материалы

Для анализа закономерностей, обнаруженных в нелинейной рефракции и нелинейном поглощении золей, необходимо детальное рассмотрение всей совокупности процессов взаимодействия частиц агрегата с внешним излучением с учетом процессов на межфазной границе. К этим закономерностям, в частности, относится смена знака нелинейной рефракции при возрастании степени агрегации гидроцоля серебра [14,17,50] на длине волны 1.064 мкм. Таким образом, к настоящему времени физика фотомодификации агрегатов плазмонно-резонансных наночастиц остается недостаточно изученной.

Другой важный аспект обсуждаемой проблемы состоит в том, что в настоящее время концепция манипулирования световыми потоками на субволновых масштабах с помощью плазмонных материалов на основе агрегатов металлических наночастиц, а также создание на их основе метаматериалов, привлекает нарастающее внимание [88]. В частности, агрегаты в виде упорядоченных цепочек наночастиц рассматриваются в качестве перспективных оптических волноводов. При этом важно иметь представление, насколько такие агрегаты способны сохранять свою структуру, точнее структуру фрагментов, облучаемых импульсным лазерным излучением, поскольку изменение геометрии агрегата вызовет изменение его спектрально-трансмиссионных и резонансных свойств [89–92].

# Глава 2.

## Общие закономерности 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, погруженную в гидрозоль под углом к поверхности жидкости. Рост упорядоченной коллоидной структуры происходит по мере испарения жидкости и понижения ее уровня. На границе контакта подложки и жидкости (в области мениска) из-за более интенсивного испарения с сильно искривленной поверхности гидрозоля формируется локальный конвективный поток, приносящий новые частицы, которые 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 [34].

### **2.1. Модель структурной самоорганизации**

Процессы структурной самоорганизации коллоидных систем при коагуляции частиц определяются формой межчастичного потенциала [93,94]. Наиболее корректно расчеты осаждения наночастиц из объема гидрозоля на подложку выполнять методом броуновской динамики. Стоит отметить, что именно молекуларно-динамический подход к описанию процесса самоорганизации частиц позволяет воспроизвести естественные условия синтеза реальной коллоидной структуры.

В рамках этого метода и модели агрегации расчет движения частиц выполняется в прямоугольной ячейке, в которой в начальный момент времени случайно-равномерно распределяются  $N$  частиц. Сторона ячейки, в среднем, на 2–3 поряд-

ка превышает размер частицы. На каждом шаге итерации для каждой частицы, независимо от того, изолированная она или входит в состав агрегата, решаются уравнения движения с учетом равнодействующей сил:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i, \quad (2.1)$$

где  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{v}_i$ ,  $m_i$ ,  $\mathbf{F}_i = (\mathbf{F}_p)_i + (\mathbf{F}_{np})_i$  — координата, скорость, масса и равнодействующая потенциальных ( $(\mathbf{F}_p)_i = -\frac{\partial U_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{r}_i}$ ) и непотенциальных ( $(\mathbf{F}_{np})_i$ ) сил, действующих на  $i$ -ю частицу;  $U_{\text{tot}}$  — полная энергия взаимодействия частиц друг с другом и с внешними полями. Непотенциальные силы включают в себя диссипативные (например, силу вязкого трения  $\mathbf{F}_v$ ) и стохастическую гидродинамическую. Для решения уравнений движения в данной работе используется метод предиктор-корректор Нордсика-Гира пятого порядка.

Равнодействующая сила рассчитывается в каждый момент времени  $t$  с учетом полной энергии взаимодействия частиц друг с другом и с подложкой ( $U_{\text{tot}} = U_{\text{el}} + U_{\text{vdw}} + U_g + U_c$ ) для всех частиц. В модели учитываются упругие ( $U_{\text{el}}$ ), ван-дер-ваальсовы ( $U_{\text{vdw}}$ ), гравитационные ( $U_g$ ) и капиллярные ( $U_c$ ) взаимодействия. В случае электростатически стабилизованных гидрозолей необходимо учесть электростатическое отталкивание частиц.

### **2.1.1. Упругое взаимодействие**

В настоящей работе короткодействующие силы отталкивания частиц связаны с деформацией адсорбционных полимерных слоев (АС) частиц. Потенциал упругого взаимодействия двух частиц, адсорбирующих поверхностью полимерные слои (в пренебрежении коэффициентом Пуассона), представляется выражением [94]:

$$(U_{\text{el}})_{ij} = \frac{4}{15} \left( h_i + h_j - h_{ij} \right)^{5/2} \left[ \frac{(r_i + h_i)(r_j + h_j)}{r_i + h_i + r_j + h_j} \right]^{1/2} \cdot E_{\text{el}} \cdot H(h_i + h_j - h_{ij}), \quad (2.2)$$

где  $h_i$ ,  $h_j$  — толщина недеформированных адсорбционных слоев частиц,  $h_{ij}$  — межчастичный зазор  $h_{ij} = r_{ij} - (r_i + r_j)$ ,  $r_i$ ,  $r_j$  — радиусы частиц,  $r_{ij}$  — расстояние между центрами частиц,  $E_{el}$  — эффективный модуль упругости адсорбционного слоя [94]. Функция Хэвисайда  $H(x)$  выражает отсутствие упругого взаимодействия при отсутствии контакта АС частиц.

Применим это выражение и для энергии взаимодействия частицы с плоской подложкой. Задавая условия: радиус второй частицы неограниченно возрастает, а толщина ее адсорбционного слоя стремится к нулю, получаем

$$(U_{el})_i = \frac{4}{15} \left( h_i - (h_p)_i \right)^{5/2} (r_i + h_i)^{1/2} \cdot E_{el} \cdot H(h_i - (h_p)_i), \quad (2.3)$$

где  $(h_p)_i$  — зазор между частицей и подложкой.

Дифференцируя по  $(h_p)_i$ , запишем явно силу

$$(F_{el})_i = \frac{2}{3} \left( h_i - (h_p)_i \right)^{3/2} (r_i + h_i)^{1/2} \cdot E_{el} \cdot H(h_i - (h_p)_i) \cdot \mathbf{n}, \quad (2.4)$$

где  $\mathbf{n}$  — нормаль к подложке.

### 2.1.2. Ван-дер-ваальсово взаимодействие

Энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия двух частиц описывается выражением [11]:

$$(U_{vdw})_{ij} = -\frac{A_H}{6} \left( \frac{2r_i r_j}{h_{ij}^2 + 2r_i h_{ij} + 2r_j h_{ij}} + \frac{2r_i r_j}{h_{ij}^2 + 2r_i h_{ij} + 2r_j h_{ij} + 4r_i r_j} + \ln \frac{h_{ij}^2 + 2r_i h_{ij} + 2r_j h_{ij}}{h_{ij}^2 + 2r_i h_{ij} + 2r_j h_{ij} + 4r_i r_j} \right). \quad (2.5)$$

Аналогично, при  $r_j \rightarrow \infty$  и  $h_j = 0$  получим выражение для энергии взаимодействия частицы с плоской поверхностью:

$$(U_{\text{vdw}})_i = -\frac{A_{\text{H}}}{6} \left( \frac{r_i}{(h_p)_i} + \frac{r_i}{(h_p)_i + r_i} + \ln \frac{(h_p)_i}{(h_p)_i + r_i} \right). \quad (2.6)$$

Для силы притяжения частицы к подложке путем дифференцирования (2.6) по  $(h_p)_i$  находим выражение:

$$(\mathbf{F}_{\text{vdw}})_i = -\frac{A_{\text{H}}}{6} \left( \frac{r_i}{(h_p)_i^2} + \frac{r_i^2}{((h_p)_i + r_i)^2 (h_p)_i} \right) \cdot \mathbf{n}. \quad (2.7)$$

В формулы (2.5)–(2.7) для ван-дер-ваальсова взаимодействия входит  $A_{\text{H}}$  — константа Гамакера. Её значение для взаимодействия частицы с диэлектрической подложкой отличается от значения для пары металлических частиц. Взяв за основу экспериментальные значения константы Гамакера для взаимодействующей пары металлических частиц в воде [95,96] и оценивая относительное отличие констант Гамакера для пары «металл-металл» и «металл-диэлектрик», можно получить приблизительные данные об энергии взаимодействия частицы с подложкой. Для сравнительных оценок констант Гамакера можно воспользоваться выражением (см., напр., [97]):

$$A_{\text{H}} = \frac{3}{4} k_{\text{B}} T \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)} + \frac{3h}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{[\varepsilon_1(i\nu) - \varepsilon_3(i\nu)] \cdot [\varepsilon_2(i\nu) - \varepsilon_3(i\nu)]}{[\varepsilon_1(i\nu) + \varepsilon_3(i\nu)] \cdot [\varepsilon_2(i\nu) + \varepsilon_3(i\nu)]} d\nu, \quad (2.8)$$

где  $\varepsilon_1(i\nu)$  — диэлектрическая проницаемость материала металлической частицы,  $\varepsilon_2(i\nu)$  — диэлектрическая проницаемость материала подложки,  $\varepsilon_3(i\nu)$  — диэлектрическая проницаемость межчастичной среды, как функция мнимой частоты [97,98].

В пренебрежении первым слагаемым, связанным с энергией ван-дер-ваальсова взаимодействия на нулевой частоте, и с учетом второго, отвечающего за дисперсионную энергию, выполняем численный расчет  $A_{\text{H}}$  в диапазоне частот (длин волн): 200–700 нм, в котором лежит максимум этой энергии [97].

Диэлектрическая проницаемость материала подложки и дисперсионной среды могут аппроксимироваться выражением [12]:

$$\varepsilon_{2,3}(i\nu) = 1 + \frac{n^2 - 1}{1 + \nu^2 / \nu_e^2}, \quad (2.9)$$

где  $n$  — показатель преломления материала подложки или среды,  $\nu_e$  — главная частота поглощения [97]. Диэлектрическая проницаемость металла в области низких частот может описываться выражением:

$$\varepsilon_1(i\nu) = 1 + \nu_p^2 / \nu^2, \quad (2.10)$$

где  $\nu_p$  — плазменная частота. В комплексной диэлектрической проницаемости материала подложки  $\varepsilon(i\nu) = (n + ik)^2$  в случае кварца можно ограничиться оценками лишь действительной части с привлечением экспериментальных данных по дисперсии материала [98] и с учётом малого поглощения воды и кварца в указанном спектральном диапазоне. Тогда, с учётом соотношения  $\varepsilon(i\nu) \approx n(\nu)^2$  и значений главных частот поглощения для воды и кварца  $\nu_e \sim 10^{15} \text{ с}^{-1}$  [97], получаем сравнительную оценку дисперсионной части константы Гамакера для двух металлических частиц, находящихся в воде:  $A_H \approx 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$  (это близко по порядку величины к экспериментальным значениям [95,96]  $\sim 2 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = k_B T, T = 300K$ ), а также значение этой константы для взаимодействия металлической частицы с диэлектрической поверхностью в воде  $A_H \approx 0.23 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ . В разделе 2.4.1 выполнены исследования зависимости степени дефектности периодической коллоидной структуры от величины константы Гамакера для системы «металл-кварц». Все расчеты взаимодействия металлических частиц в разделе 2.4 выполнены при значении  $A_H = 50 k_B T$ .

### **2.1.3 Касательное межчастичное трение**

Важную роль в кристаллизации гидрозолей могут играть силы касательного трения, возникающие при поперечном относительном смещении частиц (как при их скольжении по поверхности друг друга, так и по поверхности подложки). Такие смещения возникают, в частности, при деформации агрегата при его взаимо-

действии с подложкой или при перемещении частиц в процессе упорядочения агрегата [93,94].

Направление силы касательного трения противоположно проекции вектора скорости относительного движения частиц ( $\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i$ ) на плоскость соприкосновения их адсорбционных слоев. Величина силы трения определяется произведением эффективного коэффициента трения  $\mu$  на величину силы упругого взаимодействия:

$$(\mathbf{F}_f)_{ij} = -\mu (\mathbf{F}_{el})_{ij} |\mathbf{q}_{ij}|, \quad (2.11)$$

где  $\mathbf{q}_{ij}$  — нормированный вектор проекции вектора скорости относительного движения частиц на плоскость соприкосновения адсорбционных слоев частиц:

$$\mathbf{q}_{ij} = \frac{(\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) - \mathbf{n}_{ij}((\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \cdot \mathbf{n}_{ij})}{|(\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) - \mathbf{n}_{ij}((\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) \cdot \mathbf{n}_{ij})|}, \quad (2.12)$$

$\mathbf{n}_{ij} = \mathbf{r}_{ij} / |\mathbf{r}_{ij}|$  — нормированный вектор, соединяющий центры частиц.

В упрощенном виде оно может быть введено по аналогии с сухим трением (хотя в буквальном смысле таковым не является). При этом коэффициент трения является эффективным параметром, характеризующим степень взаимодействия адсорбционных слоев касающихся частиц и частиц с подложкой. Из-за сильного межмолекулярного взаимодействия адсорбционных слоев частиц и их неодинаковой деформации эффективный коэффициент трения может превышать единицу.

#### **2.1.4. Взаимодействие конвективного потока с частицами и стохастические силы**

##### **2.1.4.1. Взаимодействие конвективного потока с частицами в общем случае**

Зависимость от температуры скорости испарения ( $v$ ) с поверхности жидкости (масса испаряемой жидкости с единичной площади в единицу времени) определяется формулой:

$$v(T) = G_0 \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right), \quad (2.13)$$

где  $G_0$  — постоянная испарения,  $E_0$  — энергия испарения, равная работе по удалению молекулы из жидкости за ее пределы. Для определения  $G_0$  используем значение скорости испарения жидкости при температуре замерзания  $T_0$ :

$$v(T_0) = G_0 \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T_0}\right), \text{ или } G_0 = v(T_0) \cdot \exp\left(\frac{E_0}{k_B T_0}\right). \quad (2.14)$$

Подставляя найденное значение в (2.13), получаем

$$v(T) = v(T_0) \exp\left(-\frac{E_0(T - T_0)}{k_B T \cdot T_0}\right). \quad (2.15)$$

Воспользуемся в дальнейших расчетах значениями входящих в эту формулу параметров для воды при  $T = 300$  К:  $E_0 = -6.88 \cdot 10^{-20}$  Дж,  $v(T_0) = 2.55 \cdot 10^5$  кг·м<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup> [99,100]. Для ускорения расчетов скорость испарения увеличивалась на постоянный множитель  $10^8$ .

Искусственное введение ускорения испарения жидкости, необходимое для принципиальной реализации данной задачи методом численного моделирования за приемлемое время компьютерного расчета, вполне допустимо и физически обосновано тем, что такое ускорение не нарушает условие квазистационарности процесса и не выводит систему из состояния равновесия. Иными словами, время релаксации системы должно быть много меньше характерного времени воздействия на нее. При этом время воздействия на каждый участок формирующейся структуры определяется временем, за которое уровень жидкости проходит один-два ряда частиц, а время релаксации соответствует времени, за которое частица успевает занять свое равновесное положение при воздействии на нее совокупности сил. Отметим, что изменение скорости испарения существенным образом не влияет на процесс формирования упорядоченной структуры (при условии постоянства температуры системы).

Из-за неравномерного испарения жидкости в зоне мениска возникает локальный конвективный поток, вызывающий приток жидкости. Его происхождение объясняется более интенсивным испарением жидкости в области ее контакта с подложкой (в области мениска) с постепенным снижением скорости испарения по мере удаления от подложки до фонового значения этой скорости на уровне горизонтальной поверхности гидрозоля.

В данной модели область локального конвективного потока формируется в границах от линии смачивания жидкостью подложки до линии перехода искривленной поверхности мениска в горизонтальную плоскость.

Область формирования периодической структуры, в которой на частицу действуют все силы, включая капиллярные, находится в пределах от границы «жидкость-воздух» и начала неполного погружения частиц в жидкость до ближайшей частицы, погруженной в жидкость полностью (на рис. 2.1 изображена верхняя часть мениска «зона 1»). Эта пограничная с подложкой область является наиболее важной по вкладу в структурообразование, при этом нижние слои жидкости, ограниченные областью мениска, обеспечивают лишь локальный перенос новых частиц (эту часть назовем «зона 2» — см. рис. 2.1). Форма мениска, разделенного на две эти зоны, для упрощения расчетов аппроксимируется ломаными плоскими поверхностями с различающимися углами наклона к поверхности подложки. Протяженность «зоны 1» составляет порядка десяти размеров наночастиц (этот параметр является варьируемым и влияние этой протяженности исследуется отдельно), а «зона 2» имеет макроскопические размеры порядка нескольких миллиметров.

Полный поток жидкости через горизонтальное сечение, поступающий в «зону 2» и формирующийся при испарении в этой зоне, определяется избыточным испарением с искривленной, а значит имеющей большую площадь, поверхности мениска вблизи подложки по сравнению со скоростью испарения с плоской горизонтальной поверхности жидкости вдали от подложки.

Поскольку скорость испарения с единицы поверхности не зависит от расстояния до подложки, то полный поток через горизонтальное сечение будет пропор-

ционален разности площадей поверхности мениска вблизи подложки и площади его проекции на горизонталь. Пусть огибающая поверхности жидкости в области мениска описывается уравнением  $y = f(x)$ . Тогда для площади поверхности мениска, ограниченной произвольным горизонтальным сечением ( $y = \text{const}$ ), имеем:

$$S = z_0 \int_0^{x_1} \sqrt{1 + \left( \frac{df(x')}{dx'} \right)^2} dx', \quad (2.16)$$

где  $z_0$  — ширина подложки,  $x_1$  — точка пересечения поверхности жидкости с горизонтальным сечением, которое определяется из уравнения  $y = f(x_1)$ .

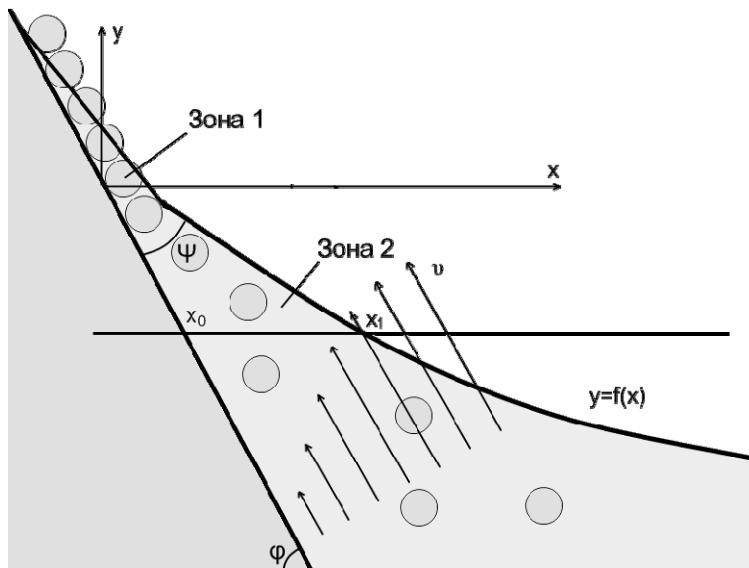


Рис. 2.1. Схематичное изображение потока жидкости в области смачивания подложки (в области мениска).

Площадь проекции равна  $S_0 = z_0 \cdot x_1$ . Отсюда поток жидкости через произвольное горизонтальное сечение и заданной скорости испарения в общем случае описывается выражением

$$\Phi = v \cdot (S - S_0) = v \cdot z_0 \left[ \int_0^{x_1} \sqrt{1 + \left( \frac{df(x')}{dx'} \right)^2} dx' - x_1 \right]. \quad (2.17)$$

Определим скорость испарения как массу жидкости, испаряющуюся в единицу времени с единицы поверхности. Зависимость вертикальной проекции ско-

росты движения жидкости от расстояния до подложки описывается параболической функцией:

$$v_y(x) = Dx^2 + Ex + G, \quad (2.18)$$

где  $D, E, G$  — подстроочные параметры, значения которых находятся из следующих граничных условий: скорость жидкости вблизи подложки равна нулю, а вблизи поверхности она достигает максимума:

$$\begin{aligned} v_y(x_0) &= 0 \\ \left. \frac{\partial v_y}{\partial x} \right|_{x=x_1} &= 0, \end{aligned} \quad (2.19)$$

где  $x_0 = -y \cdot ctg\varphi$  — точка пересечения горизонтального сечения с поверхностью подложки. Кроме того, должно выполняться условие нормировки (из определения потока как количества жидкости, переносимого через поперечную поверхность за единичное время):

$$\Phi = z_0 \int_{x_0}^{x_1} v_y(x') dx'. \quad (2.20)$$

Решая эти уравнения относительно  $D, E$  и  $G$ , получаем выражение для вертикальной компоненты скорости жидкости

$$v_y(x) = -\frac{3\Phi(x^2 - 2xx_0 + 2x_1x_0 - x_1^2)}{2z_0(x_0^3 - x_1^3 + 3x_1^2x_0 - 3x_1x_0^2)}. \quad (2.21)$$

Из условия параллельности потока жидкости подложке получаем горизонтальную компоненту скорости  $v_x = v_y ctg\varphi$ .

Сила, действующая на частицы радиуса  $r_i$  со стороны конвективного потока, определяется выражением

$$(\mathbf{F}_v)_i = 6\pi\eta(r_i + h_i)(\mathbf{v} - \mathbf{v}_i), \quad (2.22)$$

где  $\eta$  — динамическая вязкость окружающей жидкости,  $v$  — скорость потока жидкости,  $v_i$  — скорость частицы.

Помимо сил вязкого трения, в общем случае, необходимо принять во внимание диссипативные силы, возникающие в момент контакта частиц деформирующими адсорбционными слоями. Эти силы приводят к неупругому отражению сталкивающихся частиц даже в отсутствие вязкого трения.

#### *2.1.4.2. Взаимодействие конвективного потока с частицами в случае обратного мениска*

Рассмотрим отдельно случай обратного мениска (то есть мениска, образующегося с обратной стороны подложки, см. рис. 2.2). В этом случае функция  $y = f(x)$ , описывающая поверхность мениска, уже формально не является однозначной. Будем понимать под  $y = f(x)$  функцию, описывающую верхнюю часть мениска.

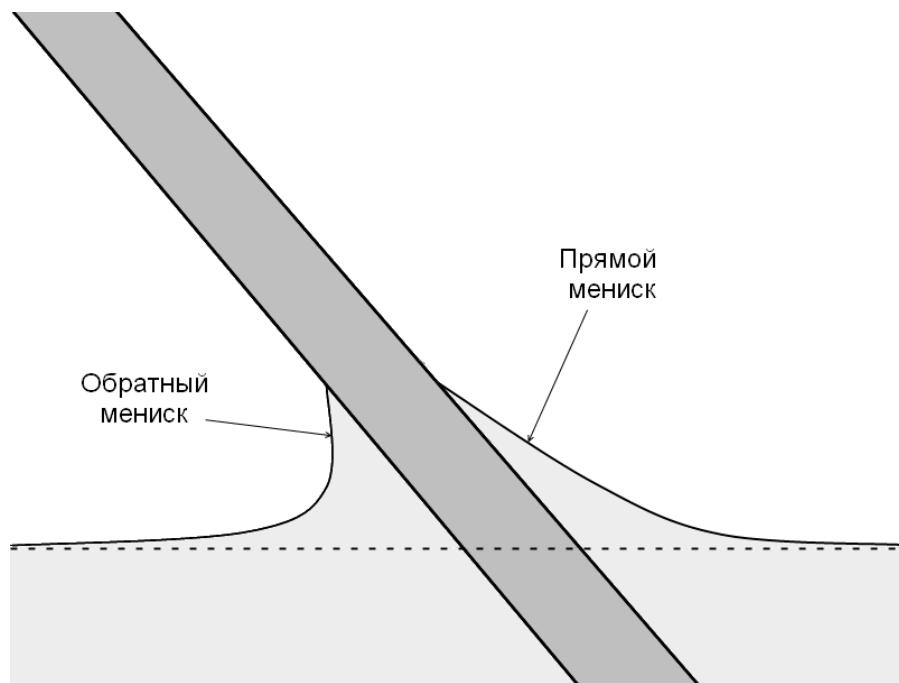


Рис. 2.2. Схематичное изображение расположения прямого и обратного мениска на поверхности жидкости вокруг погруженной в нее лиофильной подложки (пунктирной прямой обозначен уровень жидкости).

Использование синтеза периодической структуры методом обратного мениска позволяет предотвратить гравитационное осаждение частиц в случае их большой массы и размера (частицы субмикронного диапазона).

Поскольку испарение происходит как с верхней (ближней к подложке) так и с нижней части искривленного мениска, то выражение (2.16), с учетом того, что нижняя часть мениска практически не искривлена, перепишется в виде:

$$S = z_0 \left( x_1 + \int_0^{x_1} \sqrt{1 + \left( \frac{df(x')}{dx'} \right)^2} dx' \right). \quad (2.23)$$

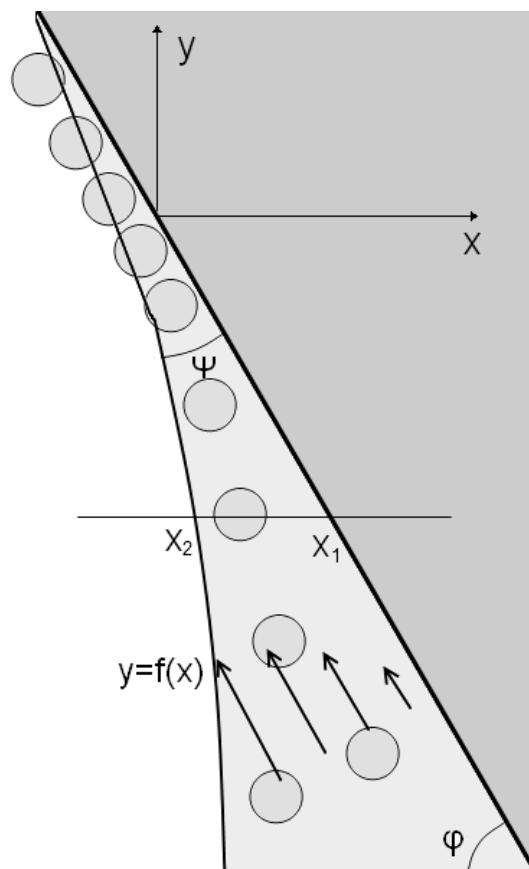


Рис. 2.3. Схематичное изображение потока жидкости в области смачивания подложки (случай обратного мениска).

Таким образом, поток жидкости через горизонтальное сечение:

$$\Phi = v \cdot (S - S_0) = v \cdot z_0 \int_0^{x_2} \sqrt{1 + \left( \frac{df(x')}{dx'} \right)^2} dx'. \quad (2.24)$$

С учетом выражения (2.23) и принятых обозначений (см. рис. 2.3) выражения (2.18)–(2.21) остаются справедливыми.

#### *2.1.4.3. Стохастические силы*

Взаимодействие частиц с окружающей средой с флюктуирующей плотностью приводит к случайному изменению траектории их движения, что должно компенсировать действие силы трения и сохранять подвижность дисперсной фазы. Для реализации броуновского движения полагаем, что случайная сила  $\mathbf{F}_c$  имеет гауссово распределение и является  $\delta$ -коррелированным случайным процессом.

В течение временного шага  $\Delta t$  частица постоянно подвергается действию случайной силы. Перед каждым шагом интегрирования величина проекций случайной гидродинамической силы  $F_{c,\alpha}$  ( $\alpha = x, y, z$ ) на оси координат выбирается из гауссова распределения с нулевым средним значением и квадратичным отклонением [94]:

$$\langle F_{c,\alpha}^2 \rangle = \frac{12\pi\eta r_i k_B T}{\Delta t}. \quad (2.25)$$

#### *2.1.5. Капиллярные силы*

Важную роль в процессе структурообразования играют капиллярные силы. Капиллярные силы действуют на частицы, не полностью погруженные в жидкость. Сила возникает вследствие смачивания жидкостью поверхности частицы и проявления поверхностного натяжения. На одиночную частицу капиллярная сила действует в направлении перпендикулярном подложке (рис. 2.4). В случае же двух и более частиц, соединенных жидкой перемычкой с искривленной поверхностью, у капиллярной силы появляется дополнительная проекция, направленная вдоль подложки и стремящаяся сблизить частицы (рис. 2.5).

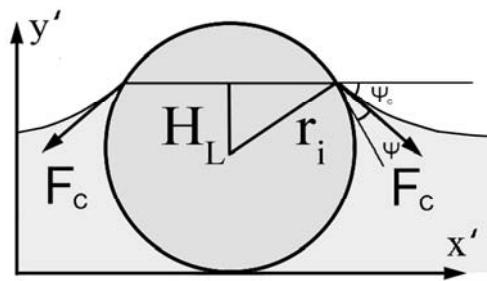


Рис. 2.4. Капиллярные силы, действующие на одиночную частицу, частично погруженную в жидкость на глубину  $H_L$  от центра частицы, при краевом угле ( $\psi$ ) и угле наклона мениска к горизонтальной поверхности ( $\Psi_c$ ).

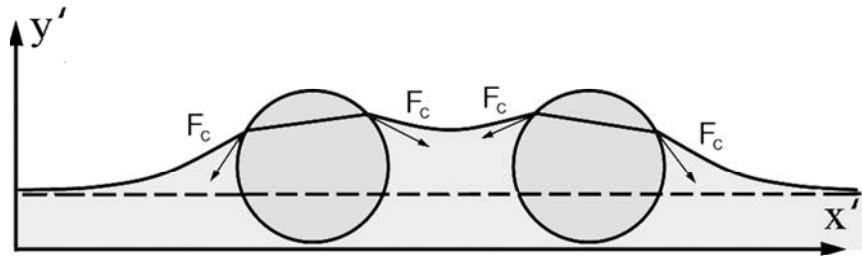


Рис. 2.5. Схема формирования капиллярных сил притяжения между лиофильными частицами, частично погруженными в жидкость.

В системе координат подложки  $x' = x \cos \varphi + y \sin \varphi$ ;  $y' = y \cos \varphi - x \sin \varphi$  проекции капиллярных сил, действующих на частицы, не полностью погруженные в жидкость, в рамках простейшей модели приближенно описывается выражениями [34]:

$$\begin{aligned} F_{x'} &= 2\pi\sigma r_{ij}^{-1} r_c^2 \sin^2 \Psi_c \\ F_{y'} &= 2\pi\sigma r_c \sin \Psi_c \end{aligned} \quad (2.26)$$

где  $F_{x'}$  — проекция силы вдоль подложки,  $F_{y'}$  — проекция силы перпендикулярная подложке. Здесь  $r_c$  — радиус окружности, образованной периметром смачивания жидкости на поверхности частицы,  $\Psi_c$  — угол наклона мениска вблизи линии контакта жидкости с частицей по отношению к поверхности подложки,  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения жидкости.

Капиллярные силы в гидрозолях, увеличивающиеся с возрастанием радиуса частиц, при субмикронных размерах частиц могут достигать значений ван-дер-ваальсовых сил на минимальных расстояниях.

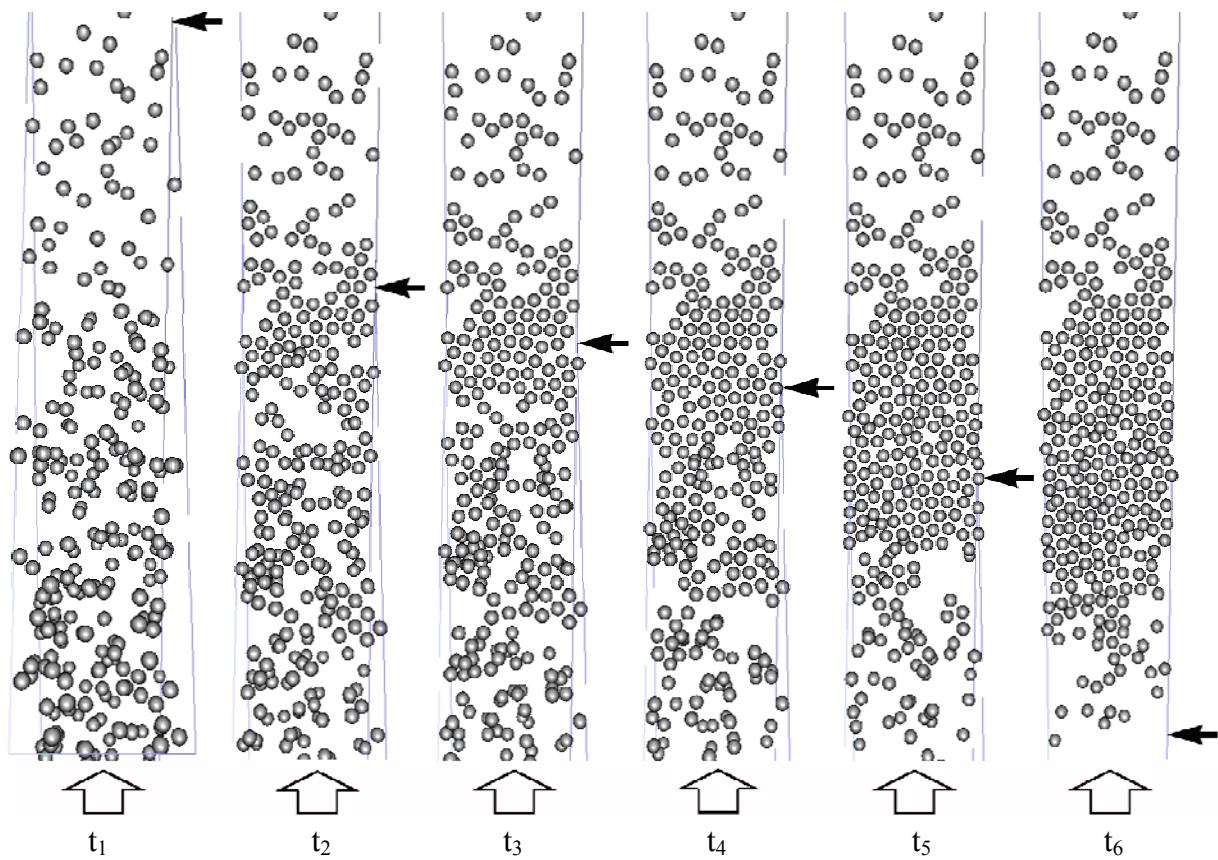


Рис. 2.6. Этапы формирования плоской квазикристаллической структуры из наночастиц серебра радиусом 5 нм с полимерным адсорбционным слоем толщиной 1 нм на поверхности плоской кварцевой подложки, частично погруженной в гидрозоль серебра. Среднее число частиц, участвующих в образовании структуры на подложке, составляет от 256 до 282. Изображения соответствуют моментам времени:  $t_1 = 2 \cdot 10^{-8}$  с,  $t_2 = 1.4 \cdot 10^{-7}$  с,  $t_3 = 1.6 \cdot 10^{-7}$  с,  $t_4 = 1.8 \cdot 10^{-7}$  с,  $t_5 = 2.4 \cdot 10^{-7}$  с,  $t_6 = 4.2 \cdot 10^{-7}$  с. Расчеты выполнены при температуре 300 К. Стрелка справа соответствует положению верхней границы конвективной зоны («зоны 2»). Нижняя стрелка указывает направление конвективного потока.

Выражение (2.26) позволяет приблизительно оценить значение капиллярных сил. Применение более точной модели является сложной самостоятельной задачей ввиду трудностей точного расчета сложной топологии поверхности жидкости вокруг частично погруженных в жидкость сфер. По этой причине при выполнении расчетов структурообразования с учетом капиллярных сил, их значения относительно рассчитанных с помощью выражения (2.26) могут варьироваться, что

позволяет исследовать влияние этого фактора на процесс сборки структуры в более широком диапазоне значений.

Рис. 2.6 демонстрирует результат применения модели, учитывающей действие вышеперечисленных факторов, к реализации процесса самосборки плоской структуры на подложке в прямом мениске.

## **2.2. Степень дефектности самоорганизующейся периодической коллоидной структуры**

Формирование кристаллической коллоидной структуры при коагуляции сопровождается появлением дефектов [101].

К основным типам дефектов коллоидных кристаллов относятся: вакансии и вакансационные полости, междоузлия (частицы объединены в главном потенциальном минимуме), дислокации как проявление доменной (поликристаллической) структуры коллоидных кристаллов. К появлению междоузлий может приводить низкая высота промежуточного потенциального барьера, отделяющего вторичный потенциальный минимум от главного [101]. Кластер-кластерная агрегация, реализующаяся при объединении отдельных монокристаллических фрагментов, при произвольной ориентации кристаллографических осей, сопровождается появлением дислокаций вдоль линии контакта фрагментов с образованием в дальнейшем поликристаллической структуры. При минимальном отличии кристаллографических направлений во фрагментах и дефектов границы происходит их объединение с образованием более крупного монокристаллического фрагмента [101].

Построение количественной характеристики степени дефектности коллоидных кристаллов базируется на подходе, реализованном в параметре локальной анизотропии [101]:

$$d = 1 - (l \cdot N)^{-1} \sum_{i=1}^N n_i, \quad (2.27)$$

где  $N$  — количество частиц в системе,  $n_i$  — количество соседей  $i$ -й частицы:  $j$ -я частица является соседом  $i$ -й, если она находится на расстоянии  $r_{ij}$ :  $(r_i + r_j + h_{\min} < r_{ij} < r_i + r_j + h_i + h_j)$ ,  $h_{\min}$  — величина межчастичной щели в

положении главного потенциального минимума [94,100];  $l$  — максимальное количество соседей вокруг  $i$ -ой частицы для плоской (2D) структуры  $l=6$ , для 3D структуры —  $l=12$ . Этот параметр характеризует локальное окружение частиц в коллоидных агрегатах. В рамках такого определения полное отсутствие упорядоченности в системе соответствуют значению  $d = 1$ .  $d = 0$  соответствует случаю бездефектной решетки (без учета вклада границы). Необходимо учитывать возрастающий вклад в параметр дефектности границы кристалла как сплошного дефекта с уменьшением числа частиц в кристалле и изменением соотношения числа частиц на границе и в центральной части кристалла. Таким образом, значение  $d$  стремится к нулю лишь для бесконечно большой бездефектной сверхрешётки или без учета вклада границы. При расчете дефектности учитывается, что наличие частицы вне плоскости 2D структуры также является дефектом.

### **2.3. Расчет спектров экстинкции агрегатов наночастиц методом связанных диполей**

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 самых эффективных методов расчёта спектров экстинкции агрегатов наночастиц на сегодняшний день относится метод связанных диполей [11,54,102], а также его модификация — метод связанных мультиполей [73].

Для демонстрации возможностей метода связанных диполей в настоящей работе выполнены расчеты спектров экстинкции монослойного плазмоннорезонансного коллоидного кристалла из наночастиц серебра на различных этапах его формирования (рис. 2.7). Спектры рассчитывались для частиц, которые расположены в области, ограниченной в продольном направлении длиной  $h_0$ , а в поперечном направлении — сплошной линией мениска над подложкой.

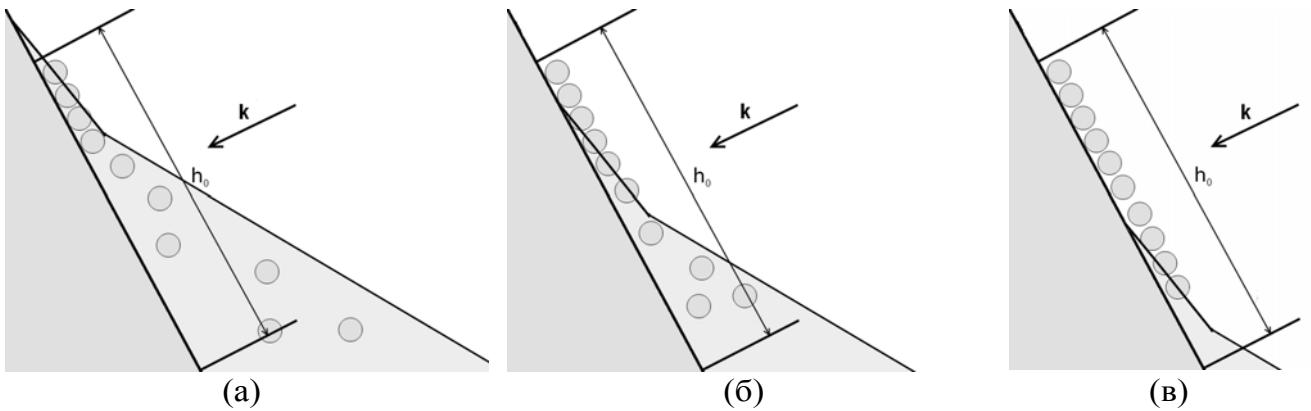


Рис. 2.7. (а)–(в) — изображения области (с продольным размером  $h_0$ ) расположения Ag частиц на поверхности подложки и в объеме золя (вид сбоку), учитываемых при расчете спектров extinction на разных этапах формирования структуры (отрезок АВ соответствует «зоне 1», отрезок ВС — «зона 2», термины введены в разделе 2.1.4.1); на (в) «зона 2» выходит за пределы размера  $h_0$ . Расчет спектров выполняется при условии ортогональности подложке волнового вектора ( $\mathbf{k}$ ) падающей плоской электромагнитной волны. Границы области на подложке ограничены ее размером:  $1000 \times 200$  нм. Максимальный вертикальный размер области в направлении перпендикулярном подложке определяется положением границы мениска.

При расчетах учитывается структура агрегата, состоящего из частиц, а также межчастичные взаимодействия, что достаточно адекватно описывается в рамках метода связанных диполей для набора из  $N$  поляризуемых внешним полем частиц.

В данном методе рассматривается взаимодействие плоской электромагнитной волны

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^{(0)} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.28)$$

с агрегатом из  $N$  сферических наночастиц, расположенных в точках  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \dots \mathbf{r}_N$  и взаимодействующих друг с другом и внешним полем через поля, создаваемые дипольными моментами. Светоиндуцированные дипольные моменты, наводимые на частицах, имеют вид  $\mathbf{d}_i = \chi_i \mathbf{E}_i$ , где  $\mathbf{E}_i$  — локальное поле, действующее на частицу с изотропной поляризуемостью  $\chi_i$ . Размеры частиц предполагаются много меньше длины волны излучения.

Выражение для дипольной поляризуемости сферической частицы радиуса  $r_i$  с учетом самовоздействия осциллирующего диполя имеет вид:

$$\chi_i = r_i^3 \frac{\epsilon(r_i) - \epsilon_h}{\epsilon(r_i) + 2\epsilon_h - i(2/3)(k \cdot r_i)^3 [\epsilon(r_i) - \epsilon_h]}, \quad (2.29)$$

где  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$  — диэлектрическая проницаемость материала частицы,  $\varepsilon_h$  — диэлектрическая проницаемость окружающей среды,  $k$  — волновое число. Зависящая от размера металлической частицы диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon(r_i)$  модифицируется в соответствии с выражением:

$$\varepsilon(r_i) = \varepsilon_{\text{tab}} + \omega_p^2 / [\omega(\omega + i\gamma_{\text{bulk}})] - \omega_p^2 / [\omega(\omega + i\gamma(r_i))], \quad (2.30)$$

где  $\varepsilon_{\text{tab}}$  — табулированные данные по спектральной зависимости диэлектрической проницаемости макрообразца металла (см., напр., [102]),  $\omega_p$  — плазменная частота металла,  $\gamma_{\text{bulk}}$  — константа релаксации для макрообразца. Зависимость константы релаксации от размера частицы учитывается выражением:

$$\gamma(r_i) = \gamma_{\text{bulk}} + A \frac{V_F}{r_i}, \quad (2.31)$$

где  $V_F$  — скорость электронов на уровне Ферми. В большинстве модельных оптических расчетов значение множителя  $A$  принимается равным 1 [6]. Однако в общем случае релаксационные процессы на границе частицы зависят от состояния ее поверхности и ряда других факторов (см., напр., [6]). Учет этих факторов может приводить к увеличению множителя  $A$  и, соответственно, к дополнительному уширению контура экстинкции отдельной частицы. Поскольку целью диссертационной работы является не точный количественный расчет, а изучение общих тенденций в изменении спектров экстинкции (в полосе плазмонного поглощения) монодисперсной коллоидной системы с идеальными сферическими частицами в процессе их квазиупорядоченного осаждения на подложку, то приближение со значением множителя  $A = 1$  является вполне допустимым.

Дипольный момент  $i$ -й частицы агрегата взаимодействует с внешним полем и с другими ( $j$ -ми) частицами агрегата, подчиняясь уравнениям метода связанных диполей:

$$d_{i\alpha} = \chi_0(r_i) \left[ E_\alpha^{(0)} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i) + \sum_{j=1, j \neq i}^N G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}'_{ij}) d_{j\beta} \right]. \quad (2.32)$$

Для учёта вклада высших мультиполей в данном методе введен в расчет коэффициент пересечения ( $\xi$ ) для контактирующих частиц:

$$\cdot \mathbf{r}'_{ij} = \begin{cases} \xi^{-1} \mathbf{r}_{ij}, & |\mathbf{r}_{ij}| \leq 1.5(r_i + r_j) \\ \mathbf{r}_{ij}, & |\mathbf{r}_{ij}| > 1.5(r_i + r_j) \end{cases} \quad (2.33)$$

В условиях такой перенормировки межцентровые расстояния по отношению к сумме радиусов частиц при выполнении расчетов уменьшаются (в нашем случае в  $\xi = 1.25$  раза). Такое дополнительное сближение приводит к усилению электродинамического взаимодействия частиц, что отражается на форме полосы экстинкции.

Тензор межчастичного взаимодействия  $G_{\alpha\beta}$  с учетом того, что размер агрегата наночастиц может превышать длину волны излучения, определяется выражением:

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = k^3 \left( A(kr) \delta_{\alpha\beta} + B(kr) \frac{\mathbf{r}_\alpha \mathbf{r}_\beta}{r^2} \right), \quad (2.34)$$

$$A(x) = (x^{-1} + ix^{-2} - x^{-3}) \exp(ix), \quad (2.35)$$

$$B(x) = (-x^{-1} - 3ix^{-2} + 3x^{-3}) \exp(ix), \quad (2.36)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  означают декартовы компоненты вектора.

$3N$ -мерная система уравнений (2.32) представляет собой систему алгебраических уравнений относительно декартовых компонент векторов дипольных моментов. Решением этой системы является набор комплексных векторов  $\mathbf{d}_i$  ( $1 \leq i \leq N$ ), который может быть использован для расчета оптических характеристик агрегата наночастиц. Методы решения системы уравнений (2.32) описаны во многих работах, в частности, в [11, 54, 102].

Для вычисления оптических сечений экстинкции, рассеяния и поглощения  $\sigma_e$ ,  $\sigma_s$ ,  $\sigma_a$  важное значение имеет амплитуда рассеяния  $f(\mathbf{k}')$  в направлении произвольного единичного вектора  $\mathbf{k}'$  ( $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$ ):

$$f(\mathbf{k}') = k^2 \sum_{i=1}^N \left[ \mathbf{d}_i - (\mathbf{d}_i \cdot \mathbf{k}') \mathbf{k}' / k^2 \right] \exp(-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_i). \quad (2.37)$$

Для дифференциального сечения рассеяния имеет место соотношение

$$d\sigma_s / d\Omega = |f(\mathbf{k})|^2, \quad (2.38)$$

где  $d\Omega$  — элемент телесного угла в направлении рассеяния. Полное сечение при известной поляризуемости получается интегрированием (2.38):

$$\sigma_s = \int |f(\mathbf{k})|^2 d\Omega. \quad (2.39)$$

Производя интегрирование (2.39), получим выражения для сечений экстинкции и поглощения:

$$\begin{aligned} \sigma_e &= (4\pi / k) \text{Im}[f(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{E}^{(0)*}] / |\mathbf{E}^{(0)}|^2 = \\ &= (4\pi / k) \text{Im} \sum_{i=1}^N \mathbf{d}_i \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r}_i) / |\mathbf{E}^{(0)}|^2, \end{aligned} \quad (2.40)$$

$$\sigma_a = (4\pi / k) y_a \sum_{i=1}^N |\mathbf{d}_i|^2 / |\mathbf{E}^{(0)}|^2, \quad (2.41)$$

$$y_a = -\text{Im} \left( \frac{1}{\chi_0} \right) - \frac{2k^3}{3} \geq 0 \quad (2.42)$$

для которых выполняется соотношение:

$$\sigma_a = \sigma_e - \sigma_s. \quad (2.43)$$

Эффективность экстинкции определяется выражением:

$$Q_e = \frac{\sigma_e}{\sum_{i=1}^N \pi r_i^2}. \quad (2.44)$$

Аналогичные выражения существуют для  $Q_a$  и  $Q_s$ .

Формулы (2.40–2.44) и система уравнений (2.32) является основой численных расчетов спектров экстинкции агрегатов наночастиц.

В настоящей главе исследования спектров экстинкции плазмонно-резонансных коллоидных систем в процессе их кристаллизации при варировании

параметров системы выполняются с использованием реалистичных значений этих параметров, определенных из условий кристаллизации, которые предварительно рассчитываются методом броуновской динамики и сопоставляются с экспериментальными данными [92,93,100,102].

## **2.4. Результаты и их обсуждение**

С помощью представленного метода в настоящей работе получены следующие результаты [103–105]. 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.

Результаты позволяют предложить методы минимизации дефектов получаемых структур.

### ***2.4.1. Закономерности синтеза 2D коллоидного кристалла в прямом мениске***

Исследована дефектность полученных структур в зависимости от толщины адсорбционного слоя (рис. 2.8). Как видно из рисунка, дефектность формирующейся периодической структуры уменьшается с ростом толщины адсорбционного слоя. Это объясняется тем, что с увеличением толщины повышается подвижность связанных частиц внутри формирующейся структуры из-за снижения межчастичного трения. Межчастичное трение резко снижается при увеличении толщины адсорбционного слоя.

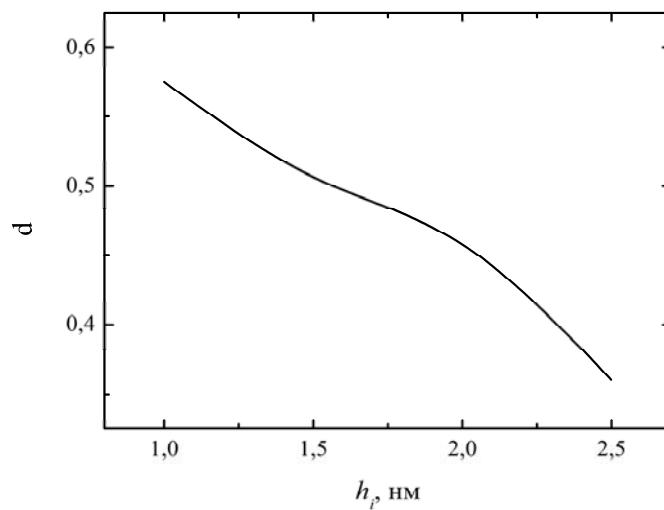


Рис. 2.8. Зависимость степени дефектности от толщины адсорбционного слоя частиц. Расчеты выполнены при следующих значениях параметров: радиус частиц  $r_i = 5$  нм, концентрация  $n = 9 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ , вязкость жидкости  $\eta = 8 \cdot 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$ , угол наклона подложки  $\varphi = 45^\circ$ , краевой угол  $\Psi = 20^\circ$ , коэффициент межчастичного трения  $\mu = 0.6$ , поверхностного натяжения соответствует воде, протяженность «зоны 1»  $s = 15$  радиусов частиц.

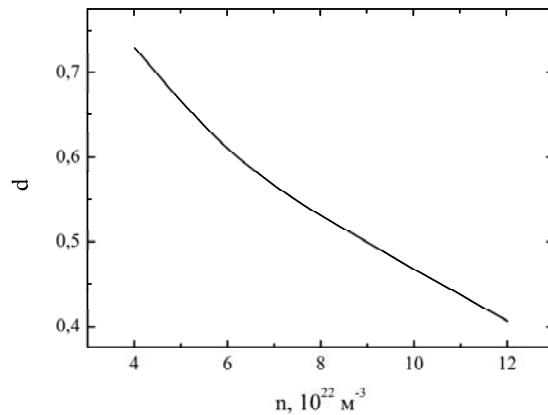


Рис. 2.9. Зависимость степени дефектности от концентрации частиц (радиус частиц  $r_i = 5$  нм, толщина адсорбционного слоя  $h_i = 2$  нм).

Исследована зависимость дефектности от концентрации частиц в объеме жидкости (рис. 2.9). Из рисунка видно, что при увеличении концентрации частиц дефектность уменьшается. Последнее объясняется тем, что большее в единице времени количество частиц подходит к области формирования периодической структуры (границе жидкость-воздух) и заполняет образующиеся пустоты.

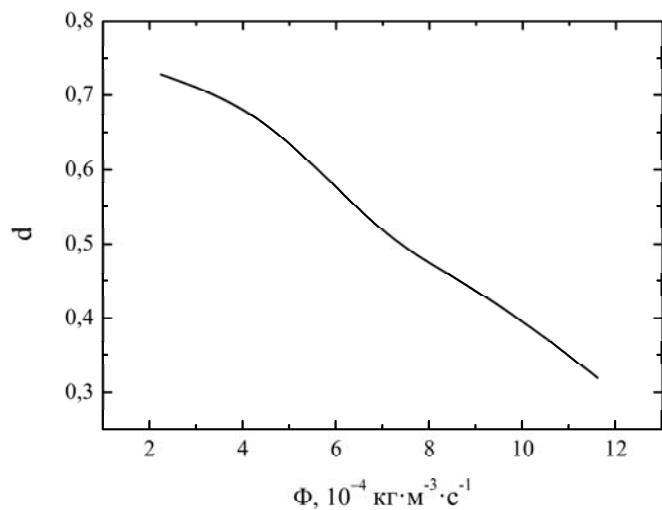


Рис. 2.10. Зависимость степени дефектности от плотности локального потока жидкости при значениях параметров  $h_i = 2 \text{ нм}$ ,  $r_i = 5 \text{ нм}$   $n = 9 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ ,  $\eta = 8 \cdot 10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$ .

Аналогичную интерпретацию находит зависимость дефектности от плотности локального потока жидкости (рис. 2.10).

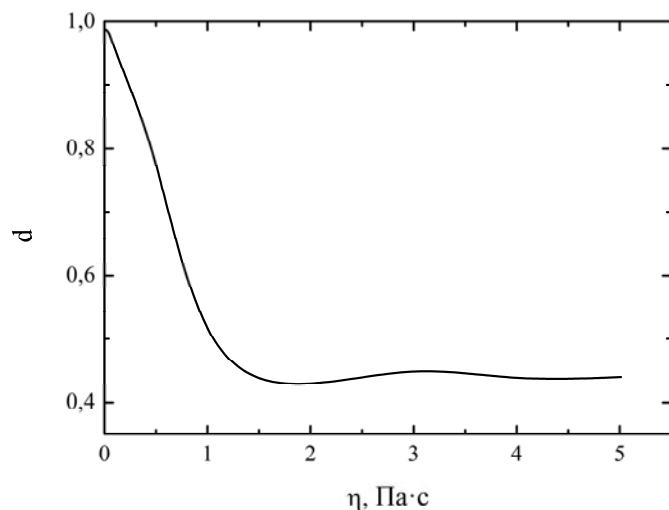


Рис. 2.11. Зависимость степени дефектности от динамической вязкости жидкости.

Исследована зависимость дефектности от динамической вязкости жидкости (рис. 2.11). В исследованном диапазоне значений вязкости — от 0,1 вязкости воды при комнатной температуре ( $10^{-4} \text{ Па}\cdot\text{с}$ ) до пятикратного превосходства данного значения зависимость носит сильно нелинейный характер в диапазоне малых значений с выходом на стационарное значение степени дефектности. Возрастание дефектности при малых значениях вязкости объясняется снижением действия

случайной гидродинамической силы, способствующей дрейфу частиц и заполнению ими области пустот в обычных условиях формирования кристалла.

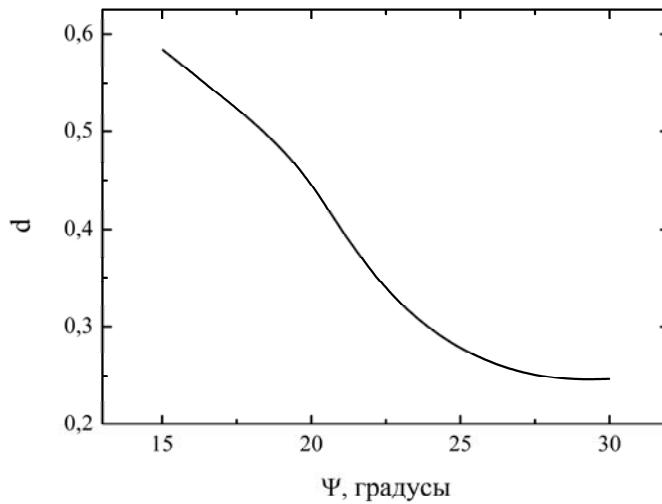


Рис. 2.12. Зависимость степени дефектности от краевого угла «жидкость — твердая поверхность».

Зависимость дефектности от краевого угла представлена на рис. 2.12. При этом связь краевого угла ( $\Psi$ ) с углом  $\psi_c$  из выражения (2.26) задается соотношением

$$\psi_c = \frac{\pi}{2} - \Psi - \arcsin\left(\frac{H_L}{r_i}\right). \quad (2.45)$$

Последний член этого соотношения означает, что угол  $\psi_c$  зависит от уровня погруженности частицы в жидкость. Таким образом, рис. 2.12 показывает увеличение степени дефектности с уменьшением краевого угла.

Отметим, что величина краевого угла одновременно влияет на целую совокупность факторов: величину локального потока жидкости, возрастающего с ростом  $\psi$  из-за увеличения искривленности мениска; на распределении вектора скорости жидкости на разном расстоянии от подложки, что приводит к изменению условий осаждения частиц на подложку, а также на величину капиллярной силы, которая, в соответствии с выражением (2.26), увеличивается с уменьшением краевого угла. Из рис. 2.12 следует, что первый из перечисленных факторов в этом процессе является доминирующим.

Исследована зависимость дефектности угла наклона подложки (рис. 2.13) при разных значениях концентрации частиц дисперсной фазы (от  $10^{22}$  до  $9 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ ). Данная зависимость 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, в соответствии с выражением (2.17). При этом уменьшение концентрации частиц приводит к увеличению количества вакансий.

Увеличение дефектности при больших углах наклона связано с избыточным притоком частиц, что создает слишком высокую концентрацию частиц в области формирования ПКС. Это сопровождается сильной деформацией адсорбционных слоев наночастиц и приводит к появлению дефектов типа междуузлий 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.

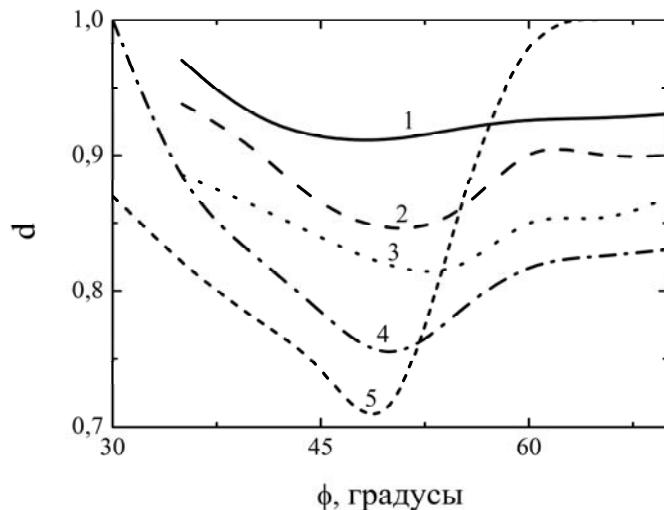


Рис. 2.13. Зависимость степени дефектности от угла наклона подложки при различных значениях концентрации частиц:  $n = 1 \cdot 10^{22}$  (1),  $1,5 \cdot 10^{22}$  (2),  $2 \cdot 10^{22}$  (3),  $2,5 \cdot 10^{22}$  (4),  $9 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$  (5).

Немонотонный характер кривой  $d(\phi)$  сохраняется и при других концентрациях частиц (кривые 2–5). 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-структуре.

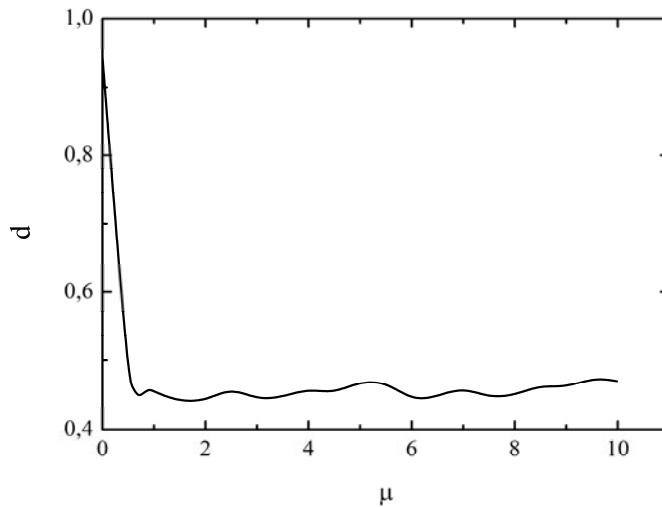


Рис. 2.14. Зависимость степени дефектности от коэффициента межчастичного трения при  $h_t = 2$  нм,  $r_i = 5$  нм,  $n = 9 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ ,  $\eta = 8 \cdot 10^{-4}$  Па·с.

На рис. 2.14 представлена зависимость степени дефектности ПКС от коэффициента межчастичного трения. Уменьшение коэффициента межчастичного трения (он же описывает трение между частицами и подложкой) сопровождается возрастанием дефектности. Данная особенность объясняется тем, что горизонтальная составляющая капиллярной силы приводит к смещению частиц. Смещение частиц прекращается при достижении определенного числа частиц в смещающемся фрагменте. Это приводит к повышению суммарной силы трения и прекращению движения фрагмента, что сопровождается разрывом в структуре и формированию упорядоченной структуры лишь в пределах малого фрагмента. В тех же условиях происходит формирование следующего нового фрагмента. Таким образом, формируется квазипериодическая коллоидная структура, насыщенная разрывами (дислокациями).

При высоких значениях коэффициента трения частицы фиксируются на поверхности в точке начального контакта. Их окружение другими частицами оказы-

вается сбалансированным и определяется минимумом потенциальной энергии межчастичного взаимодействия. В этом случае дислокации минимизируются.

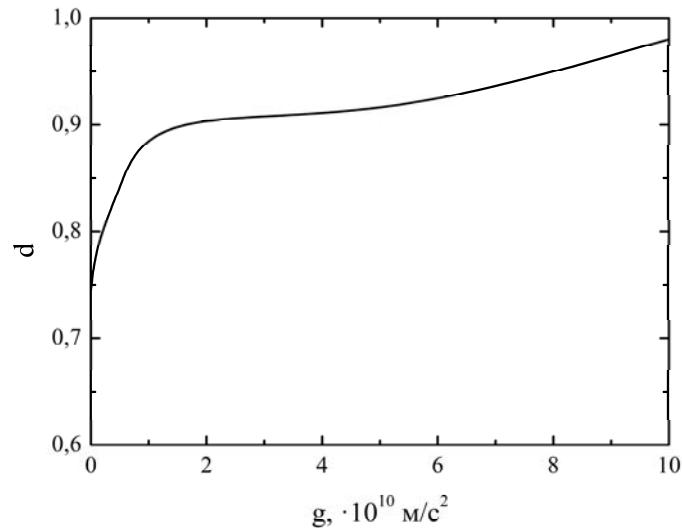


Рис. 2.15. Зависимость степени дефектности от величины ускорения свободного падения, имитирующего искусственную гравитацию (начальное значение соответствует отсутствию гравитации). Значения основных параметров  $h_i = 2 \text{ нм}$ ,  $r_i = 5 \text{ нм}$ ,  $n = 5 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ ,  $\Phi = 2 \cdot 10^4 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ ,  $\eta = 8 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ,  $\varphi = 45^\circ$ ,  $\Psi = 20^\circ$ ,  $\mu = 0.6$ ,  $s = 15$ .

На рис. 2.15 представлена зависимость степени дефектности формирующейся структуры от величины ускорения свободного падения (при имитации условий центрифуги — от величины центробежного ускорения). Представленная зависимость означает, что увеличение скорости осаждения частиц на подложку под действием силы тяжести приводит к некоторому увеличению дефектности.

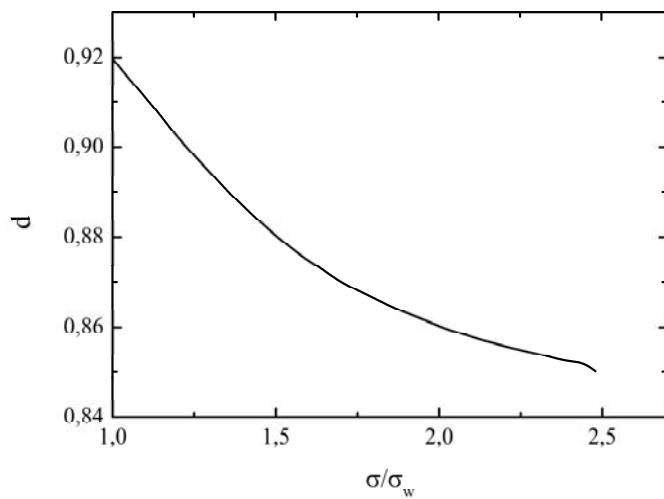


Рис. 2.16. Зависимость дефектности от относительного поверхностного натяжения  $\sigma / \sigma_w$ , где  $\sigma_w$  — поверхностное натяжение воды. Расчет выполнен при значениях основных параметров  $h_i = 2$  нм,  $r_i = 5$  нм,  $\Phi = 2 \cdot 10^4$  кг·м $^{-3} \cdot$ с $^{-1}$ ,  $\eta = 8 \cdot 10^{-4}$  Па·с,  $\Psi = 20^\circ$ ,  $\mu = 0.6$ .

Рис. 2.16 показывает изменение дефектности структуры с ростом относительного коэффициента поверхностного натяжения. Его изменение приводит к соответствующему изменению величины капиллярной силы. В исследованном диапазоне значений капиллярная сила вначале способствует некоторому упорядочению структуры, затем зависимость быстро выходит на насыщение. Сравнение с рис. 2.12 показывает, что доминирующей роли в структурообразовании капиллярная сила не играет.

На рис. 2.17 показана зависимость дефектности от протяженности «зоны 1». В исследованном диапазоне эта зона охватывает от 2 до 15 частично погруженных в жидкость частиц, что может зависеть от степени лиофильности материала частиц. Как видно из представленной зависимости, заметного влияния размера этой зоны на дефектность формирующейся структуры не наблюдается.

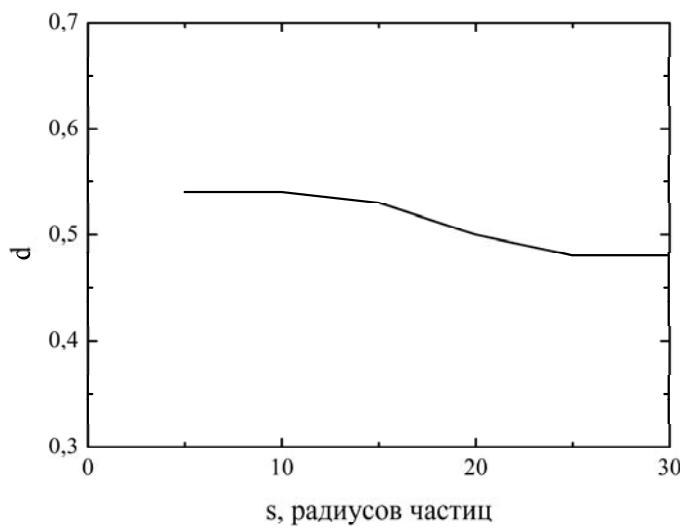


Рис. 2.17. Зависимость дефектности от протяженности зоны неполного погружения частиц в жидкость вблизи границы жидкость–воздух («зоны 1»). Расчеты выполнены при значениях параметров:  $h_i = 2$  нм,  $r_i = 5$  нм,  $n = 5 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ ,  $\varphi = 45^\circ$ ,  $\Psi = 20^\circ$ ,  $\mu = 0.6$ ,  $k = 2.5$

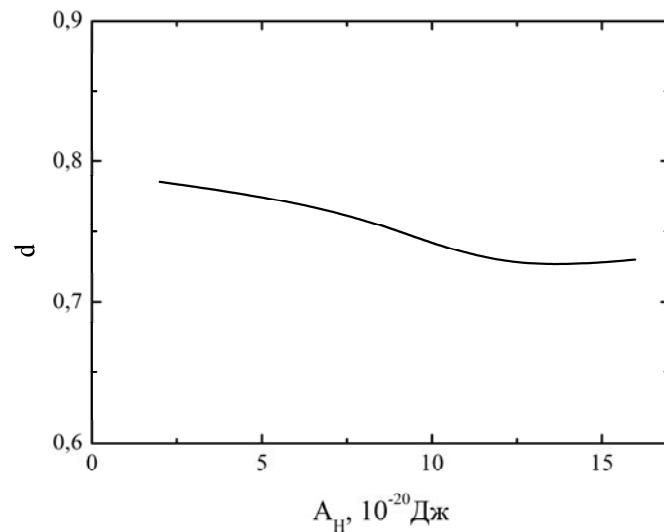


Рис. 2.18. Зависимость степени дефектности периодической структуры, формирующейся на подложке, от величины константы Гамакера для ван-дер-ваальсова взаимодействия «частица-подложка».

На рис. 2.18 показана зависимость дефектности от величины константы Гамакера, определяющей энергию ван-дер-ваальсова взаимодействия частицы с подложкой, для пары серебро — кварцевая подложка. В разделе 2.2 показано, что значения констант для системы «металл-металл» и «металл-кварц» отличаются приблизительно в 7 раз. В исследованном диапазоне значений, с одной стороны ограниченном наибольшим значением (для системы «серебро-серебро в воде») и с другой — наименьшим («серебро-кварц в воде»), полученных из оценок с помо-

щью выражения (2.8), дефектность отличается лишь на 0.05 с некоторой тенденцией к возрастанию с уменьшением значения  $A_H$ .

#### **2.4.2. Закономерности синтеза 2D коллоидного кристалла в обратном мениске**

На рис. 2.19 представлены этапы формирования методом подвижного мениска упорядоченной структуры на поверхности подложки. Из рисунка видно, что в начале подложки из-за малой концентрации частиц в области мениска на подложке формируются лишь отдельные группы частиц (рис 2.19 область 1). В дальнейшем, благодаря конвективному потоку, концентрация частиц в области мениска увеличивается, что и приводит к формированию на подложке двумерной квазиупорядоченной структуры (рис 2.19 область 2). Дальнейшее увеличение концентрации частиц к формированию двух и более слоёв частиц (рис 2.19 область 3).

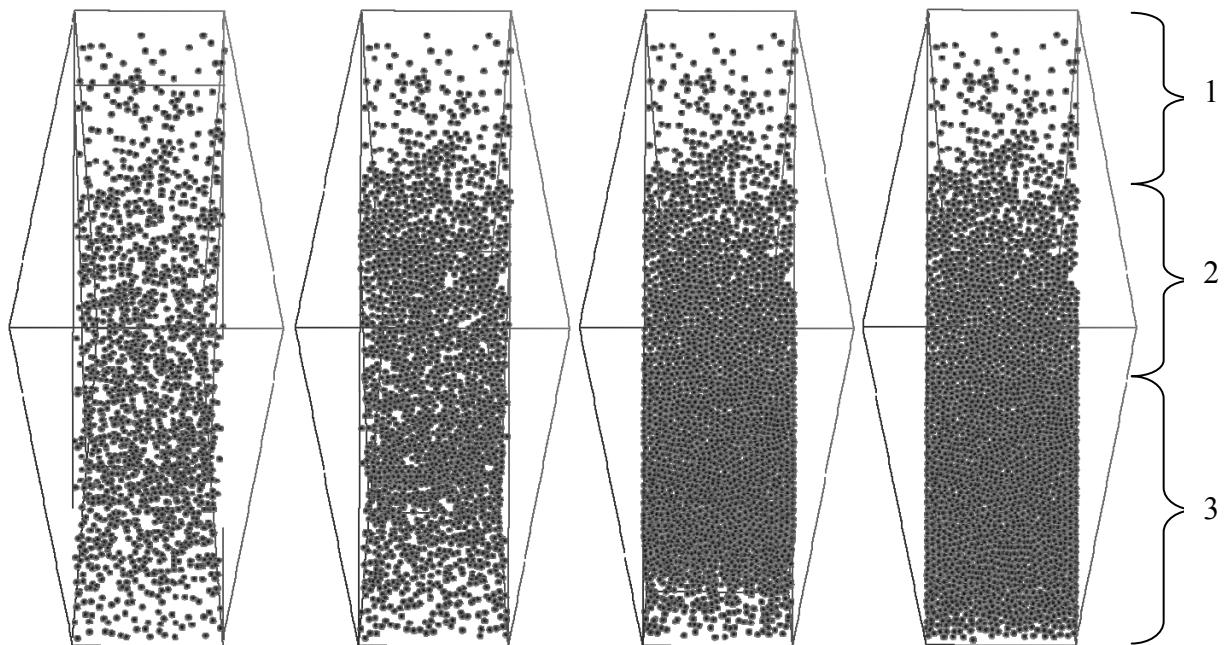


Рис. 2.19. Процесс формирования коллоидного кристалла методом обратного мениска.

Исследована зависимость дефектности угла наклона подложки (рис. 2.20) при разных значениях концентрации частиц дисперсной фазы и интенсивности локального конвективного потока. Данная зависимость носит сильно немонотон-

ный характер, что позволяет определить оптимальное значение угла наклона подложки.

Увеличение дефектности при углах наклона 40–45 градусов 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.

Уменьшение дефектности при малых углах наклона связано с формированием упорядоченной структуры на поверхности мениска ещё до осаждения на подложку. При этом действие капиллярных сил и отсутствие сил трения частиц с подложкой приводят к формированию кластеров, что уменьшает степень дефектности ПКС.

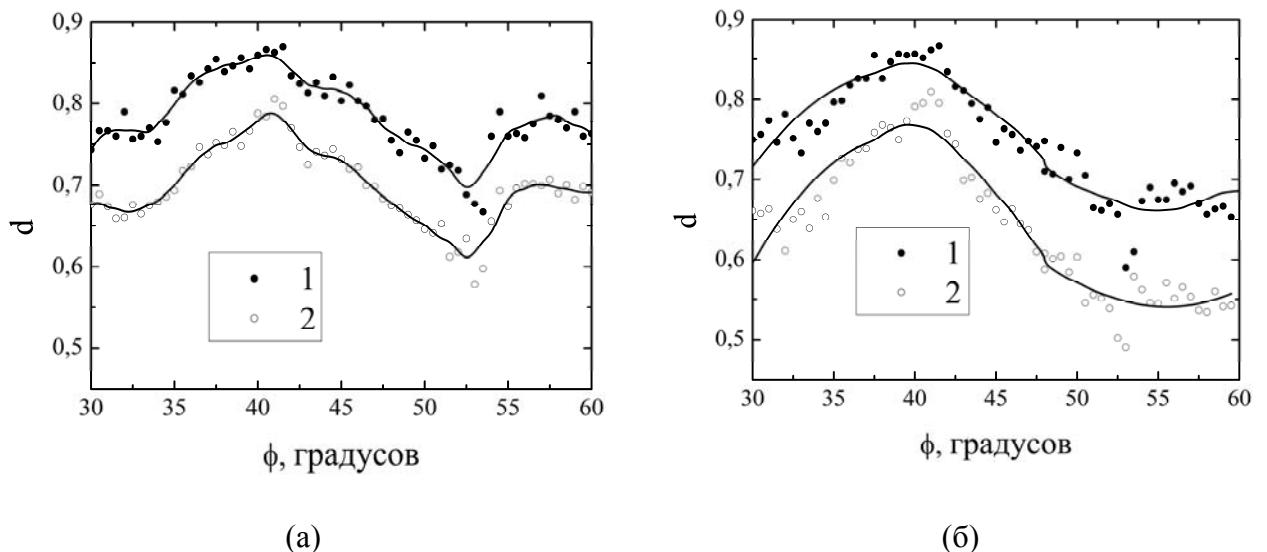


Рис. 2.20. Зависимость степени дефектности от угла наклона подложки при различных значениях плотности локального потока жидкости  $\Phi = 2 \cdot 10^{-4} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$  (а) и  $8 \cdot 10^{-4} \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$  (б). Расчеты выполнены при следующих значениях параметров: радиус частиц  $r_i = 5 \text{ нм}$ , концентрация  $n = 3 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$  (1) и  $6 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$  (2), вязкость жидкости  $\eta = 8 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$ , краевой угол  $\Psi = 20^\circ$ , коэффициент трения  $\mu = 0.6$ , относительный коэффициент поверхностного натяжения  $\sigma / \sigma_w = 1$ , протяженность «зоны 1»  $s = 15$  радиусов частиц.

Увеличение дефектности при больших углах наклона связано с избыточным притоком частиц, что создает слишком высокую концентрацию частиц в области формирования ПКС. Это сопровождается сильной деформацией адсорбционных

слоев наночастиц и приводит к появлению дефектов типа междоузлий в формирующейся структуре, а также появлению частиц во втором слое.

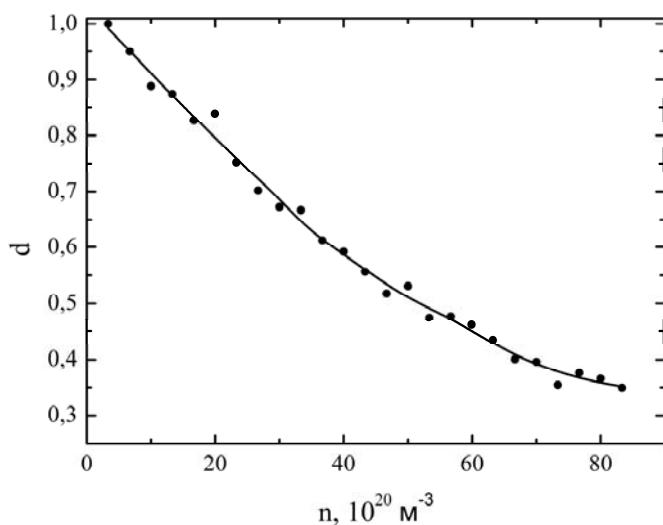


Рис. 2.21. Зависимость степени дефектности от концентрации частиц

Исследована зависимость дефектности от концентрации частиц в объеме жидкости (рис. 2.21). Из рисунка видно, что при увеличении концентрации частиц дефектность уменьшается. Это объясняется тем, что большее в единицу времени количество частиц подходит к области формирования периодической структуры и заполняет образующиеся пустоты.

#### **2.4.3. Оптические характеристики плазмонно-резонансных 2D коллоидных кристаллов**

На рис. 2.22 представлены этапы эволюции спектра экстинкции и конечный вид структур ансамбля 300 Ag наночастиц радиусом 5 нм с полимерным адсорбционным слоем [106,107].

Следует отметить, что введение адсорбционного слоя (полимерной оболочки) у наночастиц в применённом методе расчета спектров экстинкции не означает использование многослойной модели частицы «ядро плюс оболочка» с различными диэлектрическими проницаемостями слоев и межчастичной среды. В нашем случае адсорбционный слой играет важную роль лишь при расчёте синтеза кристаллов методом броуновской динамики. Его введением обеспечивается условие баланса ван-дер-ваальсова притяжения и упругого отталкивания контактирующих

частиц при деформации их адсорбционных слоев. При расчете же спектров экстинкции используется простая модель частицы, находящейся в однородной среде с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_h$ . При этом диэлектрическая проницаемость межчастичной среды и адсорбционного слоя идентичны и представляют собой единую сплошную среду. В расчетах использованы значения  $\varepsilon_h = 1.78$  (для воды), считавшимися постоянными в пределах рассчитываемого спектрального диапазона.

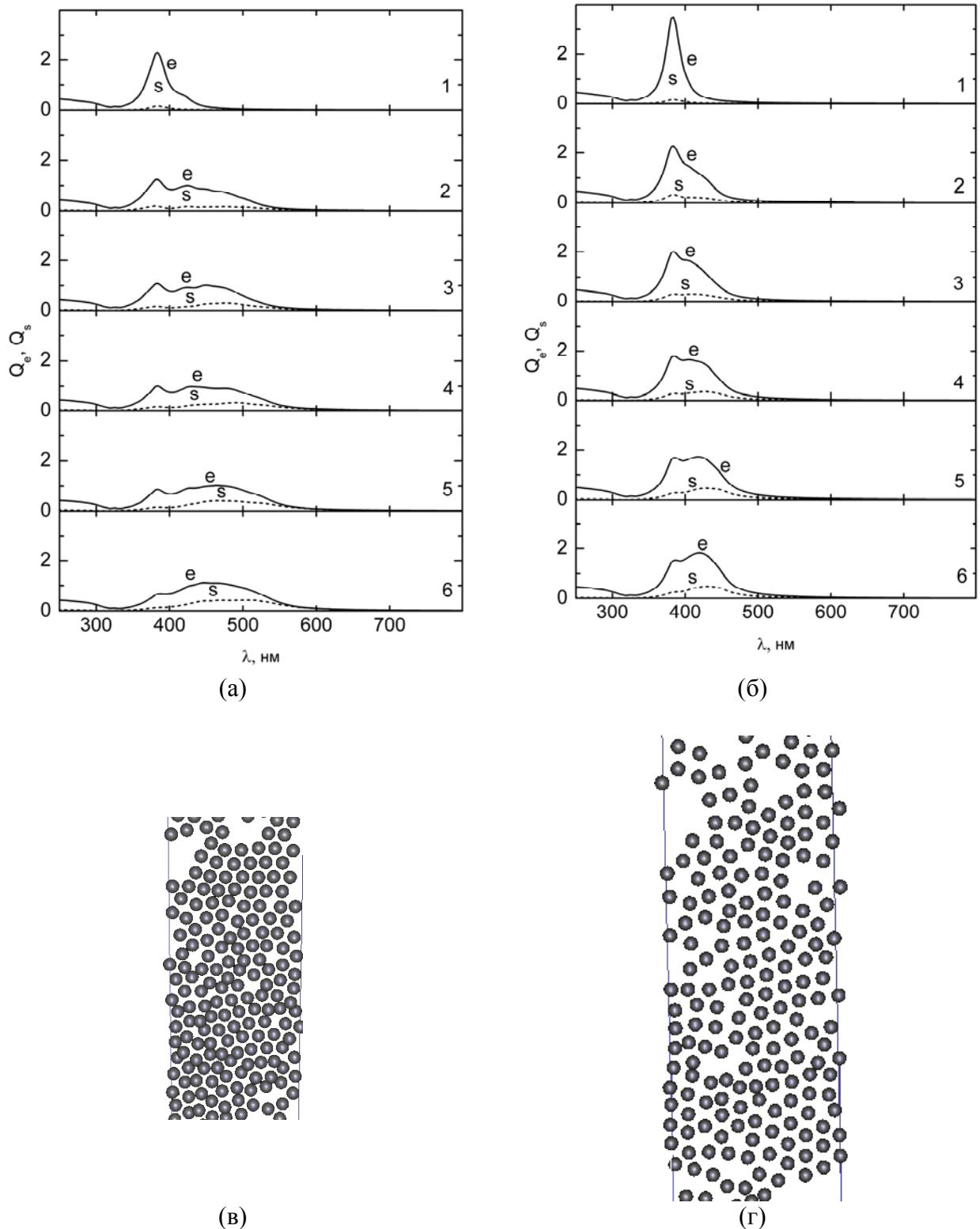


Рис. 2.22. Эволюция спектров экстинкции (e) и рассеяния (s) на разных этапах (1–6) формирования периодической структуры из  $N = 256$ – $282$  частиц серебра на подложке; радиус частиц  $5$  нм, толщина адсорбционного слоя  $h_i = 1$  нм (а) и  $2$  нм (б). (в) и (г) — вид структур на подложке, которые соответствуют спектрам на этапе (б). Диэлектрическая проницаемость окружающей среды и адсорбционных слоев  $\epsilon_h = 1.78$ , коэффициент пересечения частиц  $\xi = 1.33$ .

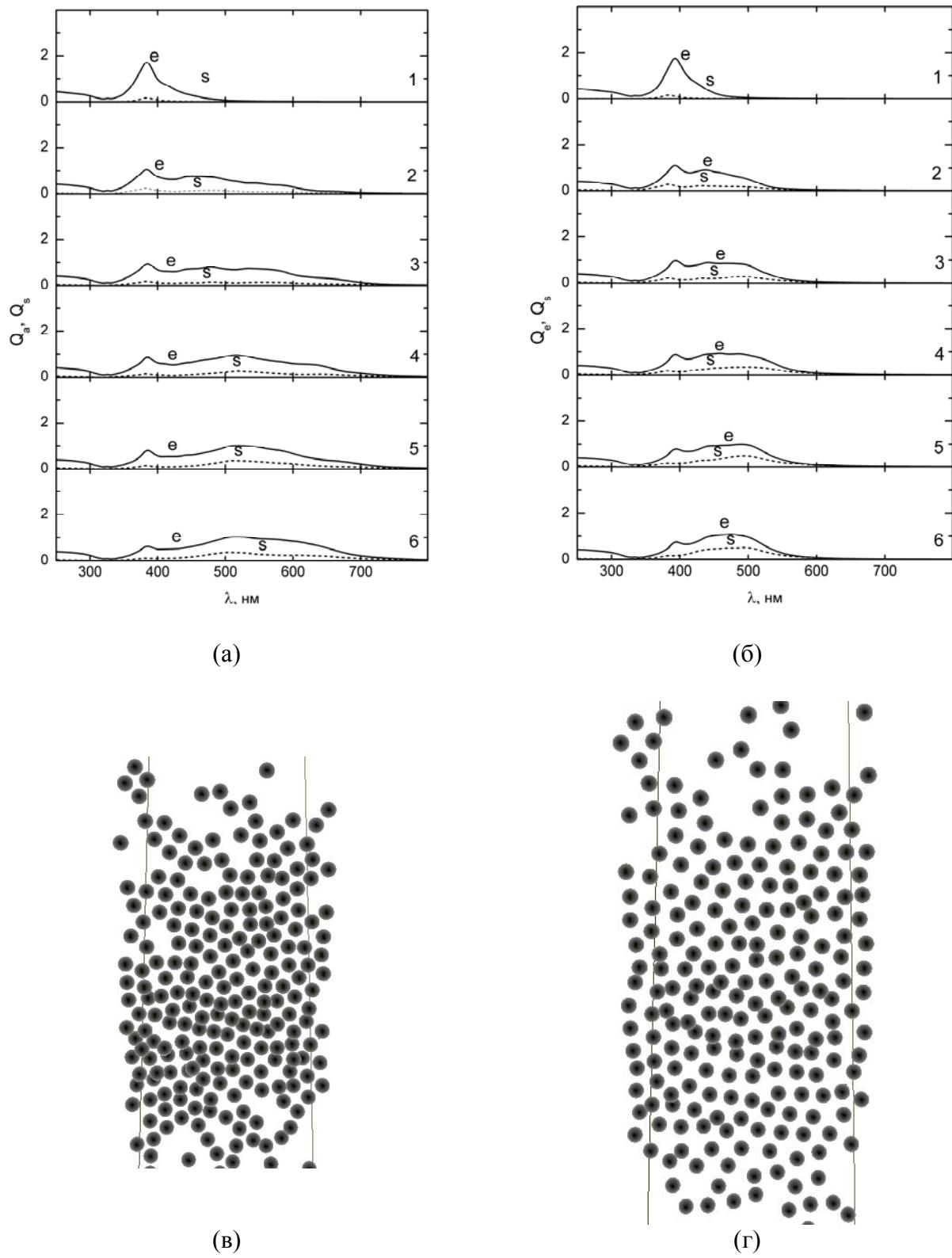


Рис. 2.23. То же самое, что и на рис. 2.22 для радиуса частиц 10 нм.

Как видно из рис. 2.22, характерной особенностью спектра экстинкции для направления поляризации, лежащего в плоскости кристалла, является наличие максимума, который постепенно смещается в длинноволновый диапазон по мере

увеличения числа частиц, входящих в упорядоченную структуру. Ширина этого максимума возрастает с увеличением количества частиц в формирующихся субагрегатах.

На рис. 2.23. в сопоставимых единицах для сравнения представлены спектры экстинкции и рассеяния 2D-коллоидных кристаллов, состоящих из частиц серебра радиусом 10 нм.

Экспериментальная реализация схемы исследования спектров экстинкции 2D-кристаллов на подложке в видимом диапазоне может быть выполнена, например, с использованием спектрометра высокого разрешения HR4000 (Ocean Optics) с входным каналом на основе гибкого оптического волновода. При размещении оптического входа этого волновода вблизи небольшого участка подложки с формирующейся на ней структурой из частиц можно регистрировать в отраженном свете излучение от подложки. В видимом диапазоне в качестве источника излучения можно использовать лампу накаливания с известным спектром. При отражении это излучение селективно поглощается частицами, которые находятся на внешней поверхности подложки, что позволит получить разностный спектр, соответствующий 2D кристаллу.

В другой схеме измерения (в проходящем свете) излучение от источника может направляться в оптический вход волновода с противоположной стороны от подложки (перпендикулярно ей). Это достигается путем размещения за ней плоского зеркала в объеме гидрозоля, которое отражает излучение источника, расположенного над поверхностью гидрозоля. При этом вклад в спектр экстинкции изолированных частиц гидрозоля, находящихся в части оптического тракта до подложки (в объеме золя), может быть зарегистрирован до формирования кристаллической структуры на подложке, что позволяет вычесть его из интегрального спектра экстинкции и получить разностный спектр.

## 2.5. Эксперимент

На рис. 2.24 представлены изображения структуры частиц серебра, появляющиеся на поверхности подложки в условиях применения метода обратного мениска.

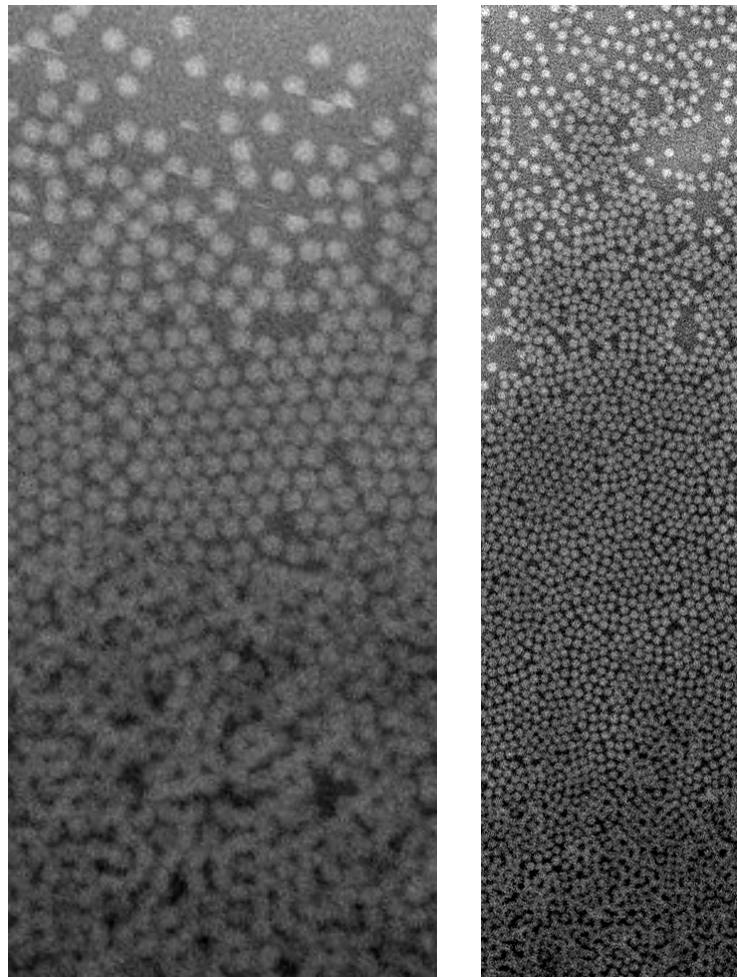


Рис. 2.24. Электронно-микроскопические изображения границы зоны начала формирования слоя их субмикронных частиц ПММА на плоской подложке методом обратного мениска. Размер частиц около 250 нм (слева межчастичное трение выше).

Из этого рисунка можно видеть, что основные морфологические свойства, предсказанные моделью, реализуются в эксперименте. В этих структурах можно наблюдать три области: область отдельных групп частиц, область однослойной структуры и область многослойной структуры (см. раздел 2.4.2). Однослойная область представляет собой поликристаллическую структуру с характерными дефектами типа вакансионных полостей и дислокаций.

На рис. 2.25 показано изображение синтезированной структуры (исходный размер 1x2 см), на микромасштабе которого видно появление трещин, образующихся в процессе испарения межчастичной жидкости, с образованием отдельных монокристаллических фрагментов. Причины появления трещин связаны как с проявлением капиллярных сил на границе испарения, так и с некоторым уменьшением размера частиц при испарении жидкости.

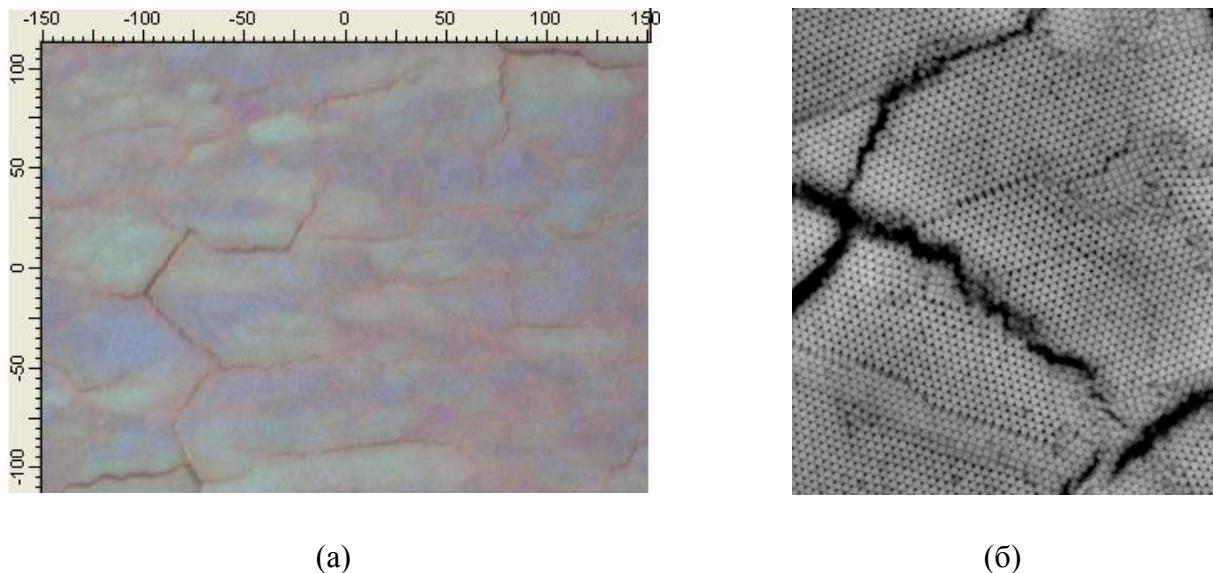


Рис. 2.25. (а) — микроскопическое изображение в оптическом микроскопе пленки из наночастиц полиметилметакрилата, полученной методом подвижного мениска (цена деления 1 мкм) (увеличение  $1000^x$ ), (б) — изображение этой же пленки в сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM3000 (увеличение  $2500^x$ ).

Полученный образец был исследован с помощью спектрофотометра Schimadzu UV3600. Был получен спектр пропускания подложки, с нанесенным на нее слоем из наночастиц полиметилметакрилата, в зависимости от угла поворота образца. Кроме того, изменение цвета можно заметить визуально при наблюдении образца в проходящем свете под разными углами. Полученные данные представлены на рис. 2.26.

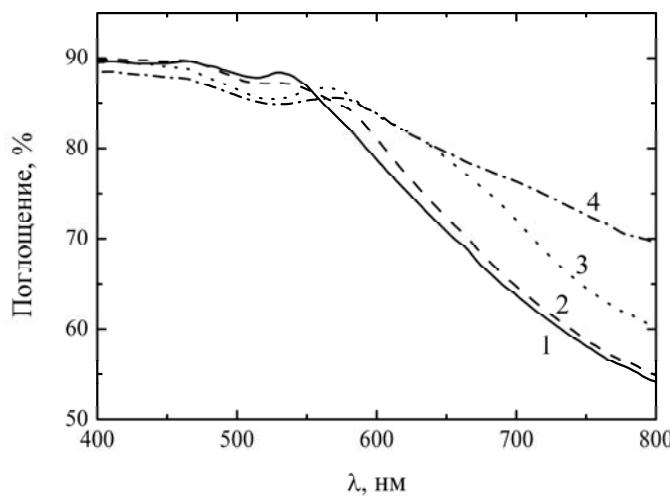


Рис. 2.26. Спектры пропускания образца, полученного методом обратного подвижного мениска, в зависимости от угла поворота ( $\varphi$ ) относительно плоскости подложки: 1 —  $0^\circ$ , 2 —  $10^\circ$ , 3 —  $30^\circ$ , 4 —  $50^\circ$ .

На рис. 2.27 представлен спектр отражения данного образца, полученный с помощью спектрометра Vertex-80, на котором наблюдается дифракция света в первом порядке.

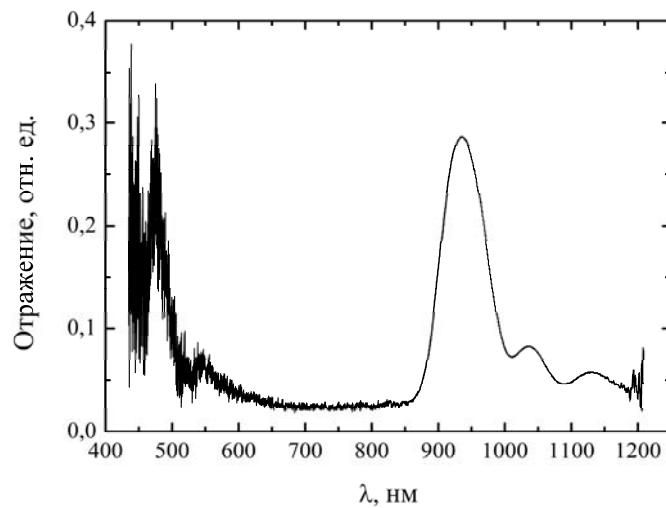


Рис. 2.27. Спектр отражения образца, полученного методом подвижного мениска.

Изменения цвета проходящего и отраженного излучения при различных углах падения на кристалл обусловлено изменениями условий брэгговской дифракции на слоях периодической структуры коллоидного кристалла при определенных углах падения ( $\varphi$ ) и длинах волн ( $4R \cdot n \cdot \cos\varphi = q\lambda$ ,  $R$  — радиус частиц,  $n$  — эффективный показатель преломления кристалла,  $q$  — целое число). Падающая

волна последовательно отражается от каждого слоя периодической структуры, при этом все отражённые лучи когерентны, что позволяет им конструктивно интерферировать в определенном направлении.

Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что была синтезирована упорядоченная структура, которая обладает избирательным отражением и пропусканием света.

## **2.6. Заключение к главе 2**

1. Метод броуновской динамики позволяет имитировать реальные условия 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.

2. Показано, что доминирующий вклад в формирование периодической структуры в условиях применения метода подвижного мениска вносит конвективный эффект, связанный с поступлением частиц в верхнюю зону мениска.

3. Полученные зависимости степени дефектности синтезируемой структуры от различных параметров системы позволяют обнаружить диапазоны оптимальных значений некоторых параметров и оптимизировать процесс синтеза коллоидных кристаллов, что может быть использовано для получения структур с минимальной дефектностью.

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

5. Полученные результаты показывают, что процесс формирования этих кристаллов может контролироваться оптическими методами.

## Глава 3.

# Влияние фактора полидисперсности наночастиц на спектры экстинкции их агрегатов

До настоящего времени расчеты спектров экстинкции дисперсных систем, основанные на методах связанных диполей, мультиполей, теории Ми и др., в подавляющем числе работ выполнялись для монодисперсных систем, хотя реальные системы в большинстве своём полидисперсны. Попытки учёта степени полидисперсности были предприняты в работах [9,10], однако исследования проводились в рамках метода связанных диполей. Целью настоящей главы является выяснение влияния данного фактора на спектр плазмонного поглощения агрегатов при помощи более точного метода связанных мультиполей и сравнение полученных результатов с результатами метода связанных диполей.

В данной главе представлена аналитическая модель оптического поглощения агрегатами полидисперсных плазмонно-резонансных наночастиц, которая применена к расчетам спектров экстинкции внерешеточных континуальных агрегатов полидисперсных сферических Ag наночастиц с учётом межчастичных зазоров. В расчётах были учтены мультипольные моменты с порядком  $L = 40\text{--}70$  для неупорядоченных агрегатов с числом частиц до  $N = 50$ . Для выявления общих закономерностей в зависимости этих спектров от степени полидисперсности частиц расчеты были выполнены для различных функций распределения частиц по размерам и при нескольких значениях межчастичного зазора.

### **3.1. Модель**

#### *3.1.1. Метод связанных мультиполей*

В данной главе использована модель оптического поглощения агрегатами сферических полидисперсных наночастиц, позволяющая учитывать возбуждение мультипольных моментов произвольного порядка (естественно, насколько позволяют вычислительные ресурсы) [73,74].

В данной модели рассматривается воздействие плоской электромагнитной волны на агрегат из сферических наночастиц. В квазистатическом пределе электромагнитная волна описывается уравнением Лапласа:

$$\nabla^2 \varepsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0. \quad (3.1)$$

Здесь  $\mathbf{E}$  — напряженность электрического поля. Зависимость диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  от координат может быть представлена следующим выражением:

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \begin{cases} \varepsilon, & \text{при } \mathbf{r} \in V \\ 1, & \text{при } \mathbf{r} \notin V \end{cases} \quad (3.2)$$

где  $V$  — объем пространства, занимаемый частицами. Вектор поляризации  $\mathbf{P} = \chi \mathbf{E}$  удовлетворяет выражению:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \chi \left[ \mathbf{E}_0 + \int_{V'} \hat{G}_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{P}(\mathbf{r}') d^3 r' \right], \quad (3.3)$$

где

$$\chi = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}, \quad (3.4)$$

$\mathbf{E}_0$  — амплитуда электрического поля электромагнитной волны,  $\hat{G}_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  — регулярная часть функции Грина уравнения Максвелла. Полная функция Грина задается следующим выражением:

$$\hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \hat{G}_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - \frac{4\pi}{3} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (3.5)$$

Компоненты функции Грина в квазистатическом пределе:

$$G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{\partial^2}{\partial r_\alpha \partial r'_\beta} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.6)$$

Представим функцию  $\mathbf{P}(\mathbf{r})$  как элемент гильбертова пространства  $\mathcal{H}$ . Скалярное произведение определим как  $\langle P | P' \rangle = \int_V \mathbf{P}^*(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{P}'(\mathbf{r}) d^3 r$ . Оператор

$\int_V d^3\mathbf{r}' \hat{G}_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  представим в виде оператора  $W: \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$ . Тогда выражение (3.3) перепишем в операторной форме

$$|P\rangle = \chi [ |E_0\rangle + W |P\rangle ]. \quad (3.7)$$

Уравнение (3.7) можно переписать через резольвенту  $R(Z; W) \equiv (Z - W)^{-1}$ :

$$|P\rangle = (Z - W)^{-1} |E_0\rangle = R(Z; W) |E_0\rangle, \quad (3.8)$$

где  $Z = \frac{\mathfrak{I}}{\chi}$ ,  $\mathfrak{I}$  — единичный оператор. Сечение экстинкции можно переписать че-

рез матричные элементы резольвенты

$$\sigma_e = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} \text{Im} \int_V \mathbf{E}_0^* \cdot \mathbf{P}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} \text{Im} \langle E_0 | P \rangle = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} \text{Im} \langle E_0 | R(z; W) | E_0 \rangle \quad (3.9)$$

Поскольку операторы  $R, W$  эрмитовы и имеют одни и те же собственные вектора, то выражение (3.9) можно представить в виде:

$$\sigma_e = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} \text{Im} \sum_n \frac{\langle E_0 | n \rangle \langle n | E_0 \rangle}{z - w_n}, \quad (3.10)$$

где  $w_n$  и  $|n\rangle$  — собственные значения и собственные вектора оператора  $W$ :  $W |n\rangle = w_n |n\rangle$ .

Диэлектрическую проницаемость найдем аналогично выражениям (2.30) и (2.31)

$$\epsilon = \epsilon_{\text{tab}} + \omega_p^2 / [\omega(\omega + i\gamma_{\text{bulk}})] - \omega_p^2 / [\omega(\omega + i\gamma(r))], \quad (3.11)$$

$$\gamma(r) = \gamma_{\text{bulk}} + A \frac{V_F}{r}. \quad (3.12)$$

Следует отметить, что в отличие от метода связанных диполей, метод связанных мультиполей требует равенства диэлектрической проницаемости всех частиц агрегата.

Далее рассмотрим систему из  $N$  сферических частиц с центром в точке  $\mathbf{r}_i$  и радиусом  $r_i$ . Для расчетов сечения экстинкции найдем матричное представление оператора  $W$ . Рассмотрим следующие скалярные функции:

$$\psi_{lm}^{(1)}(\mathbf{r}) = \begin{cases} (r / r_i)^l Y_{lm}(\mathbf{r}), & r \leq r_i \\ 0, & r > r_i \end{cases}, \quad (3.13)$$

$$\psi_{lm}^{(2)}(\mathbf{r}) = \begin{cases} (r_i / r)^{l+1} Y_{lm}(\mathbf{r}), & r \geq r_i \\ 0, & r < r_i \end{cases}. \quad (3.14)$$

Здесь  $Y_{lm}(\mathbf{r})$  — сферические функции, определенные в полярной системе координат.

Введем базис в пространстве  $\mathcal{H}$

$$\mathbf{X}_{ilm}^{(1)}(\mathbf{r}) = (lr_i)^{-1/2} \nabla \psi_{lm}^{(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (3.15)$$

$$\mathbf{X}_{ilm}^{(2)}(\mathbf{r}) = [(l+1)r_i]^{-1/2} \nabla \psi_{lm}^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (3.16)$$

Выбранный базис является ортонормированным:

$$\int_V \mathbf{X}_{ilm}^{(1)*}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{X}_{jqn}^{(1)}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta_{ij} \delta_{lq} \delta_{mn}. \quad (3.17)$$

Кроме того, справедливы следующие выражения:

$$\int_{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i| \leq a} \hat{G}_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{X}_{ilm}^{(1)}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' = -\frac{4\pi(l-1)}{3(2l+1)} \mathbf{X}_{ilm}^{(1)}(\mathbf{r}), \text{ при } |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i| < r_i, \quad (3.18)$$

$$\int_{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i| \leq a} \hat{G}_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{X}_{ilm}^{(1)}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' = -\frac{4\pi\sqrt{l(l+1)}}{2l+1} \mathbf{X}_{ilm}^{(2)}(\mathbf{r}), \text{ при } |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i| > r_i. \quad (3.19)$$

Объединив эти формулы, получим обобщенное выражение:

$$\begin{aligned} \int_{V'} \hat{G}_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{X}_{ilm}^{(1)}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' = & -\frac{4\pi(l-1)}{3(2l+1)} \mathbf{X}_{ilm}^{(1)}(\mathbf{r}) H(r_i - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|) - \\ & -\frac{4\pi\sqrt{l(l+1)}}{2l+1} \mathbf{X}_{ilm}^{(2)}(\mathbf{r}) H(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i| - r_i) \end{aligned}, \quad (3.20)$$

где  $H(x)$  — функция Хевисайда.

Обозначим  $\mathbf{X}_{ilm}^{(1)}(\mathbf{r})$  как абстрактный вектор  $|ilm\rangle$  пространства  $\mathcal{H}$ . Рассмотрим матричный элемент оператора  $W$ :

$$\begin{aligned}\langle ilm | W | jqn \rangle &= \int_V \mathbf{X}_{ilm}^{(1)*}(\mathbf{r}) \int_{V'} \hat{G}_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{X}_{jqn}^{(1)}(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} = \\ &= -\frac{4\pi(q-1)}{3(2q+1)} \int_V \mathbf{X}_{ilm}^{(1)*}(\mathbf{r}) \mathbf{X}_{jqn}^{(1)}(\mathbf{r}) H(r_i - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|) d^3\mathbf{r} - \dots \\ &\quad - \frac{4\pi\sqrt{l(l+1)}}{2l+1} \int_V \mathbf{X}_{ilm}^{(1)*}(\mathbf{r}) \mathbf{X}_{jqn}^{(2)}(\mathbf{r}) H(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j| - r_j) d^3\mathbf{r}\end{aligned}\quad (3.21)$$

Поскольку, исходя из выражений (3.13) и (3.14) при  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j| > r_j$  функция  $\mathbf{X}_{jqn}^{(1)}(\mathbf{r}) \equiv 0$ , то функцию Хэвисайда в этом интеграле можно опустить:

$$\int_V \mathbf{X}_{ilm}^{(1)*}(\mathbf{r}) \mathbf{X}_{jqn}^{(1)}(\mathbf{r}) H(r_j - |\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|) d^3\mathbf{r} = \int_V \mathbf{X}_{ilm}^{(1)*}(\mathbf{r}) \mathbf{X}_{jqn}^{(1)}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta_{ij} \delta_{lq} \delta_{mn}. \quad (3.22)$$

Аналогично и во втором интеграле при  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j| < r_j$  функция  $\mathbf{X}_{jqn}^{(2)}(\mathbf{r}) \equiv 0$ .

$$\int_V \mathbf{X}_{ilm}^{(1)*}(\mathbf{r}) \mathbf{X}_{jqn}^{(2)}(\mathbf{r}) H(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j| - r_j) d^3\mathbf{r} = \int_V \mathbf{X}_{ilm}^{(1)*}(\mathbf{r}) \mathbf{X}_{jqn}^{(2)}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (3.23)$$

Заметим, что последний интеграл при  $i = j$  обращается в ноль. Запишем это явным образом, умножив его на  $(1 - \delta_{ij})$ :

$$\begin{aligned}\int_V \mathbf{X}_{ilm}^{(1)*}(\mathbf{r}) \mathbf{X}_{jqn}^{(2)}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} &= (1 - \delta_{ij}) \int_V \mathbf{X}_{ilm}^{(1)*}(\mathbf{r}) \mathbf{X}_{jqn}^{(2)}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \\ &= (1 - \delta_{ij}) \left( \int_{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i| \leq a} \mathbf{X}_{ilm}^{(1)*}(\mathbf{r}) \mathbf{X}_{jqn}^{(2)}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \int_{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i| > a} \mathbf{X}_{ilm}^{(1)*}(\mathbf{r}) \mathbf{X}_{jqn}^{(2)}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \right).\end{aligned}\quad (3.24)$$

Во втором слагаемом  $\mathbf{X}_{ilm}^{(1)*}(\mathbf{r}) \equiv 0$ , поэтому

$$\int_V \mathbf{X}_{ilm}^{(1)*}(\mathbf{r}) \mathbf{X}_{jqn}^{(2)}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = (1 - \delta_{ij}) \int_{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i| \leq a} \mathbf{X}_{ilm}^{(1)*}(\mathbf{r}) \mathbf{X}_{jqn}^{(2)}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (3.25)$$

Таким образом, матричный элемент оператора  $W$  запишем следующим образом:

$$\langle ilm | W | jqn \rangle = -\frac{4\pi}{3} \frac{q-1}{2q+1} \delta_{ij} \delta_{lq} \delta_{mn} + M_{ilm}^{jqn} (1 - \delta_{ij}), \quad (3.26)$$

где

$$M_{ilm}^{jqn} = -\frac{4\pi\sqrt{q(q+1)}}{2q+1} \int_V \mathbf{X}_{ilm}^{(1)*}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{X}_{jqn}^{(2)}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (i \neq j). \quad (3.27)$$

Воспользуемся правилом переноса сферических гармоник:

$$\psi_{lm}^{(2)}(\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}) = \sum_{qn} K_{lm}^{qn}(\Delta\mathbf{r}) \psi_{qn}^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (\Delta r > r), \quad (3.28)$$

где

$$K_{lm}^{qn}(\Delta\mathbf{r}) = \frac{(-1)^{q+n}}{2q+1} \sqrt{\frac{4\pi(2l+1)(2q+1)(l+q+m-n)!(l+q-m+n)!}{[2(l+q)+1](l-m)!(l+m)!(q-n)!(q+n)!}} \times \times \psi_{l+q,n-m}^{(2)}(\Delta\mathbf{r}) \quad (3.29)$$

Подставим (3.28) в (3.15), взяв в качестве  $\Delta\mathbf{r} = \mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  для любого  $i$

$$\begin{aligned} \mathbf{X}_{jqn}^{(2)}(\mathbf{r}) &= [(q+1)a]^{-1/2} \nabla \psi_{qn}^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) = [(q+1)r_j]^{-1/2} \nabla \psi_{qn}^{(2)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \\ &= [(q+1)r_j]^{-1/2} \nabla \sum_{q'n'} K_{qn}^{q'n'}(\mathbf{r}_{ij}) \psi_{q'n'}^{(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = \\ &= [(q+1)r_j]^{-1/2} \sum_{q'n'} K_{qn}^{q'n'}(\mathbf{r}_{ij}) \nabla \psi_{q'n'}^{(1)}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = \sum_{q'n'} \sqrt{\frac{q'}{q+1}} K_{qn}^{q'n'}(\mathbf{r}_{ij}) \mathbf{X}_{iq'n'}^{(1)}(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (3.30)$$

Подставим полученное выражение в (3.27)

$$\begin{aligned} M_{ilm}^{jqn} &= -\frac{4\pi\sqrt{q(q+1)}}{2q+1} \int_V \mathbf{X}_{ilm}^{(1)*}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{X}_{jqn}^{(2)}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \\ &= -\frac{4\pi\sqrt{q(q+1)}}{2q+1} \sum_{q'n'} \sqrt{\frac{q'}{q+1}} K_{qn}^{q'n'}(\mathbf{r}_{ij}) \int_V \mathbf{X}_{ilm}^{(1)*}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{X}_{iq'n'}^{(1)}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \\ &= -\sum_{q'n'} \frac{4\pi\sqrt{qq'}}{2q+1} K_{qn}^{q'n'}(\mathbf{r}_{ij}) \delta_{lq'} \delta_{mn'} = -\frac{4\pi\sqrt{ql}}{2q+1} K_{qn}^{lm}(\mathbf{r}_{ij}) = -4\pi(-1)^{l+m} \times \\ &\times \sqrt{\frac{4\pi lq(l+q+m-n)!(l+q-m+n)!}{[2(l+q)+1](2l+1)(2q+1)(l-m)!(l+m)!(q-n)!(q+n)!}} \psi_{l+q,n-m}^{(2)}(\mathbf{r}_{ij}) = \\ &= -4\pi(-1)^{l+m} \frac{r_i^{l+1/2} r_j^{q+1/2}}{r_{ij}^{l+q+1}} S_{lm}^{qn} P_{l+q}^{n-m}(\cos\theta_{ij}) e^{i(n-m)\varphi_{ij}} \end{aligned} \quad (3.31)$$

где  $P_m^l(x)$  — полиномы Лагерра,  $\theta_{ij}$  и  $\varphi_{ij}$  — сферические координаты вектора  $\mathbf{r}_{ij}$ ,

$$S_{lm}^{qn} = \frac{\sqrt{lq}(l+q+m-n)!}{\sqrt{(2l+1)(2q+1)(l+m)!(l-m)!(q+n)!(q-n)!}}. \quad (3.32)$$

Таким образом, матрица оператора  $W$  бесконечна. При расчетах используется конечное число значений индексов  $l$  и  $q$ , которое и называется числом мультиполей  $L$

Разложим вектор  $|E_0\rangle$  по выбранному базису:

$$\begin{aligned} |E_0\rangle &= \sum_{ilm} a_{ilm} |ilm\rangle \\ a_{ilm} &= \int_V \mathbf{X}_{ilm}^{(1)*} \cdot \mathbf{E}_0 d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.33)$$

Отсюда:

$$a_{i11} = \sqrt{\frac{2\pi a^3}{3}} (iE_{0x} - E_{0y}), \quad (3.34)$$

$$a_{i1-1} = \sqrt{\frac{2\pi a^3}{3}} (iE_{0x} + E_{0y}), \quad (3.35)$$

$$a_{i10} = \sqrt{\frac{4\pi a^3}{3}} E_{0z}, \quad (3.36)$$

$$a_{ilm} = 0 \quad (l > 1). \quad (3.37)$$

Таким образом, можно записать:

$$|E_0\rangle = \sqrt{\frac{4\pi a^3}{3}} \sum_{i=1}^N \left[ iE_{0x} \frac{|i11\rangle + |i1-1\rangle}{\sqrt{2}} - E_{0y} \frac{|i11\rangle - |i1-1\rangle}{\sqrt{2}} + E_{0z} |i10\rangle \right]. \quad (3.38)$$

Формулы (3.26), (3.31), (3.32), (3.38), система уравнений (3.7) и выражение (3.10) являются основой численных расчетов спектров экстинкции агрегатов на ночных частиц.

Фактор экстинкции  $Q_e$  рассчитывается на основе сечения поглощения агрегата по формуле (2.44).

### ***3.1.2. Модели образования полидисперсных агрегатов с различной функцией дисперсии межчастичного зазора***

Использованная в главе 2 молекулярно-динамическая модель применима и для получения внерешеточных неупорядоченных агрегатов с произвольной степенью полидисперсности, реалистической структурой и толщиной адсорбционного слоя частиц. Одним из критически важных параметров, закладываемых в оптические расчеты, является величина межчастичного зазора. Этот зазор является суммой толщин деформируемых (в реальных условиях) адсорбционных слоев в области контакта частиц.

В расчётах структуры агрегатов использовалось несколько вариантов, определяемых параметрами дисперсной системы. В первом варианте толщина адсорбционного слоя каждой частицы пропорциональна ее радиусу. В этом случае межчастичный зазор является суммой толщин этих слоев без учета их деформации. Таким образом, межчастичный зазор является переменным по агрегату, возрастаю пропорционально размерам контактирующих частиц (далее по тексту — «**модель 1**»).

Во втором варианте агрегации при высоком значении модуля упругости адсорбционных слоев можно пренебречь их деформацией и межчастичный зазор принимать независящим от соотношения размеров контактирующих частиц (далее по тексту — «**модель 2**»).

В третьем варианте учтено действие потенциальных и непотенциальных сил на частицы, в результате чего могут формироваться полидисперсные агрегаты с различными значениями межчастичных зазоров. В процессе образования агрегата в случае одинаковой исходной толщины адсорбционных слоев у всех частиц эти слои в области контакта деформируются по-разному.

Таким образом, в третьем варианте образования агрегатов зазор между большими частицами будет меньше из-за большей силы ван-дер-ваальсова притяжения и, следовательно, большей деформации (сжатия) адсорбционных слоев в области контакта частиц. По тем же причинам наибольшая величина межчастич-

ногого зазора может быть между малыми частицами (далее по тексту — «**модель 3**»). Эта особенность противоположна тенденции первого варианта.

### 3.1.3. Локальная структура неупорядоченных полидисперсных агрегатов

В работе [108] показано, что фактор анизотропии локального окружения частиц в неупорядоченных агрегатах является универсальным параметром, пригодным для анализа этого типа объектов без явного решения электромагнитной задачи. Количественная характеристика локальной анизотропии агрегатов наночастиц позволяет путем достаточно простых вычислений качественно предсказать области локализации электромагнитной энергии в коллоидных агрегатах и нанокомпозитах.

Геометрическая характеристика локальной анизотропии агрегата в окрестности  $i$ -ой частицы может быть представлена в виде тензора  $\hat{\nu}_i$ , который, с учетом полидисперсности, дается выражением

$$(\nu_i)_{\alpha\beta} = \frac{1}{3} \hat{I} - \sum_{i \neq j} V_i \frac{\delta_{\alpha\beta} - 3(\mathbf{r}_{ij})_\alpha (\mathbf{r}_{ij})_\beta}{|\mathbf{r}_{ij}|^3}, \quad (3.47)$$

где  $\hat{I}$  — единичный тензор и  $V_i = 4\pi r_i^3 / 3$  — объем  $i$ -ой частицы. Обозначим главные значения тензора  $\hat{\nu}_i$  через  $\xi_{ip}$ . Степень локальной анизотропии  $S_i$  была определена следующим образом:

$$S_i^2 = \frac{1}{3} \sum_{p=1}^3 \xi_{ip}^2 - \left[ \frac{1}{3} \sum_{p=1}^3 \xi_{ip} \right]^2. \quad (3.48)$$

Данное определение отражают тот факт, что чем больше разброс главных значений тензора  $\hat{\nu}_i$ , тем выше локальная анизотропия окружения. При изотропном окружении пробной частицы достигается равенство квадратов главных значений, что соответствует случаю  $S = 0$  ( $S = \langle S_i \rangle$ ).

## 3.2. Результаты и их обсуждение

### 3.2.1. Спектры экстинкции полидисперсных димеров и тримеров

Все оптические расчеты в настоящей части работы выполнены для агрегатов из наночастиц серебра, фрёлиховский резонанс которых спектрально отделен от полосы межзонного поглощения [74]. В вычислениях использовались табличные значения диэлектрической проницаемости серебра из работы [102] с поправкой на размерный эффект [6]. Приближением использованной в настоящей работе мультипольной модели являлось вычисление размерной добавки к константе релаксации для фиксированного, близкого к наиболее вероятному значению радиуса частиц (в расчетах использовалось значение радиуса равное 10 нм).

Расчеты спектров экстинкции методом связанных мультиполей требуют соблюдения ряда требований, в частности, соблюдения условия сходимости длинноволнового крыла спектра. То есть, его неизменности при повышении максимального порядка учтённых мультиполей  $L$  и достижении определенного значения, учитываемого в расчётах. Для того чтобы убедится в сходимости численных результатов по  $L$ , были выполнены расчеты для димера, состоящего из двух одинаковых Ag наночастиц при различной величине межчастичного зазора (от 0.1 до 0.5 нм) и значениях  $L$  от 30 до 65. Было обнаружено (см. рис. 3.1), что при зазоре 0.1 нм сходимость достигается лишь при  $L = 65$ , а при 0.2 нм — уже при  $L = 40$ . Следует обратить внимание, что расчеты спектров многочастичных агрегатов со столь большими значениями  $L$  ( $L = 65$ ) требуют значительного времени вычислений. Исходя из этого ограничения, дальнейшие расчеты спектров выполнялись при умеренных значениях  $L$  ( $L = 40$ ), не требующих больших вычислительных затрат, и при величине межчастичного зазора не менее 0.2 нм. Предыдущие исследования показали [73], что условия сходимости по  $L$  для димера и для агрегатов с большим числом частиц практически неотличимы. Это позволило экстраполировать условие сходимости, полученное для димера, на большие агрегаты.

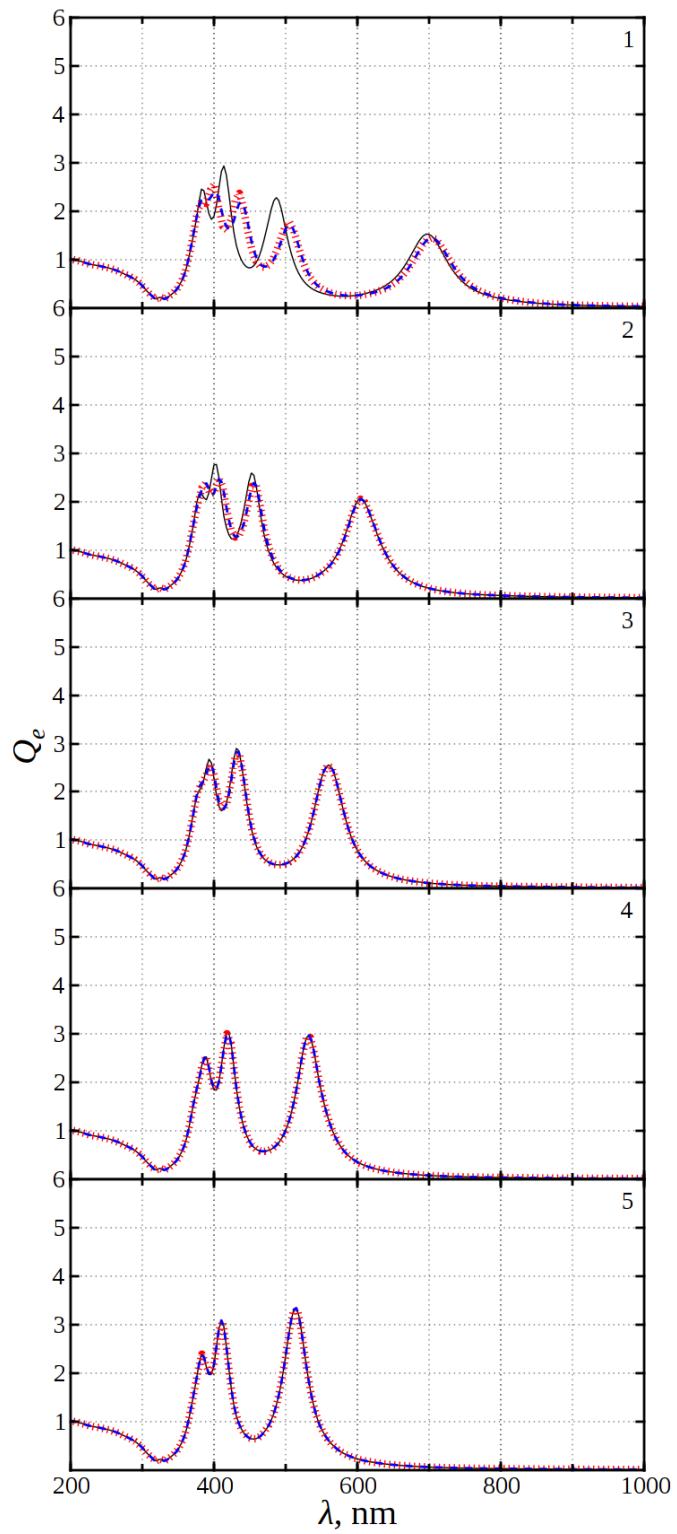


Рис. 3.1. Спектры экстинкции димеров, состоящих из двух одинаковых частиц с радиусом 10 нм (для направления поляризации вдоль межцентрового вектора). Величина межчастичной щели  $h = 0.1$  нм (1); 0.2 нм (2); 0.3 нм (3); 0.4 нм (4); 0.5 нм (5). Максимальный порядок учтенного мультиполя соответствует:  $L = 30$  (сплошная кривая), 50 (штрих), 65 (пунктир). Диэлектрическая проницаемость межчастичной среды соответствует  $\epsilon_h = 1.78$

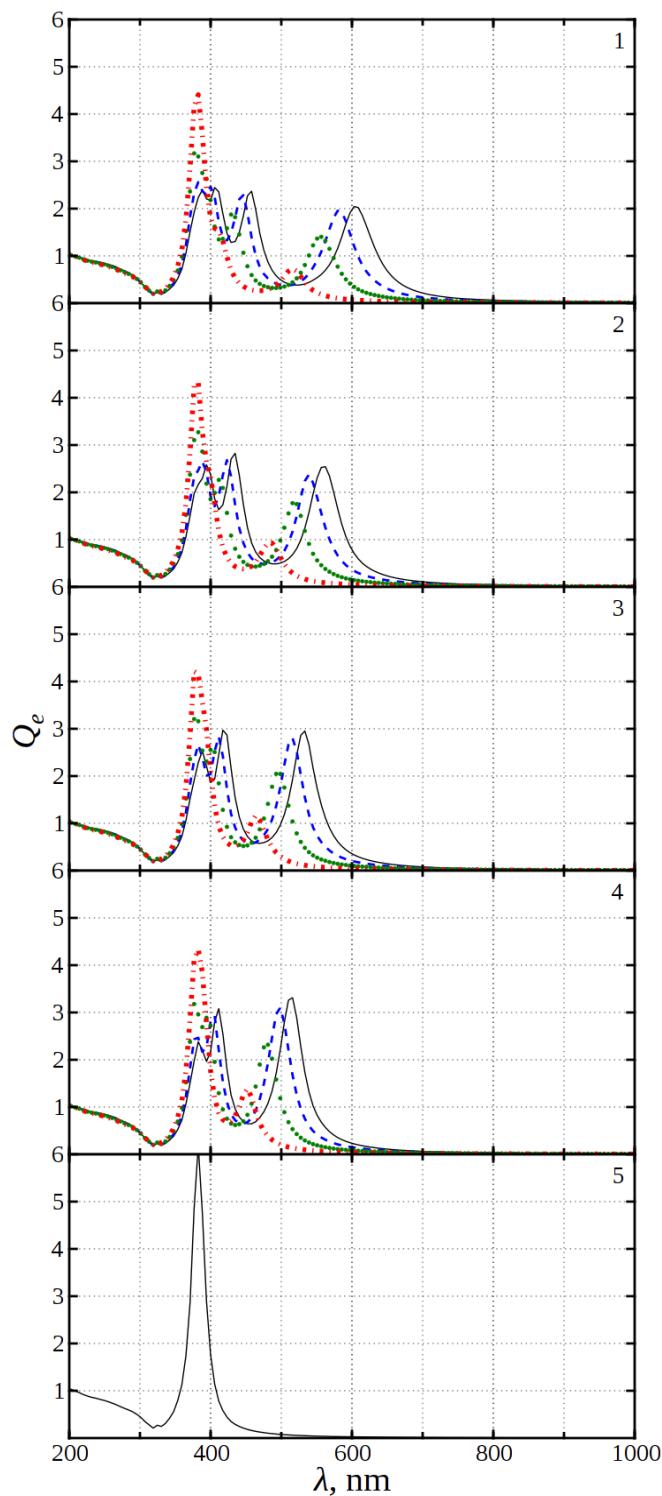


Рис. 3.2. Спектры экстинкции димеров из двух Ag частиц (для направления поляризации вдоль межцентрового вектора) с радиусами 10 нм (1); 7 и 13 нм (2); 5 и 15 нм (3); 3 и 17 нм (4) при различной величине межчастичного зазора  $h = 0.2$  нм (сплошная кривая); 0.3 нм (штрих); 0.4 нм (пунктир); 0.5 нм (штрих-пунктир). Кривая (5) описывает спектр одиночной частицы с максимумом полосы поглощения  $\lambda_{\max} = 380$  нм.  $L = 40$ ,  $\varepsilon_h = 1.78$ .

Расчеты спектров экстинкции, учитывающие размерный эффект, выполнены для двух значений поправки к диэлектрической проницаемости материала частиц.

Диэлектрическая проницаемость материала гидратированных адсорбционных слоев и межчастичной среды принималась равной  $\varepsilon_h = 1.78$ , что соответствует значению для воды в видимом диапазоне спектра. В эксперименте рассчитанные спектры экстинкции агрегатов соответствовали бы разности спектров гидрофазы серебра и воды, что позволяет в исследуемом спектральном диапазоне «в чистом виде» выделить экстинкцию дисперской фазы наноколлоида без учёта поглощения воды.

На рис. 3.2 для сравнения представлены спектры экстинкции димеров из Ag частиц с возрастающим различием радиусов: от монодисперсного случая ( $r_1$  и  $r_2 = 10$  нм) до димера со значительным различием размеров частиц  $r_1 = 3$  и  $r_2 = 17$  нм (при условии равенства во всех случаях среднего размера частиц), а также при различных значениях межчастичных зазоров — от 0.2 до 0.5 нм (величина зазора между всеми частицами задавалась одинаковой и не зависела от соотношения размеров контактирующих частиц). В соответствие с существующими представлениями протяженность длинноволнового крыла спектра ( $\lambda > \lambda_{\max}$ ) произвольного неупорядоченного агрегата из близкорасположенных частиц возрастает с уменьшением межчастичных зазоров из-за усиления электродинамического взаимодействия частиц.

Однако наиболее важной тенденцией, следующей из анализа рис. 3.2 при условии равенства межчастичных зазоров, является уменьшение протяженности длинноволнового крыла спектра экстинкции ( $\lambda > \lambda_{\max}$ ) с возрастанием степени полидисперсности димера: чем больше различие размеров частиц, тем меньше протяженность длинноволнового крыла спектра.

Кроме того, следует обратить внимание на возрастание амплитуды максимумов в кривой экстинкции, сопровождающее сокращение протяженности длинноволнового крыла с ростом различия размеров частиц.

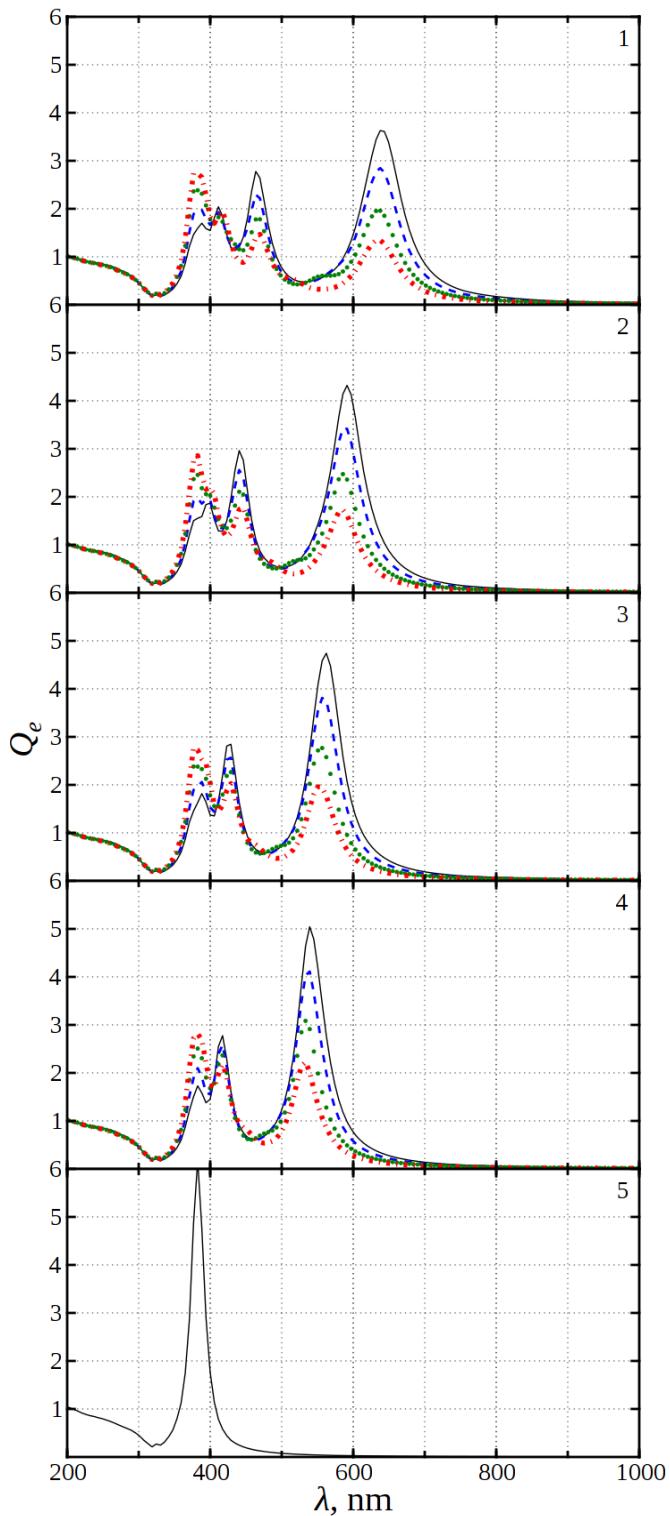


Рис. 3.3. Спектры экстинкции тримеров из трех Ag частиц с радиусами 10, 10 и 10 нм (1); 7, 10 и 13 нм (2); 5, 10 и 15 нм (3); 3, 10 и 17 нм (4) при различной величине межчастичного зазора  $h = 0.2$  нм (сплошная кривая); 0.3 нм (штрих); 0.4 нм (пунктир); 0.5 нм (штрих-пунктир). Кривая (5) соответствует спектру одиночной частицы. Максимальный порядок учтенного мультиполья  $L = 40$ ,  $\epsilon_h = 1.78$ .

Более сложным типом агрегатов является тример, состоящий из трех связанных наночастиц разного размера. В расчетах спектров экстинкции величина меж-

частичных зазоров, как и в случае димеров, задавалась одинаковой и не зависела от соотношения размеров контактирующих частиц. Условием выполнения сравнительных расчетов спектров экстинкции полидисперсных тримеров является равенство среднего значения радиусов частиц тримера ( $\langle r_i \rangle = 10$  нм). Так же как и в случае димеров из рис. 3.3 следует, что чем больше различие размеров частиц тримера (при условии равенства межчастичных зазоров), тем меньше протяженность длинноволнового крыла спектра экстинкции.

Поскольку влияние различия размеров связанных плазмонно-резонансных наночастиц на их спектры поглощения проявляется уже в элементарном двухчастичном типе агрегатов — димере [9,10], то соответствующие изменения спектров можно ожидать и в более сложных, многочастичных структурах [107]. Авторы [107] использовали дипольное приближение для расчетов неупорядоченных агрегатов наночастиц фрактального типа с числом частиц около 1000 с различной степенью полидисперсности. Было продемонстрировано сокращение протяженности длинноволнового крыла спектра агрегата с увеличением различия размеров частиц.

### ***3.2.2. Спектры экстинкции полидисперсных многочастичных агрегатов серебра***

#### ***3.2.2.1. Агрегаты с дисперсией межчастичного зазора (величина зазора пропорциональна размерам контактирующих частиц)***

Исследовано влияние степени полидисперсности многочастичных Ag агрегатов на их спектры экстинкции с применением трех различных функций дисперсии межчастичных зазоров.

Как уже отмечалось, межчастичные зазоры  $h_{ij}$  в полидисперсных агрегатах со случайным распределением частиц могут быть определены в виде суммы толщин адсорбционных слоев соседних контактирующих частиц. Поскольку толщина каждого из этих слоев определялась, в свою очередь, как доля от радиуса частицы, то и сами зазоры между произвольными разноразмерными частицами не были одинаковыми. В работе [106] было показано, что величина дисперсии межчастич-

ных зазоров ( $\Delta h$ ) не вносит изменения в спектр экстинкции двумерного коллоидного кристалла из наночастиц серебра по сравнению со случаем одинаковых зазоров ( $h_0$ ) при условии совпадения наиболее вероятного значения  $h_{ij}^{max}$  и  $h_0$ .

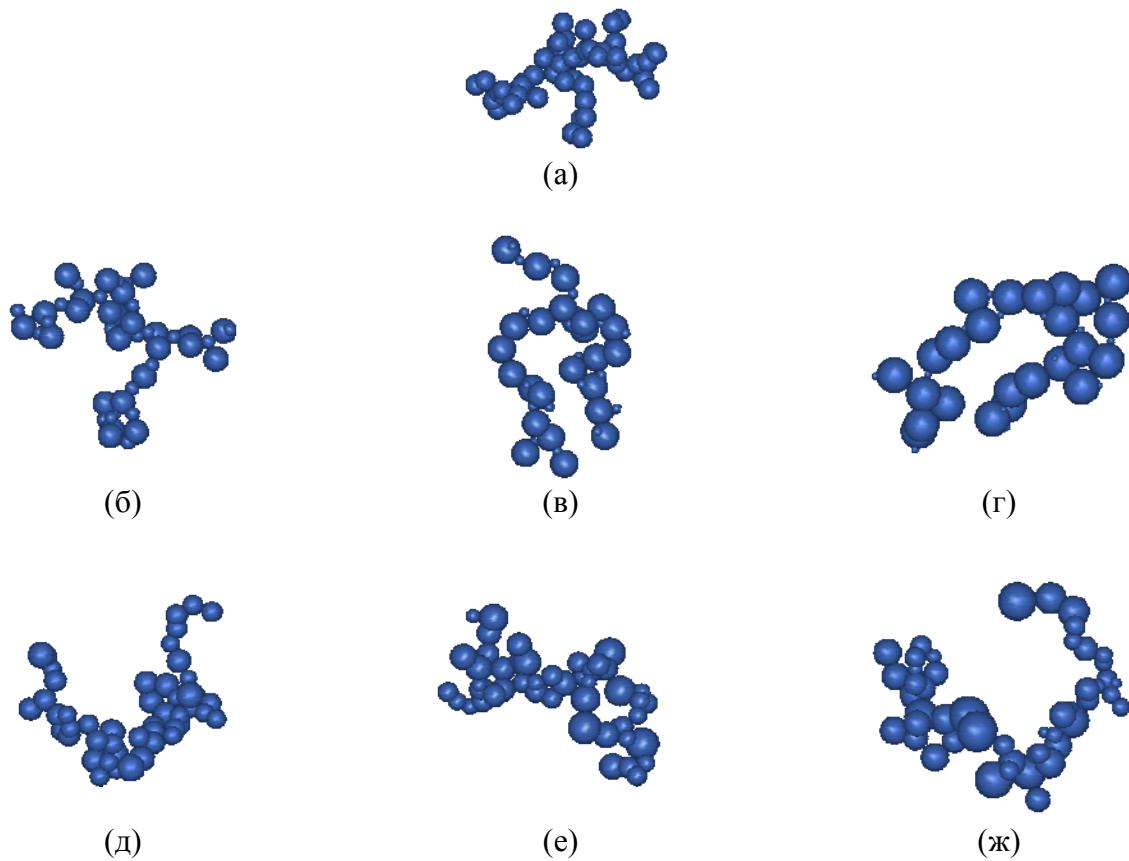


Рис. 3.4. Внешний вид монодисперсного (а), а также полидисперсных бимодальных (б–г) и гауссовых (д–ж) агрегатов из 50-ти частиц. Диапазон размеров частиц (б,д) — 7–13 нм, (в,е) — 5–15 нм, (г,ж) — 3–17 нм.

Наибольший практический интерес представляет расчет спектров плазмонного поглощения многочастичных неупорядоченных агрегатов со структурой близкой к реальным коллоидным агрегатам. Расчеты спектров выполнены для двух типов распределения частиц по размерам: гауссова и бимодального (с одинаковым числом частиц каждого размера). В последнем случае контраст размеров взаимодействующих частиц должен проявлять себя в спектрах агрегатов более выражено, чем в случае гауссова распределения (см. рис. 3.5 в), при котором

большая доля пар (соседних взаимодействующих частиц) в агрегате может незначительно отличаться по размерам.

Спектры экстинкции рассчитывались для агрегатов с различной степенью полидисперсности, примеры которых изображены на рис. 3.4. На рис. 3.5 представлены спектры экстинкции полидисперсных 3D-агрегатов (см. рис. 3.4 б – 3.4 ж) при дисперсии величины межчастичного зазора, соответствующей модели 1.

Следует отметить, что особенностью структуры рассматриваемых агрегатов является дисперсия зазоров и толщины адсорбционных слоев частиц. То есть, в первом типе модельных полидисперсных агрегатов в пренебрежении деформацией адсорбционных слоев в области контакта частиц влияние на спектры экстинкции совместно оказывают как фактор полидисперсности самих частиц, так и дисперсия межчастичных зазоров.

В таких агрегатах с бимодальным распределением частиц просматривается тенденция сокращения протяженности длинноволнового крыла спектра экстинкции с ростом различия размеров частиц (рис. 3.5 а), что совпадает с аналогичной тенденцией, установленной в работе [9].

В отличие от бимодальных, в гауссовых агрегатах (рис. 3.5 б) с таким типом дисперсии зазоров из-за значительной доли частиц, размеры которых близки к наиболее вероятному значению, присутствует большое число контактирующих частиц с незначительным отличием в размерах. В таких парах эффект полидисперсности гораздо слабее отражается на уменьшении протяженности длинноволнового крыла спектра. Это может объясняться тем, что в парах из контактирующих больших частиц, большим оказывается и межчастичный зазор, что снижает электродинамическое взаимодействие частиц.

Наряду с сокращением длинноволнового крыла еще одной особенностью спектров как бимодальных, так и гауссовых агрегатов с ростом степени их полидисперсности является увеличение амплитуды экстинкции в области максимума (вблизи длины волны фрёлиховского резонанса изолированной частицы). Как отмечалось выше, схожая особенность наблюдается в спектрах экстинкции димеров

и тримеров (рис. 3.2, 3.3) с тем лишь отличием, что у этих объектов экстинкция возрастает в более длинноволновой части спектра.

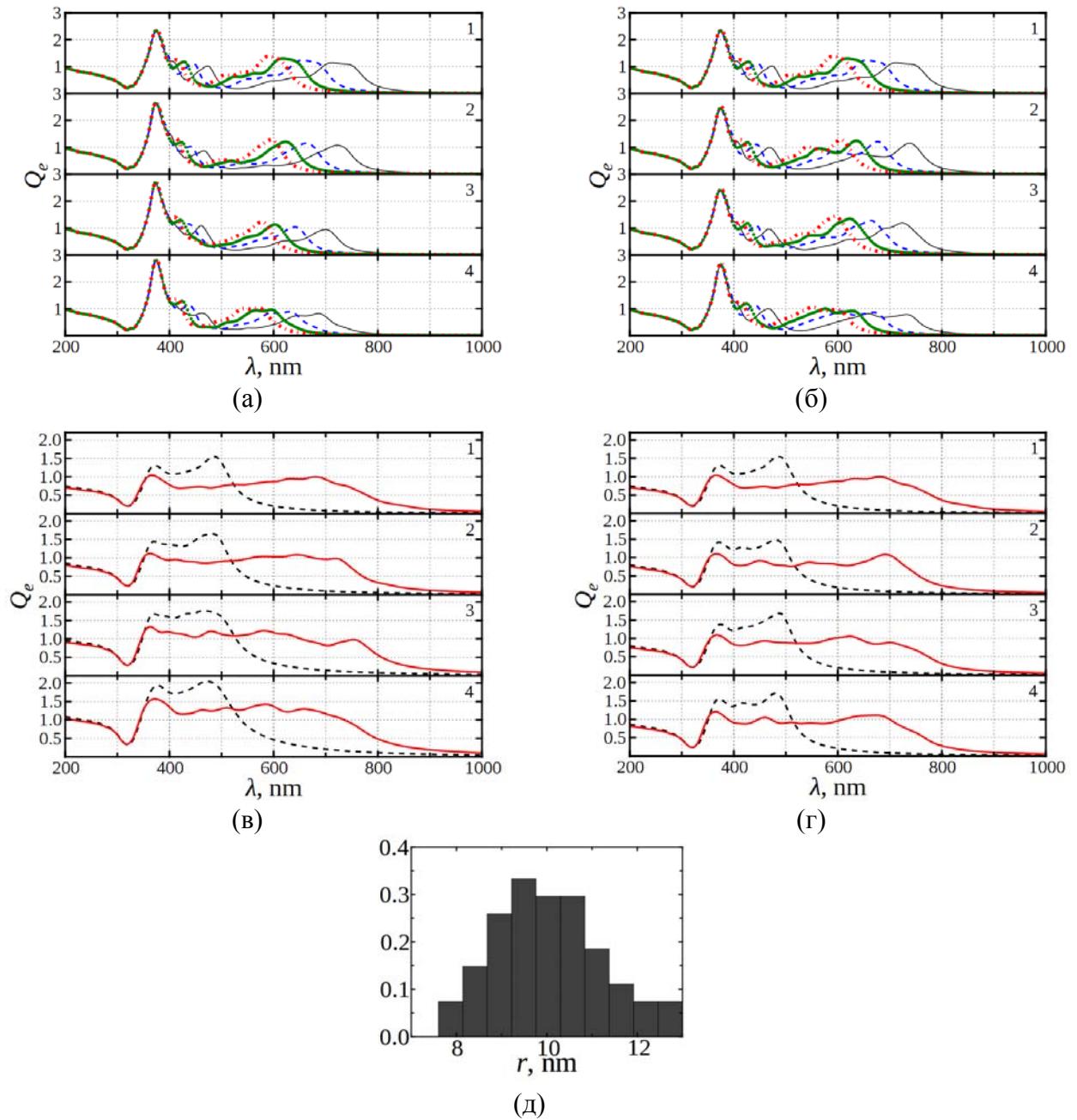


Рис. 3.5. Сравнительные спектры экстинкции полидисперсных 3D агрегатов из пятидесяти наночастиц в зависимости от степени полидисперсности: (1 а, 1 б) — монодисперсный агрегат с радиусами частиц 10 нм (1), (2–4 а) — полидисперсные агрегаты с **бимодальным** распределением частиц по размерам в диапазоне минимального и максимального размеров частиц (в равных долях) 7–13 нм (2 а); 5–15 нм (3 а); 3–17 нм (4 а); (2–4 б) — полидисперсные агрегаты с **гауссовым** распределением частиц по размерам в диапазоне минимального и максимального размеров частиц 7–13 нм (2 б); 5–15 нм (3 б); 3–17 нм (4 б). Обозначения кривых соответствуют различной средней величине межчастичного зазора (модель 1)  $h = 0.2$  нм (сплошная кривая); 0.3 нм (пунктир); 0.4 нм (точки); 0.5 нм (штрих-пунктир). (в) и (г) — аналогичные расчеты для бимодального и гауссова распределений, выполненные в дипольном приближении при средней величине межчастичного зазора  $h = 0.2$  нм (пунктирные кривые) и при значении параметра пересечения ближайших наночастиц  $\xi = 1.4$  (сплошные кривые); (д) — типичная гистограмма гауссова распределения частиц по размерам для агрегатов, спектры экстинкции которых представлены серией кривых (4 б, 4 г).

На рис. 3.5 г, 3.5 д приведены сравнительные расчеты спектров экстинкции агрегатов с возрастающей степенью полидисперсности (рис. 3.4 а–3.4 г), выполненные с помощью модифицированного учётом этого фактора метода связанных диполей, в том числе при введении феноменологического параметра пересечения ближайших наночастиц  $\xi$ . Представленные зависимости выявляют существенный недостаток расчетов спектров экстинкции в дипольном приближении. Несмотря на значительное сходство с экспериментальными данными длинноволнового крыла (в его протяженности и форме) в области фрёлиховского резонанса изолированной частицы (380–400 нм) отмечается пониженное значение экстинкции. Тем не менее, с ростом степени полидисперсности отмечается незначительное сокращение длинноволнового крыла наряду с заметным увеличением экстинкции, в целом, по спектру.

### *3.2.2.2. Агрегаты с постоянным межчастичным зазором*

Этот тип агрегатов представляет собой идеальный объект, позволяющий исследовать влияние на спектры экстинкции фактора полидисперсности в «чистом виде», поскольку исключается влияние дисперсии межчастичного зазора.

Как видно из рис. 3.6 а и рис. 3.6 б, в спектрах экстинкции бимодальных агрегатов этого же типа с ростом степени полидисперсности наблюдается существенное уширение длинноволнового крыла, тогда как спектры агрегатов с гауссовым распределением изменяются очень незначительно. Более того отмечается даже некоторое сокращение протяженности крыла.

Обнаруженную закономерность можно интерпретировать с помощью понятия локальной анизотропии окружения частиц в агрегате другими частицами (см. раздел 3.1.3). Расчет фактора локальной анизотропии с помощью выражения (3.48) выявляет ее возрастание для бимодальных агрегатов с ростом степени полидисперсности (рис. 3.6 в) и ее неизменность для гауссовых агрегатов в тех же условиях (рис. 3.6 г) (доверительный интервал рассчитан по совокупности 10 агрегатов соответствующего типа). Это означает, что эффект усиления локального поля в бимодальных агрегатах выше, чем в гауссовых. Соответственно, это со-

проводится большими сдвигами собственных резонансов частиц внутри агрегатов и возрастающим уширением длинноволнового крыла спектра в целом.

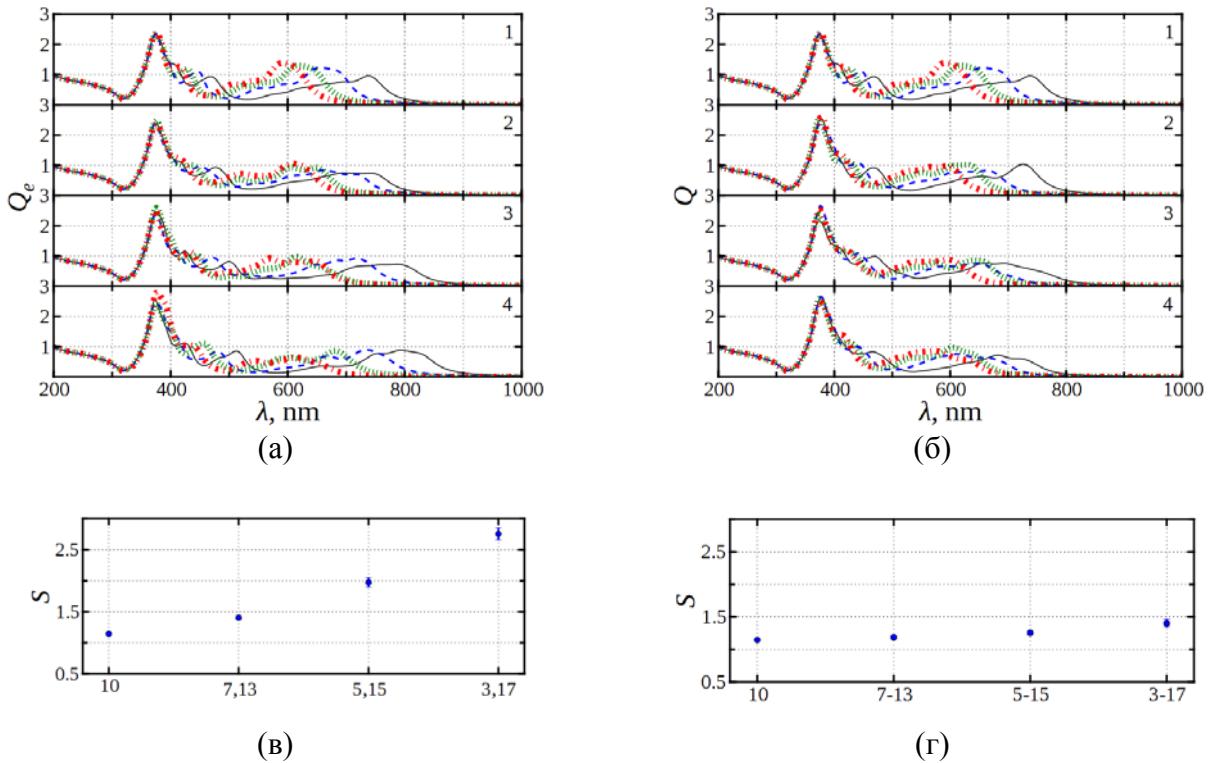


Рис. 3.6. Сравнительные спектры экстинкции 3D Ag агрегатов из монодисперсных частиц с радиусами 10 нм (1) и агрегатов из полидисперсных 50-ти частиц с бимодальным (а) и гауссовым (б) распределением по размерам в диапазоне минимального и максимального размеров частиц 7–13 нм (2); 5–15 нм (3); 3–17 нм (4). Расчеты выполнены при максимальном порядке учтенного мультиполья  $L = 40$ . Обозначения кривых соответствуют различной величине межчастичного зазора (модель 2): 0.2 нм (сплошная кривая); 0.3 нм (пунктир); 0.4 нм (точки); 0.5 нм (штрих-пунктир). (в, г) — обобщенный фактор локальной анизотропии (усредненный по агрегату) для бимодального (в) и гауссова (г) распределения.  $\varepsilon_h = 1.78$ .

Следует отметить, что использование фактора локальной анизотропии, определенного в дипольном приближении выражения (3.48), возможно лишь для интерпретации мультипольных расчетов спектров агрегатов с постоянным межчастичным зазором. Это связано с тем, что при учете вклада высших мультиполей значительно усиливается влияние фактора различия межчастичных зазоров в случае их дисперсии, а значит и межцентровых расстояний (особенно при малых значениях зазоров — менее 0.5 нм). Влияние этого фактора в таких условиях может превысить дипольный вклад в локальное поле геометрического расположения окружающих частиц вокруг произвольной частицы агрегата.

### 3.2.2.3. Агрегаты с дисперсией межчастичного зазора (величина зазора обратно пропорциональна размерам контактирующих частиц)

В этом типе полидисперсных агрегатов отражены наиболее реалистичные структурные особенности. Дисперсия зазоров учитывает одинаковую толщину исходных адсорбционных слоев частиц, не зависящую от их размера, а также учитывает различие величины деформации адсорбционных слоев в области контакта частиц в зависимости от соотношения их размеров. Чем больше размеры контактирующих частиц, тем больше их ван-дер-ваальсово притяжение, следовательно адсорбционные слои в области контакта сильней деформированы, и тем меньше межчастичный зазор. В расчетах спектров зазор изменялся в диапазоне от 0.1 нм (между двумя наибольшими частицами) до 0.3 нм (между двумя частицами наименьших размеров) при среднем значении 0.2 нм (такая особенность соответствует модели 3).

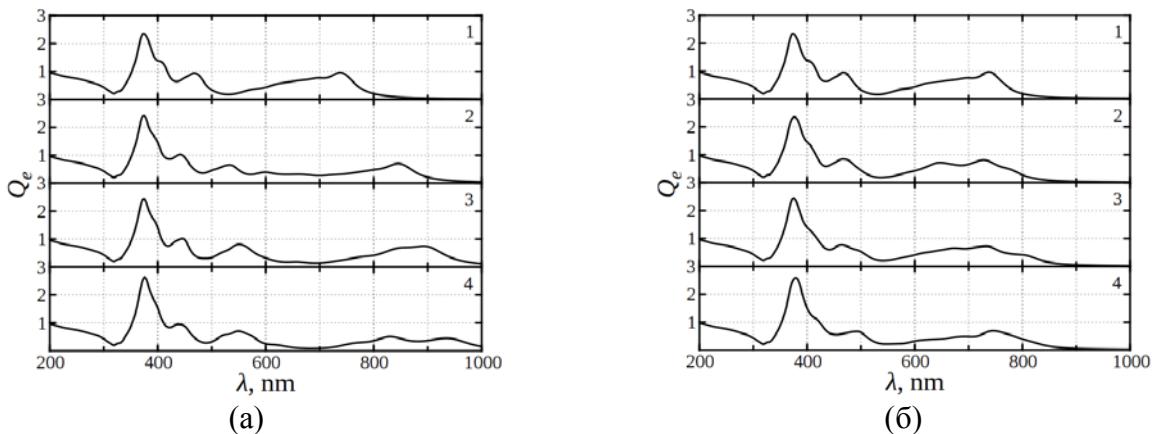


Рис. 3.7. Сравнительные спектры экстинкции 3D Ag агрегатов из монодисперсных частиц с радиусами 10 нм (1) и агрегатов из полидисперсных частиц с бимодальным (а) и гауссовым (б) распределением по размерам в диапазоне минимального и максимального размеров частиц 7–13 нм (2); 5–15 нм (3); 3–17 нм (4) при числе частиц  $N = 50$ . Расчеты выполнены при максимальном порядке учтенного мультиполя  $L = 40$  и при величине межчастичного зазора, зависящей от размеров частиц пары:  $h = 0.1$  нм для пары из больших частиц,  $h = 0.2$  нм для пары из большой и малой частиц,  $h = 0.3$  нм для пары из малых частиц (для бимодальных агрегатов — (а) и уменьшением зазора обратно пропорциональным сумме радиусов контактирующих частиц — (б) (дисперсия зазора соответствует модели 3).  $\varepsilon_h = 1.78$ .

На рис. 3.7 показаны изменения спектров экстинкции таких агрегатов, из которых видно, что увеличение степени полидисперсности бимодальных агрегатов в сочетании с дисперсией межчастичного зазора приводит к значительному уширению

нию длинноволнового крыла спектра (рис. 3.7 а). Однако, в случае гауссовых агрегатов этого же типа тенденция к уширению спектра с увеличением степени полидисперсности значительно ослабляется (рис. 3.7 б). Тенденция к снижению влияния полидисперсности частиц в гауссовых агрегатах просматривается при сравнении спектров экстинкции гауссовых агрегатов и с другими моделями дисперсии межчастичного зазора.

### *3.2.2.4. Зависимость спектров экстинкции от числа частиц в полидисперсных Ag агрегатах*

На рис. 3.8 показаны отличия спектров экстинкции моно- и полидисперсных агрегатов с разным количеством частиц. Из этого рисунка видна тенденция к уменьшению различий спектров с ростом числа частиц (для случая гауссова распределения частиц по размерам, рис. 3.5 в). Это представляет интерес при исследовании спектров экстинкции гидрозолей в разных стадиях агрегации, в которых дисперсная фаза состоит из агрегатов с разным числом частиц — от 2–3 до 1000 и более. В этом случае реальные спектры оказываются усредненными по функции распределения агрегатов по числу входящих в них частиц и по спектральным контурам разноразмерных агрегатов. Расчеты выполнены как в дипольном, так и в мультипольном приближении (дисперсия межчастичных зазоров соответствует модели 1).

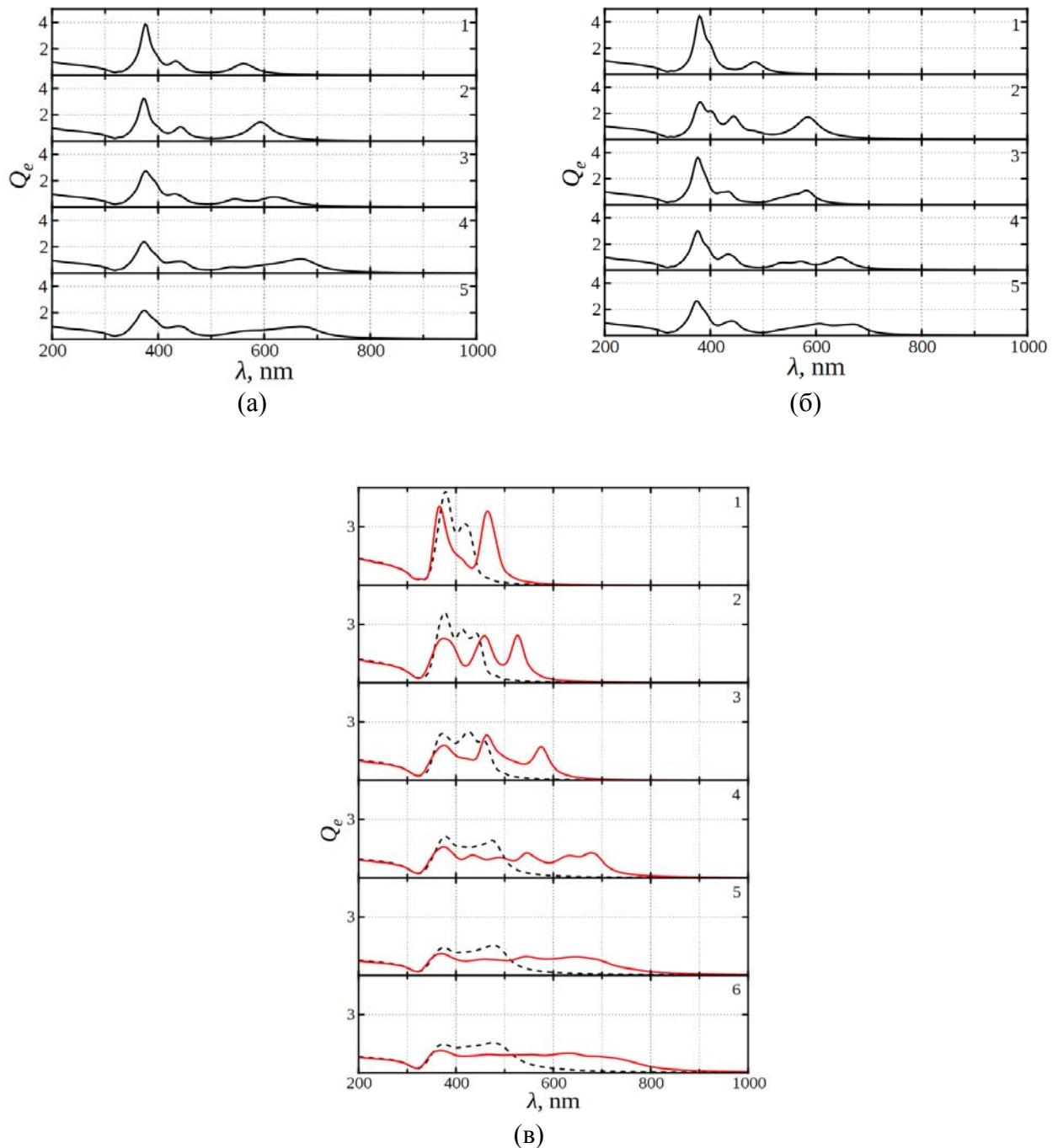


Рис. 3.8. Сравнительные спектры экстинкции агрегатов при разном числе частиц ( $N$ ): (а) — агрегаты из монодисперсных частиц с радиусом 10 нм, (б) — агрегаты из полидисперсных частиц с гауссовым распределением по размерам (см. рис. 3.5 в ) в диапазоне минимального и максимального размеров частиц 3–17 нм.  $N = 2$  (кривая 1), 3 — (кривая 2), 6 — (кривая 3), 12 — (кривая 4), 50 — (кривая 5). Расчеты выполнены при средней величине межчастичного зазора  $h = 0.3$  нм (дисперсия зазоров соответствует модели 1) и максимальном порядке учтенного мультиполя  $L = 40$ . (в) — спектры гауссовых агрегатов в диапазоне размеров частиц 3–17 нм, рассчитанные в дипольном приближении при  $N = 3$  (1), 6 (2), 12 (3), 50 (4), 500 (5), 1000 (6), — (пунктирные кривые) и при значении параметра пересечения ближайших наночастиц  $\xi = 1.4$  (сплошные кривые).  $\varepsilon_h = 1.78$ .

Как видно из рисунков, увеличение числа частиц в агрегатах сопровождается уширением длинноволнового крыла спектра экстинкции и постепенным сглаживанием в нем осцилляций, что наблюдается как в мультипольных, так и как в дипольных расчетах.

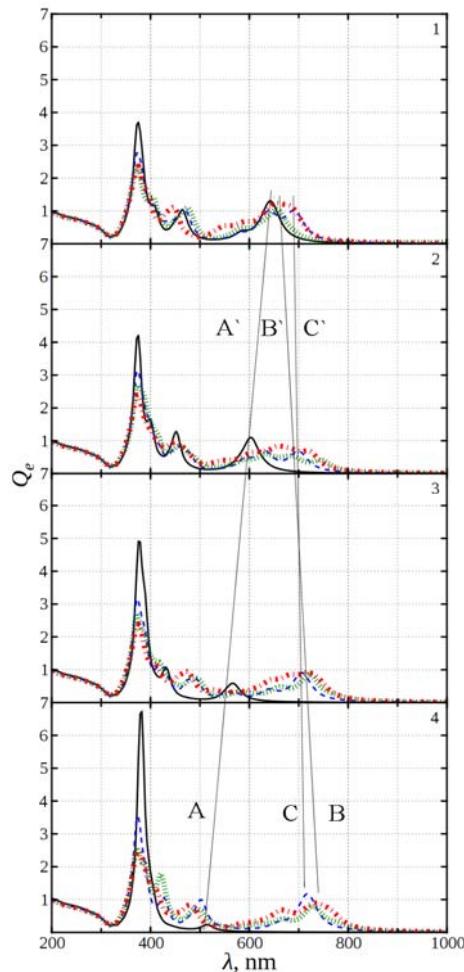


Рис. 3.9. Спектры экстинкции бимодальных агрегатов (модель 2) при разном числе частиц: сплошная чёрная —  $N = 3$ , штрих —  $N = 6$ , пунктир —  $N = 12$ , штрих-пунктир —  $N = 50$  (кривые 1 — агрегаты из монодисперсных частиц с радиусом 10 нм, кривые 2 — агрегаты из частиц в диапазоне размеров частиц 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  $N = 3, N = 12, N = 50$ .

На рис. 3.9 представлены спектры экстинкции агрегатов из различного числа полидисперсных частиц с гауссовым распределением по размерам и при одинаковом межчастичном зазоре (модель 2) в зависимости от степени полидисперсности (кривые 1–4). Представленные зависимости позволяют выявить необычную тенденцию: при возрастании степени полидисперсности длинноволновое крыло

спектра при малом числе частиц ( $N = 3$ ) сокращается, при промежуточном числе частиц ( $N = 6\text{--}12$ ) — остается почти неизменным или слегка уширяется, а при большом числе частиц ( $N = 50$ ) — заметно уширяется. Отрезки АА<sup>‘</sup>, ВВ<sup>‘</sup>, СС<sup>‘</sup>, соединяющие наиболее длинноволновые максимумы в спектре 3-х, 6-ти и 50-ти частичных агрегатов, демонстрируют обнаруженную закономерность.

### **3.3. Заключение к главе 3**

Таким образом, на основе полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. На примере неупорядоченных агрегатов наночастиц серебра показано, что протяженность длинноволнового крыла спектра экстинкции может как уменьшаться, так и увеличиваться при введении полидисперсности частиц. Особое внимание при таких расчетах следует обратить на межчастичные зазоры, величина которых может кардинально изменить характер влияния полидисперсности на спектры агрегатов. В идеальном случае равенства зазоров между всем частицами, чем больше различие размеров частиц, тем более протяженным оказывается длинноволновое крыло спектра экстинкции (в случае бимодальных агрегатов), а в случае гауссовых агрегатов — неизменность или незначительное сокращение крыла спектра.

2. Предложенный в настоящей главе квазистатический подход, основанный на использовании модифицированного (с учетом полидисперсности частиц) метода связанных мультиполей, представляет собой важный инструмент для исследования и предсказания оптических свойств наноколлоидов. Учет полидисперсности частиц позволяет придать рассчитываемым спектрам экстинкции большую правдоподобность и соответствие свойствам реальных коллоидных систем. Дальнейшее развитие теории потребует, по-видимому, учета таких факторов, как несферичность наночастиц и существование у контактирующих наночастиц выраженных кристаллографических граней, наличие адсорбционного слоя с изменяющейся в радиальном направлении диэлектрической проницаемостью и ее неизотропной индикатрисой, а также некоторых других факторов. Кроме того, ре-

ализация варианта, выходящего за рамки квазистатического приближения в методе связанных мультиполей, как показывают расчеты в дипольном приближении, позволит получать более сглаженную форму контура спектра экстинкции для больших агрегатов. Однако расчет методом связанных мультиполей спектров экстинкции агрегатов, состоящих из сотен и тысяч частиц, потребует использования вычислительной техники со значительно большими возможностями, чем имеющиеся в настоящее время.

## Глава 4

# Оптические эффекты в системах связанных плазмонных наночастиц

Плазмонные дисперсные материалы в настоящее время являются одним из основных объектов исследования в области нанофотоники и наноплазмоники, поскольку эти материалы могут использоваться в качестве основы для сред с оптической памятью (см. детальное обсуждение в главе 1). Другое важное применение таких материалов — одномерные и двумерные нановолноводы. Исследование оптических эффектов в таких системах актуальны как с точки зрения понимания физики, так и с точки зрения использования таких сред в прикладных задачах.

В предыдущей главе работы рассмотрено влияние фактора полидисперсности на спектры плазмонного поглощения неупорядоченных колloidных агрегатов. В этой главе рассматривается влияние фактора полидисперсности на оптические процессы в агрегатах из плазмонно-резонансных наночастиц.

Отметим, что фотохромные эффекты наблюдаются и при облучении импульсным лазерным излучением не только колloidных, но и абляционных агрегатов, не имеющих адсорбционного слоя. Такие агрегаты образуются при осаждении наночастиц на диэлектрическую подложку в среде инертного газа с низким давлением при облучении мишени лазерным импульсом [109]. В данном случае существенный вклад в появление спектрального провала может вносить плавление и слияние исходных квазисферических частиц в резонансных доменах. Такое слияние может приводить к образованию частиц с вытянутой вдоль направления поляризации формой, резонансная частота которых смещается в длинноволновый диапазон. Кроме того, в таких условиях при слиянии малых частиц могут образовываться и крупные квазисферические частицы. Спектр плазмонного поглощения пар, состоящих из крупной частицы и наночастицы, лишь незначительно отличается от спектра одиночной крупной частицы. Следовательно, он будет смещен в коротковолновый диапазон. Отметим, что для образования крупной частицы тре-

буется сдвиг частиц друг к другу и, следовательно, это может происходить за времена порядка наносекунд. Исследование таких эффектов выходит за рамки представленной работы, а модели явления не должны противоречить экспериментальным данным по нелинейной рефракции в коллоидных системах с различной степенью агрегации.

В данной главе проведен анализ основных механизмов, лежащих в основе процесса взаимодействия многочастичного агрегата, состоящего из металлических наночастиц, с лазерным излучением с частотой, лежащей в области плазмонного поглощения этих частиц. На основе этого анализа построена математическая модель этого взаимодействия.

## 4.1. Оптодинамическая модель

В настоящей главе предложена модернизированная модель взаимодействия импульсного лазерного излучения с агрегатами, состоящими из произвольного числа частиц и дополненная учетом нескольких важных факторов.

По сравнению с первоначальным вариантом, описанным в [51], в данной модели реализован учет действия межчастичных светоиндуцированных оптических сил, позволяющий рассчитывать процессы в многочастичных агрегатах с произвольной геометрией и числом частиц; учтен фактор полидисперсности частиц, присущий экспериментальным объектам; учтена зависимость константы электронной релаксации металла от температуры и агрегатного состояния материала частицы, зависимость температуры плавления от размера частицы.

В общем случае, на каждую частицу агрегата действует равнодействующая сил, которая складывается из ван-дер-ваальсовых  $(F_{vdw})_i$ , упругих  $(F_{el})_i$ , оптических  $(F_{opt})_i$  сил, а также сил вязкого  $(F_v)_i$  и касательного межчастичного  $(F_f)_i$  трения. Рассмотрим эти взаимодействия подробно.

#### **4.1.1. Упругое, ван-дер-ваальсово взаимодействие, диссипативные силы касательного и межчастичного трения**

Силы ван-дер-ваальсова взаимодействия, силы касательного и межчастичного трения описаны в главе 2. Однако при описании упругого взаимодействия, связанного с деформацией полимерных адсорбционных слоев частиц, в данной модели следует учесть, что в каждый момент времени модули упругости АС контактирующих частиц, вообще говоря, не равны. Это приводит к следующему выражению для потенциальной энергии упругого взаимодействия АС частиц [93,110]:

$$(U_{\text{el},1})_{ij} = \frac{8}{15} (h_i + h_j - h_{ij})^{5/2} \left[ \frac{(r_i + h_i)(r_j + h_j)}{r_i + h_i + r_j + h_j} \right]^{1/2} \frac{(E_{\text{el}})_i \cdot (E_{\text{el}})_j}{(E_{\text{el}})_i + (E_{\text{el}})_j} H(h_i + h_j - h_{ij}), \quad (4.1)$$

где  $h_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| - (r_i + r_j)$  — межчастичный зазор:  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  — вектор, соединяющий центры частиц,  $r_i, r_j$  — радиусы частиц,  $H(x)$  — функция Хевисайда,  $h_i, h_j$  — толщины недеформированных АС частиц,  $(E_{\text{el}})_i, (E_{\text{el}})_j$  — эффективные модули упругости адсорбционных слоев частиц, значения которых определяются из условия баланса сил. Введение функции Хевисайда в выражении (4.1) связано с тем фактом, что энергия упругого взаимодействия равна нулю в отсутствие касания АС.

Выражение (4.1) может также описывать упругое взаимодействие частиц, одна из которых (или обе) не имеет АС ( $h_i = 0$ ). При этом вместо модуля упругости АС соответствующей частицы следует взять модуль упругости материала ядра частицы.

#### **4.1.2. Светоиндуцированные оптические силы**

Оптические силы [111], которые действуют на частицу  $i$  со стороны внешнего поля и соседних частиц, обусловленные взаимодействием светоиндуцированных диполей, выражаются через энергию взаимодействия этой частицы с локальным полем:

$$\left(\mathbf{F}_{\text{opt}}\right)_i = -\frac{\partial U_{\text{opt}}}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (4.2)$$

Потенциальная энергия оптического взаимодействия  $U_{\text{opt}}$ , складывается из энергий взаимодействия дипольных моментов каждой частицы ( $\mathbf{d}_i$ ) с внешним полем и другими частицами [111] (см. также [45, 81–83]):

$$U_{\text{opt}} = -\frac{1}{4} \operatorname{Re} \sum_{i=1}^N \left[ \mathbf{d}_i \cdot \mathbf{E}^*(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \mathbf{d}_i \cdot \left( \frac{\mathbf{d}_i}{\varepsilon_0 \alpha_i} - \mathbf{E}(\mathbf{r}_i) \right)^* - \varepsilon_0 \alpha_i |\mathbf{E}_0|^2 \right] \cdot H(\tau - t). \quad (4.3)$$

Здесь  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_i)$  — напряженность электрической составляющей внешнего электромагнитного поля в точке  $\mathbf{r}_i$  (см. выражение (2.28)), символ (\*) означает комплексное сопряжение,  $\alpha_i$  — дипольная поляризумость частицы,  $\tau$  — длительность лазерного импульса. Первое слагаемое в (4.3) описывает энергию взаимодействия частиц агрегата с внешним электромагнитным полем, второе слагаемое — энергию диполь-дипольного взаимодействия частиц агрегата. Выражение в круглых скобках соответствует части локального поля, создаваемого всеми частицами, которые окружают  $i$ -ю частицу агрегата; множитель  $\frac{1}{2}$  введен для исключения двойного учета взаимодействия.  $\mathbf{d}_i / \varepsilon_0 \alpha_i$  — локальное поле. Третье слагаемое — энергия взаимодействия системы изолированных частиц с внешним полем. Функция Хэвисайда  $H(\tau - t)$  позволяет учесть окончание лазерного импульса.

Светоиндуцированные дипольные моменты  $\mathbf{d}_i$  в агрегате рассчитываются методом связанных диполей (см. раздел 2.3) на каждом шаге итерации и при данной конфигурации частиц. Для имитации учета вклада во взаимодействие высших мультиполей, как уже отмечалось, вводится коэффициент перенормировки  $\xi$ , использование которого обеспечивает меньшие чем фактические межцентровые расстояния  $\mathbf{r}_{ij}$  для пар ближайших частиц [11]. Таким образом, межцентровые расстояния  $\mathbf{r}'_{ij}$ , используемые в расчетах метода связанных диполей, определяются следующим условием:

$$\mathbf{r}'_{ij} = \begin{cases} \xi^{-1} \mathbf{r}_{ij}, & |\mathbf{r}_{ij}| \leq 1.5(r_i + r_j) \\ \mathbf{r}_{ij}, & |\mathbf{r}_{ij}| > 1.5(r_i + r_j) \end{cases}. \quad (4.4)$$

Значение коэффициента определяется по сходству результатов расчета спектров экстинкции агрегатов наночастиц серебра с аналогичными экспериментальными спектрами. Стоит отметить, что использование в настоящей главе метода связанных мультиполей на данный момент невозможно, поскольку данный метод требует, чтобы все частицы агрегата имели одинаковую поляризумость.

В настоящей работе учтен важный фактор, учитывающий температурную зависимость константы электронной релаксации и ее изменение при фазовом переходе в жидкое состояние. Это изменение связано с тем, что кристаллическая решетка насыщается дефектами типа вакансий, что отражается на оптических константах материала частицы (см. рис. 2.13 в [6]). В конечном счете, это может привести к снижению добротности плазмонного резонанса и, по сути, к его исчезновению при плавлении частицы (см. рис. 2.12 в [6]). Если исходить из линейной зависимости концентрации фононов от температуры [112], то константа релаксации пропорциональна температуре металла:

$$(\Gamma_\infty)_i \sim (T_i)_i,$$

где  $(T_i)_i$  — температура ионной компоненты  $i$ -й частицы.

Плавление частицы приводит к скачкообразному увеличению константы релаксации вплоть до значения  $\Gamma_{\text{liq}}$  — значение константы релаксации для жидкого металла при температуре плавления. Оценка этого значения (ввиду отсутствия прямых данных) может быть получена на основе значений оптических констант металлов при различных температурах, включая фазовый переход и изменения коэффициентов отражения металлов при фазовом переходе [113,114]. В рамках рассматриваемой модели такое увеличение константы релаксации в процессе плавления аппроксимируется линейной зависимостью от доли жидкой фазы частицы, или, в терминах тепловых энергий, величина  $(\Gamma_\infty)_i$  пропорциональна фактору:

$$(\Gamma_{\infty})_i \sim \frac{(\mathcal{Q}_i)_i - (\mathcal{Q}_l)_i}{(\mathcal{Q}_2)_i - (\mathcal{Q}_l)_i}, (\mathcal{Q}_l)_i = C_i V_i \cdot T_L(r_i), (\mathcal{Q}_2)_i = (\mathcal{Q}_l)_i + L V_i \quad (4.5)$$

где  $(\mathcal{Q}_i)_i$  — тепловая энергия, переданная ионной компоненте частицы,  $(\mathcal{Q}_l)_i$  — тепловая энергия, соответствующая началу плавления частицы,  $(\mathcal{Q}_2)_i$  — тепловая энергия, соответствующая окончанию плавления частицы,  $C_i = 2.5 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3\text{К}$  — объемная теплоемкость ионной компоненты материала частицы [115],  $T_L(r_i)$  — зависимость температуры плавления наночастицы от ее радиуса,  $L$  — объемная теплота плавления металла.

Таким образом, в рамках принятых приближений, константа релаксации материала частицы может быть описана следующим выражением:

$$(\Gamma_{\infty})_i = \Gamma_0 \cdot \left[ \frac{(T_i)_i}{T_0} + \frac{(\mathcal{Q}_i)_i - (\mathcal{Q}_l)_i}{(\mathcal{Q}_2)_i - (\mathcal{Q}_l)_i} \left( \frac{\Gamma_{\text{liq}}}{\Gamma_0} - \frac{T_L(r_i)}{T_0} \right) H((\mathcal{Q}_2)_i - (\mathcal{Q}_i)_i) H((\mathcal{Q}_i)_i - (\mathcal{Q}_l)_i) \right]. \quad (4.6)$$

Зависимость температуры плавления частицы от ее радиуса для  $R_i \geq 2 \text{ нм}$  аппроксимируется выражением [116] (здесь  $r_i$  — в нм):

$$T_L(R_i) = T_{L,\infty} \cdot \left( 1 - \frac{1 \text{ нм}}{r_i} \right), \quad (4.7)$$

где  $T_{L,\infty}$  — температура плавления макрообразца металла (в рассматриваемом случае — серебра).

#### **4.1.3. Термодинамические характеристики системы**

Важнейшим фактором действия лазерного излучения на наночастицы является их нагрев, что приводит к изменению как оптических характеристик частиц, так и характеристик АС. Поглощаемая мощность  $W_i$  лазерного излучения в дипольном приближении описывается выражением [111]:

$$W_i = \frac{\omega |\mathbf{d}_i|^2}{2\epsilon_0} \text{Im} \left( \frac{1}{\alpha_i^*} \right). \quad (4.8)$$

Поглощение лазерного излучения приводит в первую очередь к нагреву свободных электронов наночастицы, а те уже разогревают ионную подсистему. Изменение температуры  $(T_e)_i$  электронной компоненты, обусловленное поглощением частицей энергии падающей электромагнитной волны и теплообменом с ионной компонентой, описывается выражением [51, 115]:

$$(C_e)_i \frac{d(T_e)_i}{dt} = -g[(T_e)_i - (T_i)_i] + \frac{W_i}{V_i}. \quad (4.9)$$

Здесь  $(C_e)_i$  — объемная теплоемкость электронной компоненты [115]:  $(C_e)_i = 68(T_e)_i \text{Дж}/\text{м}^3 \cdot \text{К}$ ,  $V_i$  — объем частицы,  $g = 4 \times 10^{16} \text{Дж}/\text{м}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{с}$  — скорость энергетического обмена между электронной и ионной подсистемами, не зависящая от температуры при температурах выше температуры Дебая [117–119].

Изменение температуры  $(T_i)_i$  ионной компоненты частицы определяется теплообменом с электронной компонентой и окружающей средой. Для удобства учета фазового перехода кристалл-жидкость в частицах вместо уравнения для  $T_i$  используется уравнение для тепловой энергии решетки  $Q_i$ :

$$\frac{d(Q_i)_i}{dt} = gV_i[(T_e)_i - (T_i)_i] + (q_l)_i V_i, \quad (4.10)$$

где  $(q_l)_i$  — тепловой поток на единицу объема, описывающий тепловые потери [51]:

$$(q_l)_i = -\frac{3}{2R_i}(\chi_m c_{m0} \rho_m)^{1/2} \cdot [(T_i)_i - T_0] \cdot t^{-1/2}, \quad (4.11)$$

$\chi_m$  — теплопроводность межчастичной среды,  $c_{m0}$  — ее теплоемкость и  $\rho_m$  — плотность.

Температура ионной компоненты с учетом процесса плавления, выражается через  $(Q_i)_i$ :

$$(T_i)_i = \frac{(Q_1)_i}{C_i V_i} H((Q_1)_i - (Q_i)_i) + \frac{(Q_i)_i - (Q_2)_i}{C_i V_i} H((Q_i)_i - (Q_2)_i) + T_L(R_i) H((Q_i)_i - (Q_q)_i) . \quad (4.12)$$

При поглощении лазерного излучения частица и окружающая ее среда нагреваются, и это приводит к изменению модуля упругости АС.

Изменение модуля упругости при нагреве связано с разрушением связей в полимерной «сетке» АС. Это происходит за конечное время релаксации  $\tau_r$ , которое можно описать выражением [51,120]:

$$\tau_r(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{U_f}{k_B T}\right). \quad (4.13)$$

В данной модели значение  $\tau_0$  принимается равным  $10^{-12}$  с [51,120],  $U_f$  — энергия химической связи в материале полимерного АС (в данных расчетах принята равной порядка 1 эВ, что характерно для энергии химической связи полимеров). С учетом конечного времени релаксации зависимость от температуры модуля упругости АС описывается следующим уравнением [51]:

$$\frac{d(E_{el})_i}{dt} = -\frac{(E_{el})_i}{\tau_r((T_m)_i)}, \quad (4.14)$$

где  $(T_m)_i$  — средняя температура прогретой области около  $i$ -ой частицы:

$$(T_m)_i = \frac{(T_i)_i + T_0}{2}, \quad (4.15)$$

$T_0$  — температура окружающей среды.

## 4.2. Результаты и их обсуждение

### 4.2.1. Изменение резонансных свойств плазмонных наночастиц при изменении их агрегатного состояния

Важным фактором в процессе взаимодействия лазерного излучения с системой наночастиц является изменение оптических свойств материала частицы вследствие нагрева и плавления. Рассмотрим этот фактор более подробно. При

увеличении температуры материала частиц растет концентрация фононов. Вследствие этого растет и частота рассеяния электронов на фононах, что приводит к увеличению константы электронной релаксации (при температурах выше температуры Дебая константа электронной релаксации растёт пропорционально первой степени температуры). При плавлении происходит разрушение кристаллической решетки. Отсутствие периодической структуры приводит к рассеянию электронов проводимости на ионах. То есть при плавлении происходит скачкообразное увеличение константы релаксации (см. выражение (4.5)).

Увеличение константы релаксации приводит к изменению диэлектрической проницаемости материала частиц. Это можно показать, воспользовавшись моделью Друде:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon' + i\varepsilon'' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 - i\omega\Gamma} \\ \varepsilon' &= 1 - \frac{\omega_p^2}{\Gamma^2 + \omega^2} \\ \varepsilon'' &= -\frac{\omega_p^2\Gamma}{\omega(\Gamma^2 + \omega^2)}.\end{aligned}\quad (4.16)$$

Из этих выражений видно, что при  $\Gamma \ll \omega$  изменение константы релаксации приводит к изменению мнимой части диэлектрической проницаемости при слабо меняющейся действительной части.

Подобные изменения константы релаксации приводят к изменению оптических свойств частиц. Рассмотрим это на примере трёх металлов.

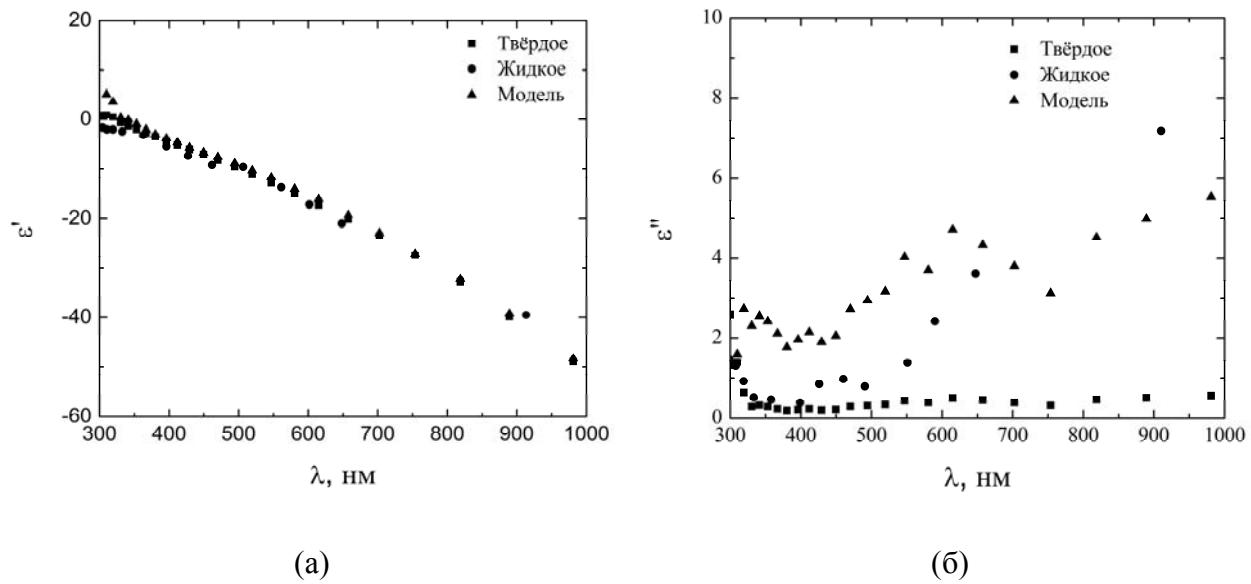


Рис. 4.1. Действительная (а) и мнимая (б) часть диэлектрической проницаемости жидкого [121] (квадраты) и твёрдого [102] (круги) серебра. Для сравнения приведены расчеты для жидкого серебра по представленной в данном главе модели (треугольники)

На рис. 4.1 представлена диэлектрическая проницаемость серебра в твёрдом и жидкоком состоянии. Из рисунка видно, что плавление серебра действительно приводит к значительному увеличению мнимой части диэлектрической проницаемости при незначительном изменении действительной части. Это приводит к тому, что максимум спектра экстинкции частиц серебра при плавлении значительно уменьшается (рис. 4.2). Стоит отметить, что применение разработанной модели к описанию оптических свойств жидкого серебра дает адекватные результаты (см. рис. 4.1 и рис. 4.2).

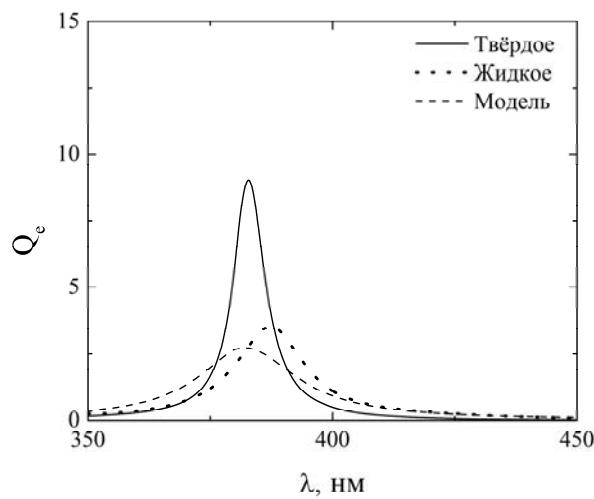


Рис. 4.2. Спектры экстинкции серебряной частицы радиусом 5 нм в твердом и жидкому состояниях.

На рис. 4.3–4.6 представлены аналогичные результаты для золота и меди.

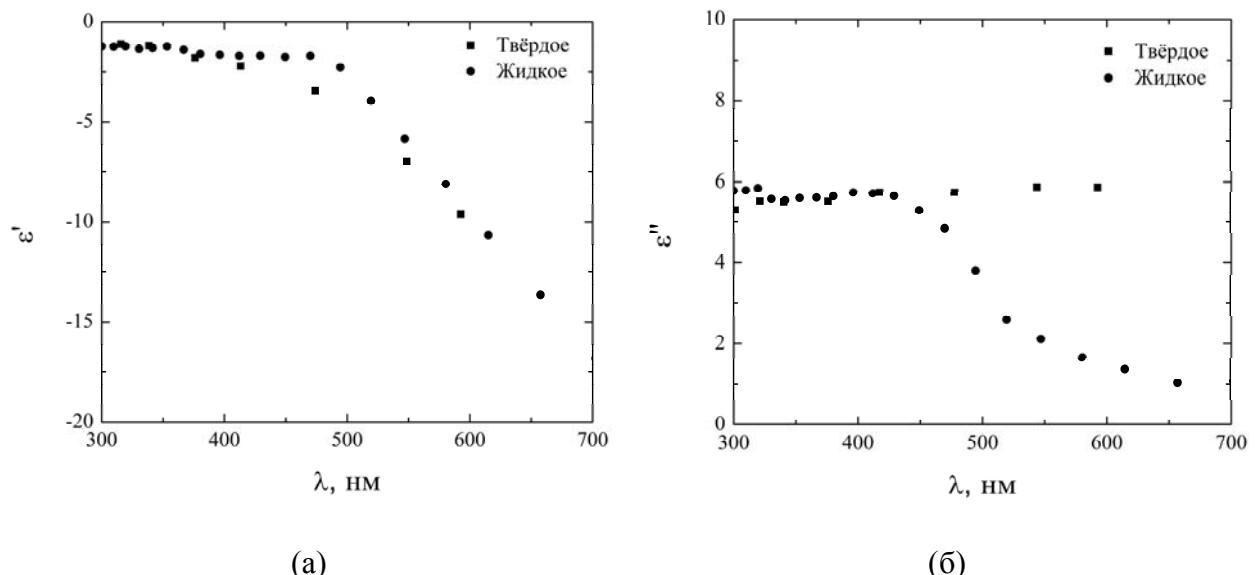


Рис. 4.3. Действительная (а) и мнимая (б) часть диэлектрической проницаемости жидкого [121] (квадраты) и твёрдого [102] (круги) золота.

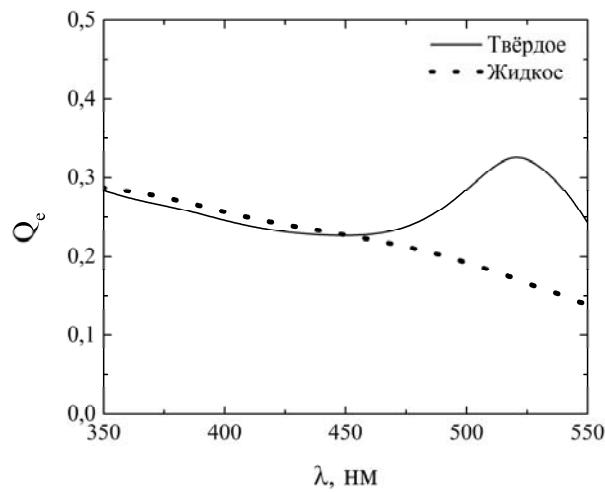
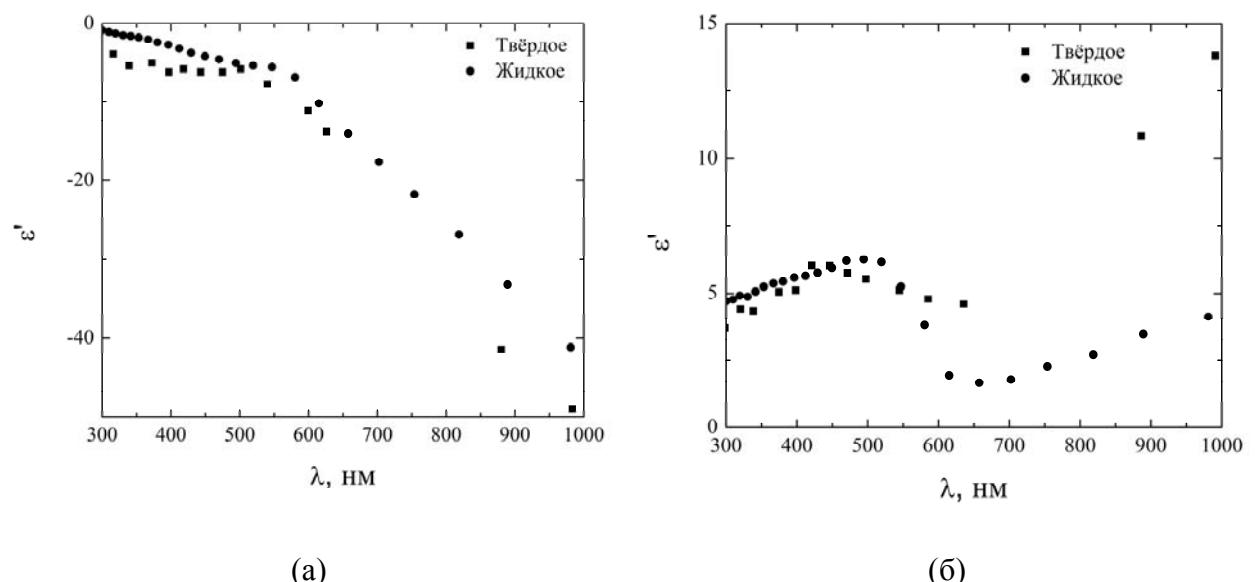


Рис. 4.4. Спектры экстинкции золотой частицы радиусом 5 нм в твердом и жидкому состояниях



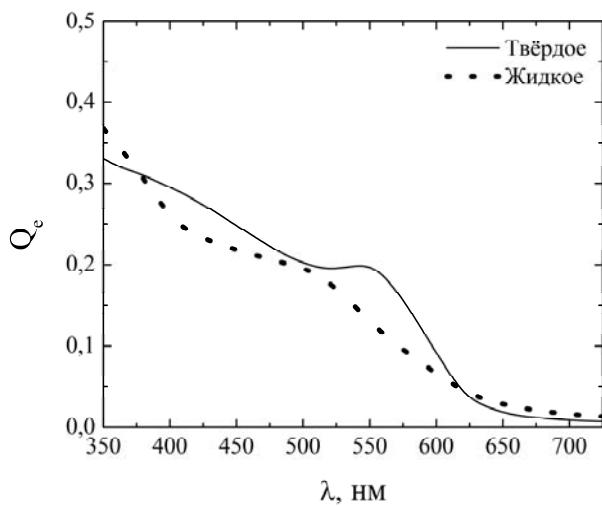


Рис. 4.6. Спектры экстинкции медной частицы радиусом 5 нм в твердом и жидком состояниях.

Обсуждаемый в настоящем разделе эффект изменения оптических свойств металлов при плавлении наночастиц важен не только в рамках изучения фотохромных эффектов в дисперсных системах. Изучение таких процессов актуально в задачах повышения чувствительности методов спектрального анализа примесных материалов в коллоидных системах при воздействии излучением высокой интенсивности, при локальном лазерном возбуждении плазмон-поляритона в нановолноводах из цепочек плазмонных наночастиц, при спектрально-селективном воздействии на резонансные домены многочастичных коллоидных агрегатов. Актуальность таких задач отмечается при исследовании воздействия 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 (Na, Hg), в которых образуются аэрозоли из жидких наночастиц, которые 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, внедренные в биологическую ткань и т. д.

#### **4.2.2. Общая картина процесса воздействия лазерного импульса на резонансный домен на примере Ag димера**

На рис. 4.7 продемонстрирован результат применения оптодинамической модели на примере монодисперсного димера. Рассмотрим действие пикосекундного лазерного импульса (рис. 4.7 (а), (б)). С момента начала импульса происходит нагрев электронной компоненты материала частицы (рис. 4.7(а,2)). В результате теплообмена между электронной и ионной компонентой происходит нагрев и ионной компоненты (рис. 4.7(а,3)). Через  $t \approx 6$  пс начинается плавление частицы, продолжающееся до  $t \approx 8$  пс (на графике температуры ионной компоненты этот процесс характеризуется небольшой «полочкой»). В результате плавления частица утрачивает резонансные свойства, что приводит к уменьшению поглощения частицей энергии лазерного излучения. Это приводит прекращению роста температуры электронной компоненты (и даже небольшому охлаждению). Плавление отражается и на спектре экстинкции димера (рис. 4.7(б,2)): практически исчезает максимум плазмонного поглощения. Такие изменения в резонансном домене названы «динамической модификацией». В то же время, поскольку температура электронной компоненты всё еще намного выше температуры ионной, нагрев последней продолжается даже после окончания импульса, достигая максимума при  $t \approx 25$  пс. Высокая температура ионной компоненты приводит к разрушению полимерных связей в АС частиц, что приводит к уменьшению модуля упругости (рис. 4.7(а,4)). Изменение модуля упругости приводит к смещению баланса упругих сил отталкивания и ван-дер-ваальсовых сил притяжения в пользу последних. Однако вследствие инерционности системы смещение частиц происходит значительно позже изменений в балансе сил (рис. 4.7(а,1)).

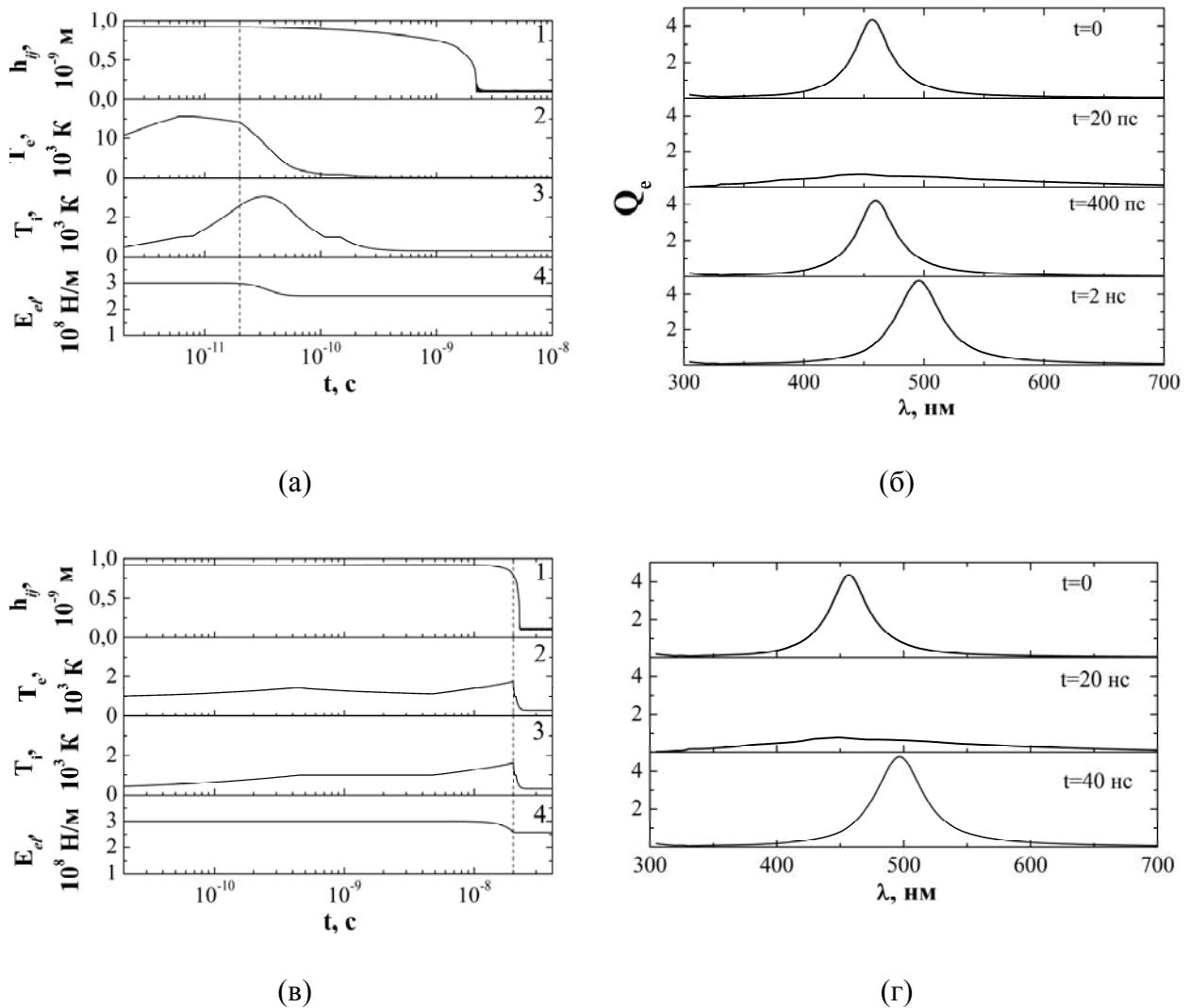


Рис. 4.7. (а), (в) динамика основных параметров (1 — межчастичный зазор, 2 — температура электронной компоненты, 3 — температура ионной компоненты, 4 — модуль упругости АС), (б), (г) динамика спектров экстинкции монодисперсного димера при воздействии лазерным излучением длительностью (а), (б) —  $\tau = 20$  пс; (в), (г) —  $\tau = 20$  нс. Интенсивность излучения (а), (б) —  $I = 7.5 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>; (в), (г) —  $I = 8.3 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>.

В дальнейшем происходит охлаждение частицы, прекращается уменьшение модуля упругости ( $t \approx 60$  пс), частица кристаллизуется ( $t \approx 100\text{--}150$  пс). Кристаллизация и дальнейшее охлаждение частицы приводят ( $t \approx 300\text{--}1000$  пс) к восстановлению в спектре максимума плазмонного поглощения (рис. 4.7(б,3)) и, поскольку частицы в этот промежуток времени не успели существенно сблизиться, спектр экстинкции димера практически тождественен исходному спектру. Сближение же частиц происходит на временах  $t \approx 1000\text{--}2000$  пс (рис. 4.7(а,1)), что приводит к смещению спектра экстинкции в длинноволновую область. Эти изменения

ния сохраняются в течение длительного времени и названы «статической модификацией».

Воздействие наносекундного лазерного импульса имеет ряд особенностей. Интенсивность лазерного излучения, необходимая для статической модификации, на 2 порядка ниже, чем для пикосекундного импульса. Следствием этого является равенство температур электронной и ионной компоненты частиц (рис. 4.7(в,2,3)), поскольку скорости теплообмена между электронной и ионной компонентой частицы достаточно для выравнивания их температур. Кроме того, существенное изменение модуля упругости АС частиц происходит в пределах действия импульса (рис. 4.7(в,4)) . Вследствие этого частицы начинают сближаться до окончания действия импульса. При больших интенсивностях лазерного импульса частицы успеют сблизиться до контакта металлических ядер до окончания действия импульса.

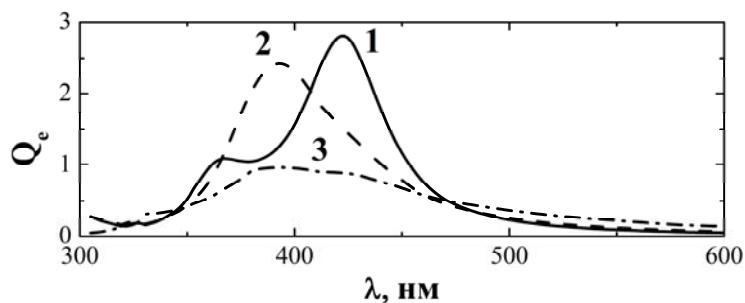


Рис. 4.8. Демонстрация динамической эволюции спектров экстинкции полидисперсного димера ( $r_1 = 2$  нм,  $r_2 = 7$  нм): 1 — начальный спектр, 2 — через 2 пс после начала импульса (малая частица жидкая), 3 — через 20 пс после начала импульса (обе частицы жидкые),  $I = 2.6 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>.

Процесс воздействия лазерного импульса на полидисперсный димер носит более сложный характер. Ограничимся описанием динамических спектральных изменений. В полидисперсном димере первой плавится малая частица. При этом в спектре вместо двух резонансов (рис. 4.8(1)) остаётся один, соответствующий резонансу большой частицы (рис. 4.8(2)). Если интенсивность излучения достаточна, расплавится и вторая частица, что отразится и на спектре (рис. 4.8(3)).

#### **4.2.3. Зависимость оптодинамических процессов в резонансных доменах от длительности воздействующего лазерного импульса**

В данном разделе исследуются общие закономерности изменения основных характеристик монодисперсного домена на примере Ag димера в диапазоне длительностей импульса от  $10^{-11}$  до  $10^{-5}$  с.

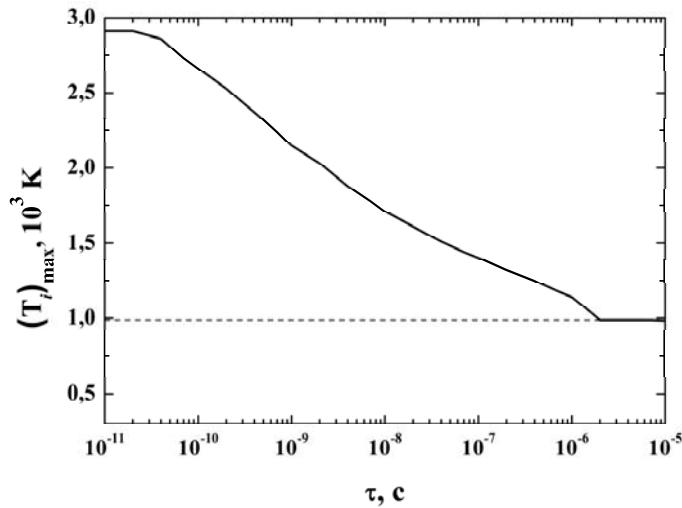


Рис. 4.9. Зависимость максимальной ионной температуры частиц монодисперсного Ag димера ( $r_1 = r_2 = 5$  нм), достигаемой при воздействии импульса с пороговой интенсивностью, от длительности импульса. Пунктирная линия показывает температуру плавления частиц.

На рис. 4.9 представлена зависимость от длительности лазерного импульса максимальной температуры ( $(T_i)_{\max}$ ) ионной компоненты металлического ядра частиц, при которой достигается статическая фотомодификация Ag димера (ближение частиц). Особенности поведения данной кривой объясняются кинетикой изменения модуля упругости адсорбционного слоя частиц. Скорость изменения

модуля упругости АС частиц возрастает с ростом температуры ионной компоненты материала частиц  $\left| \frac{dE_{el}}{dt} \right| \sim \exp(-U / k_B T_i)$  [51]. Из этого соотношения следует

уменьшение температуры  $(T_i)_{\max}$  с ростом длительности импульса: для фотомодификации при малых длительностях импульса требуется высокая температура, чтобы модуль упругости АС успел уменьшиться за время импульса до значения, достаточного для сближения частиц под действием ван-дер-ваальсова притяжения и проявления статической модификации домена. Однако в диапазоне  $\tau = 2 \cdot 10^{-6}$  –

$10^{-5}$  с  $(T_i)_{\max}$  опускается до температуры плавления частиц и ниже. Проявление фотомодификации в этом диапазоне зависит не от максимально достигаемой температуры, а от скорости ее изменения  $\frac{d(T_i)_{\max}}{dt}$ .

Из рис. 4.9, видно, что в диапазоне  $\tau = 10^{-11}-10^{-10}$  с максимальная температура меняется слабо. Это объясняется конечной скоростью обмена между электронной и ионной компонентой. Если при больших длительностях импульса температура ионной компоненты материала частицы начинает уменьшаться сразу после окончания действия, то в случае импульсов малой длительности температура ионной компоненты продолжает расти и после окончания действия импульса за счет энергии, запасенной в электронной компоненте материала частицы.

При длительности импульса меньшей эффективного времени теплообмена между электронной и ионной компонентой ( $\tau < 10^{-11}-10^{-10}$  с) процесс взаимодействия лазерного импульса с частицами можно рассматривать состоящим из двух этапов. Вначале происходит относительно быстрая передача энергии лазерного импульса электронной компоненте, температура которой не влияет на динамику модуля упругости АС частицы. Уже после этого имеет место относительно медленный процесс передачи энергии от электронной к ионной компоненте. В таких условиях это приводит к тому, что динамика нагрева не зависит от длительности импульса при соответствии плотности энергии импульса пороговой, то есть достаточной для статической фотомодификации вследствие плавления АС частиц.

На рис. 4.10 представлены зависимости от длительности импульса значений интенсивности (а) и плотности энергии импульса (б), при достижении которых проявляется статическая модификация.

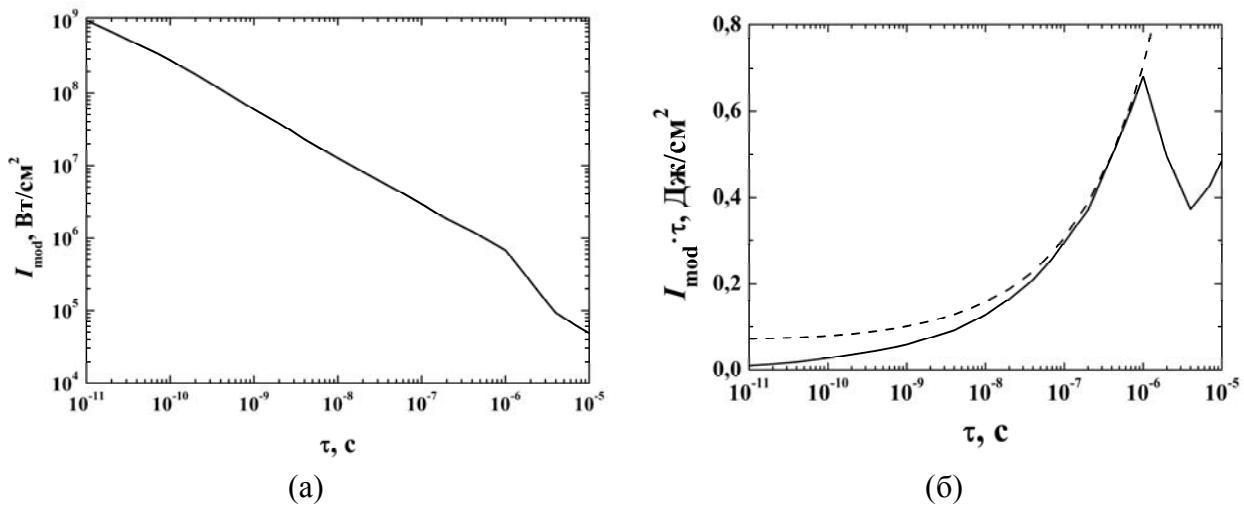


Рис. 4.10. Зависимость от длительности импульса пороговых значений интенсивности (а) и плотности энергии излучения (сплошная линия) с аппроксимационными значениями (4.20) (пунктир) (б), соответствующими статическому порогу фотомодификации монодисперсного Ag димера.

Для объяснения роста пороговой плотности энергии ( $I_{\text{mod}} \cdot \tau$ ) с увеличением длительности импульса в диапазоне  $\tau = 10^{-11} \div 10^{-6}$  с на рис. 4.10б необходимо учесть следующее.

Во-первых, потери энергии нагреваемой частицы ( $Q$ ) вблизи максимальной температуры ионной компоненты  $T_i$  определяются теплопотерей в окружающую среду (см. выражение (4.11))

$$Q \sim q \cdot \tau, \quad q \sim T_i \cdot t^{-1/2}. \quad (4.17)$$

Полагая, что поглощаемая энергия излучения, в конечном счете, расходуется на нагрев окружающей среды, имеем:  $I \cdot \tau \sim T_i \cdot \tau^{1/2}$ .

Во-вторых,  $T_i$  должна достигать значений, при которых за время порядка длительности импульса упругость АС успевает существенно уменьшиться. То есть, длительность импульса  $\tau$  и время релаксации  $\tau_r$  АС (см. выражение (4.13)) должны быть одного порядка:

$$\tau \sim \tau_r = \tau_0 \left[ \exp \left( -\frac{U_f}{k_B T_i} \right) \right]^{-1}. \quad (4.18)$$

Выражая из (4.18) необходимую температуру  $T_i$  и подставляя в (4.17), получаем оценку для пороговой плотности энергии:

$$I_{\text{mod}} \cdot \tau \sim T_i \tau^{1/2} = \frac{U_f \cdot \tau^{1/2}}{k_B \ln(\tau / \tau_0)}. \quad (4.19)$$

Из выражения (4.19) видно, что при длительности импульса  $\tau \geq 10\tau_0$  (что и выполняется в нашем случае) пороговая интенсивность должна падать (см. рис. 4.10а) ( $dI_{\text{mod}} / d\tau < 0$ ), а пороговая плотность энергии – расти (рис. 4.10б) ( $d(I_{\text{mod}}\tau) / d\tau > 0$ ).

Вводя подгоночные параметры  $A$  и  $W_0$ , получаем следующее выражение:

$$I_{\text{mod}} \cdot \tau = A \frac{U_f \cdot \tau^{1/2}}{k_B \ln(\tau / \tau_0)} + W_0. \quad (4.20)$$

Значения этих параметров  $A \approx 0.67 \text{ Дж/К}\cdot\text{см}^2\cdot\text{с}^{1/2}$ ,  $W_0 \approx 0.06 \text{ Дж/см}^2$  выбирались таким образом, чтобы в диапазоне  $\tau = 10^{-9} \div 10^{-6} \text{ с}$  достигалось наилучшее совпадение аппроксимационной зависимости (4.20) с зависимостью  $I_{\text{mod}}(\tau)\cdot\tau$ , полученной численно с помощью оптодинамической модели. В этом диапазоне частицы находятся в жидком состоянии, а это означает, что из-за существенного ослабления их резонансных свойств (см. выражение (4.6)) взаимодействие излучения с ними происходит при значительно более низком сечении поглощения.

Расхождение расчетной и аппроксимационной кривых как на малых ( $< 10^{-9} \text{ с}$ ), так и больших ( $> 10^{-6} \text{ с}$ ) временах (рис. 4.10б), на которых у аппроксимационной зависимости продолжается монотонный рост, связано с большей, чем в диапазоне ( $10^{-9} < \tau < 10^{-6} \text{ с}$ ) величиной сечения поглощения. В первом случае ( $\tau < 10^{-9} \text{ с}$ ) это связано с тем, что частица не успевает перейти в жидкое состояние за время действия импульса (сечение поглощения максимально и порог фотомодификации  $I_{\text{mod}}\cdot\tau$  низкий). Во втором случае ( $\tau > 10^{-6} \text{ с}$ ) с уменьшением соотношения жидкой и твердой фазы в материале частицы (ее приближением к полной кристаллизации) сечение поглощения также растет по мере увеличения длительности импульса. Большое сечение поглощения означает и более эффективное ис-

пользование энергии лазерного излучения в условиях резонанса. Рост же пороговой плотности энергии на промежуточных временах ( $10^{-9} < \tau < 10^{-6}$  с), в основном, определяется температурой (удовлетворяющей выражению (4.18)), которая необходима для плавления АС за время импульса. Эти же объяснения справедливы для дальнейшего повышения пороговой плотности энергии в диапазоне  $\tau > 4 \cdot 10^{-6}$  с, когда плавление частиц отсутствует.

#### **4.2.4. Общие закономерности лазерно-индуцированной фотомодификации резонансных доменов агрегатов наночастиц в поле пикосекундных лазерных импульсов при произвольной функции распределения частиц по размерам (на примере димера)**

Для количественного описания процесса фотомодификации введем фактор модификации спектра:

$$\mu_f = \frac{\int_0^{\infty} |Q_{e0}(\lambda) - Q_e(\lambda)| d\lambda}{\int_0^{\infty} Q_{e0}(\lambda) d\lambda}, \quad (4.18)$$

где  $Q_{e0}(\lambda)$  — спектр экстинкции до начала модификации,  $Q_e(\lambda)$  — спектр экстинкции на момент окончания модификации. На рис. 4.11 для наглядности продемонстрированы начальные и разностные спектры экстинкции, соответствующие различному фактору модификации спектра димера.

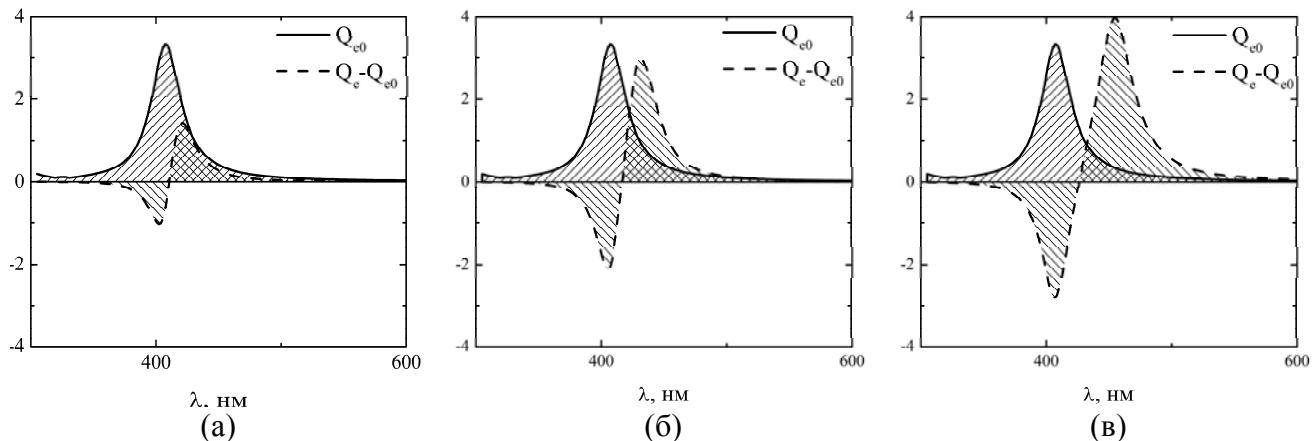


Рис. 4.11. Начальные и разностные спектры экстинкции димера, соответствующие фактору модификации: (а) — 0.4, (б) — 1, (в) — 1.6. Штриховкой показан числитель и знаменатель выражения (4.18).

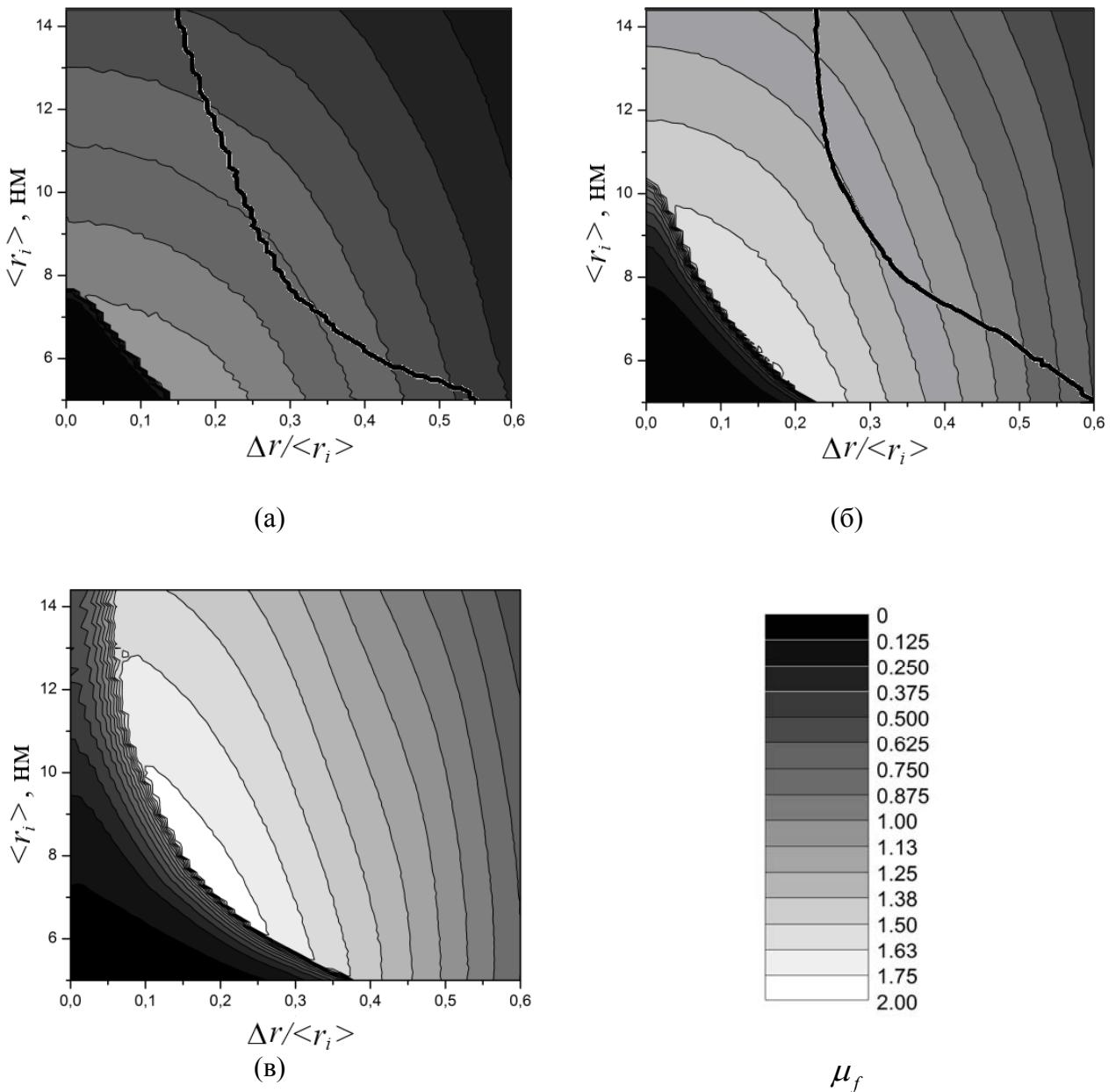


Рис. 4.12. Гистограммы фактора статической фотомодификации Ag димера в зависимости от среднего размера частиц  $\langle r_i \rangle$  и степени полидисперсности при различных значениях толщины АС частиц  $h_i$ : (а) — 0.65 нм, (б) — 1.3 нм, (в) — 1.8 нм. Интенсивность излучения  $I = 4.26 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup> Жирной черной линией на (а), (б) выделена граница пороговой области статической модификации для интенсивности  $I = 1.06 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. Справа внизу приведена шкала  $\mu_f$ . Получено по серии 18 000 расчетов.

Для димеров с различной толщиной АС получены гистограммы распределения фактора статической фотомодификации в зависимости от среднего размера частиц и степени их полидисперсности, которые приведены на рис. 4.12. Применение различных методик приготовления наноколлоидов благородных металлов

приводит к различию, как средних размеров частиц дисперсной фазы, так и степени их полидисперсности. Возникает вопрос: как эти параметры отразятся на характере взаимодействия коллоидных систем с лазерным излучением? Представленные на рис. 4.12 гистограммы позволяют предсказать степень проявления лазерного фотохромного эффекта в коллоидной системе или в нанокомпозитном материале, содержащем дисперсное серебро при заданной интенсивности излучения. Отметим также, что даже при одинаковой начальной толщине АС, межчастичное расстояние  $h_{12}$  варьируется в зависимости от размеров частиц. Например: при  $h_i = 0.65 \text{ нм} — h_{12} = 0.82 \div 1.05 \text{ нм}; h_i = 1.3 \text{ нм} — h_{12} = 1.82 \div 2.15 \text{ нм}; h_i = 1.8 \text{ нм} — h_{12} = 2.61 \div 3.0 \text{ нм}$ . Эти вариации вызваны возрастанием ван-дерваальсова притяжения частиц с увеличением их радиуса, что приводит к большему сжатию АС слоев в области контакта.

В приведенных расчетах для каждого конкретного димера длина волны лазерного излучения соответствовала максимуму его спектра экстинкции, а интенсивность излучения составляла  $I = 4.26 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$ , которая несколько ниже порогового значения, соответствующего началу проявления необратимой статической модификации для монодисперсных димеров с  $r_1 = r_2 = 5 \text{ нм}$ .

При малых значениях среднего радиуса и степени полидисперсности частиц (левый нижний угол) фотомодификация не происходит: интенсивность излучения оказывается меньше порогового значения для данных типов димеров. Кроме того, на рис. 4.12 а, б жирной черной линией выделена граница пороговой области статической модификации для интенсивности  $I = 1.06 \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$  (слева от этой границы модификация отсутствует). Таким образом, из рисунка видно уменьшение порога фотомодификации при увеличении степени полидисперсности, что обусловлено сильным нагревом малых частиц [122]. Но при дальнейшем увеличении степени полидисперсности наблюдается постепенное уменьшение фактора модификации. Это связано с уменьшением влияния на спектр малой частицы в сравнении с большой. Такая же тенденция наблюдается и при увеличении среднего радиуса частиц. Хотя при этом абсолютное интегральное изменение спектра растет, но относительное — падает.

Еще одной причиной изменения фактора фотомодификации является электродинамическое взаимодействие частиц, которое приводит к локальному увеличению дипольного момента частиц и, соответственно, к увеличению их сечения поглощения (см. выражения (2.32) и (2.39)). Для пояснения этого рассмотрим диполь-дипольное взаимодействие частиц в выражении (2.32) на примере монодисперсного димера. Поскольку в нашем случае ось димера коллинеарна поляризации внешнего поля, будем рассматривать лишь проекции векторных и тензорных величин на эту ось (опуская соответствующие индексы). В монодисперсном димере величины  $\alpha_i$ ,  $r_i$ ,  $\varepsilon_i$  одинаковы, поэтому в дальнейшем индексы при этих величинах опустим. Тогда электродинамическое взаимодействие частиц будет определяться коэффициентом  $|\alpha_i \cdot G_{\alpha\beta}(\mathbf{r}'_{ij})|$ , который определяет добавку к сечению экстинкции частиц (выражения (2.32) и (2.34)) и, в нашем случае, примет следующий вид:

$$|\alpha \cdot G(r)| = r^3 \left| \frac{2k(\varepsilon - \varepsilon_m)}{\varepsilon + 2\varepsilon_m - \frac{2}{3}i(rk)^3(\varepsilon - \varepsilon_m)} \cdot \left( \frac{1}{kr_{12}^3} - \frac{i}{r_{12}^2} \right) \right|, \quad (4.19)$$

где  $r_{12} = 2r + h_{12}$  — межцентровое расстояние в димере. Воспользовавшись тем, что  $kr_{12} \ll 1$ , запишем:

$$|\alpha \cdot G(r_{12})| \approx \frac{2|\varepsilon - \varepsilon_m|}{|\varepsilon + 2\varepsilon_m|} \cdot \frac{r^3}{(2r + h_{12})^3} = \frac{2|\varepsilon - \varepsilon_m|}{|\varepsilon + 2\varepsilon_m|} \cdot \frac{1}{\left(2 + \frac{h_{12}}{r}\right)^3}. \quad (4.20)$$

Отсюда очевидно, что увеличение радиуса частиц приводит к увеличению диполь-дипольного взаимодействия частиц, а увеличение межчастичного зазора — к его уменьшению. Эта тенденция сохраняется и в полидисперсном случае. Очевидно, что это приведет и к соответствующему изменению поглощаемой димером энергии излучения. Таким образом, при увеличении толщины АС частиц, граница области модификации смещается в область большей степени полидисперсности и большего среднего радиуса частиц.

#### ***4.2.5. Общие закономерности лазерно-индуцированной фотомодификации спектра плазмонного поглощения многочастичных неупорядоченных агрегатов***

В предыдущих разделах настоящей главы с помощью оптодинамической модели исследовались процессы воздействия излучения на резонансные домены, состоящие из малого числа частиц. В настоящем разделе оптодинамическая модель применяется для исследования воздействия излучения на многочастичные локально анизотропные агрегаты со структурой близкой к естественной.

Такое воздействие носит следующий характер: в зависимости от длины волны лазерного излучения модификации будут подвергаться лишь небольшое число частиц агрегата, принадлежащих к резонансным доменам, резонансная частота которых близка к частоте лазерного излучения. В этих условиях данные о воздействии излучения на простейшие резонансные домены позволяют понять и описать физику процессов, происходящих в резонансных доменах многочастичных агрегатов.

Именно исследование воздействия на многочастичные агрегаты позволяет сравнить полученные результаты с экспериментальными результатами воздействия лазерного излучения на образцы (наноколлоиды, нанокомпозитные материалы), оценить предсказательную силу разработанной оптодинамической модели и способность модели объяснить физику происходящих в колloidных системах подобного типа процессов. Кроме того, только исследование процессов в многочастичных агрегатах позволяет выявить и объяснить спектрально-селективные воздействие на колloidные агрегаты — фотохромные реакции дисперсных материалов, содержащих колloidные агрегаты благородных металлов.

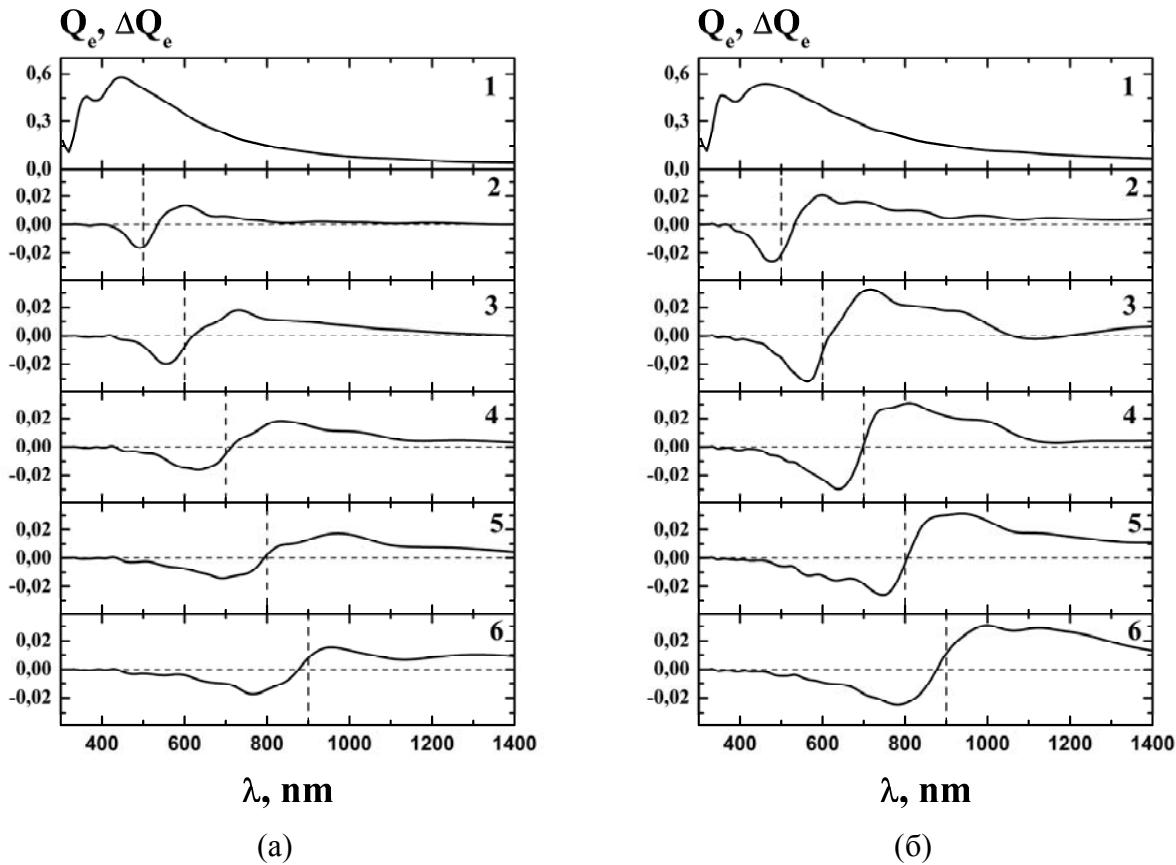


Рис. 4.13. Статическая фотомодификация. Спектры экстинкции монодисперсных (а) и полидисперсных (б) агрегатов, состоящих из 50 частиц. (1) — исходный спектр, (2)–(6) — разностные спектры экстинкции, полученные через  $t = 5$  нс после начала импульса. Длина волны лазерного излучения (2) — 500 нм, (3) — 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/см $^2$ , радиусы частиц (а) — 5 нм, (б) — от 2 до 8 нм.

На рис. 4.13 представлен результат воздействия лазерного импульса пикосекундной длительности на монодисперсные (рис. 4.13а) и полидисперсные (рис. 4.13б) агрегаты, проявляющий себя через значительное время после окончания импульса (так называемая «статическая модификация»).

Подчеркнем, что на рис. 4.13, 4.14, 4.16–4.18 вид дифференциальных спектров, индуцированных пикосекундным импульсом, сохраняется на временах до десятков наносекунд. Объяснение дальнейшей незначительной эволюции этих спектров, прежде всего при воздействии наносекундными импульсами, требует отдельных исследований. Один из возможных механизмов обсуждается в конце настоящей главы.

Как видно из представленных рисунков, процесс модификации агрегатов обладает спектральной селективностью. Однако данная селективность обладает рядом особенностей.

Наиболее важная из них — смещение центра провала в коротковолновую область спектра относительно лазерной длины волны. При этом смещение тем больше, чем больше длина волны лазерного излучения. Причина такого сдвига провала заключается в механизме статической модификации. Результатом воздействия лазерного излучения на резонансные домены с максимумами спектра поглощения, лежащими близко к лазерной длине волны, является сближение частиц домена и, как следствие, смещение максимумов спектра поглощения в длинноволновый диапазон. Таким образом, резонансы, находящиеся в коротковолновой области от лазерной длины волны, спектрально замещают резонансы, находящиеся с длинноволновой стороны. При этом, чем больше резонансная длина волны домена, тем шире спектр поглощения, а, соответственно, увеличивается и спектральный диапазон модификации, что приводит к большему смещению провала относительно лазерной длины волны.

Кроме того, следствием уширения спектра поглощения каждого резонансного домена при увеличении его резонансной длины волны является вторая особенность представленных результатов — увеличение ширины провала при увеличении длины волны воздействующего лазерного излучения.

Сравнивая процесс модификации в монодисперсных и полидисперсных агрегатах, следует отметить, что глубина спектрального провала у полидисперсных агрегатов значительно больше, чем у монодисперсных. Связано это с тем, что порог статической модификации у резонансных доменов, включающих в себя малые частицы, значительно ниже, чем у доменов, включающих в себя только частицы среднего размера.

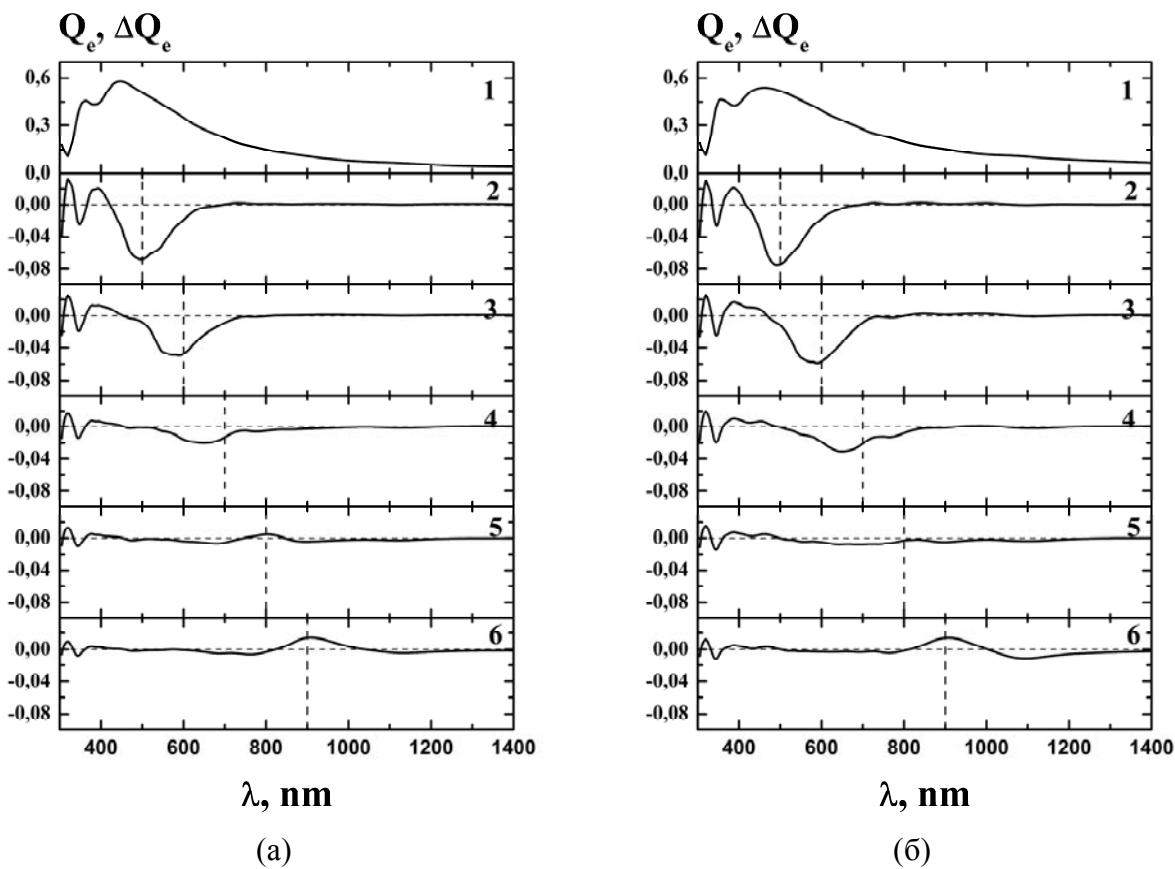


Рис. 4.14. Динамическая фотомодификация. Спектры экстинкции монодисперсных (а) и полидисперсных (б) агрегатов, состоящих из 50 частиц. (1) — исходный спектр, (2)–(6) — разностные спектры экстинкции, полученные в момент окончания импульса ( $t = \tau$ ). Интенсивность лазерного излучения  $I = 2.4 \cdot 10^8$  Вт/см $^2$ . Остальные параметры аналогичны рис. 4.13.

На рис. 4.14 представлены спектры экстинкции, полученные на момент окончания импульса (так называемая «динамическая модификация»). Этот тип модификации, связанный с плавлением частиц доменов и утратой ими резонансных свойств, обладает рядом характерных особенностей.

Вследствие более низкого порога динамической модификации относительно статической глубина провала на малых длинах волн (близких к максимуму исходного спектра экстинкции) значительно больше, чем в случае статической модификации, даже при меньшей интенсивности излучения.

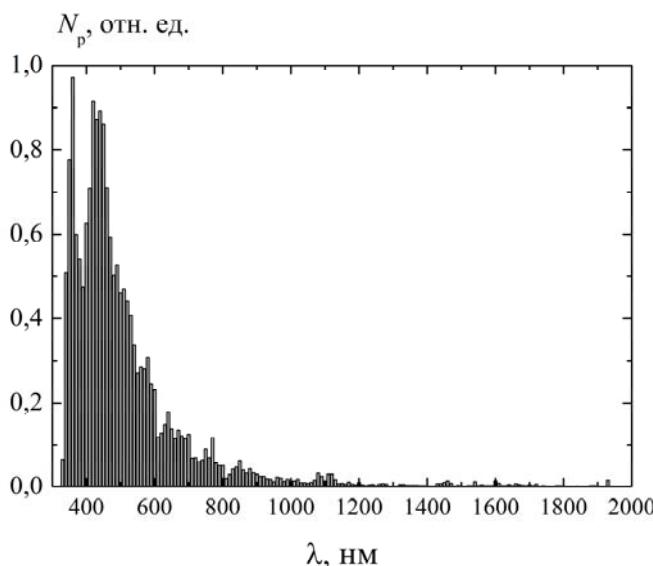


Рис. 4.15. Распределение резонансных доменов в монодисперсном неупорядоченном агрегате от резонансной длины волны.

На малых длинах волн доминирующим механизмом модификации является изменение резонансных свойств частиц [122], что приводит к исчезновению резонансов, максимумы которых близки к длине волны лазерного излучения. Это и обуславливает отсутствие спектрального горба, характерного для статической модификации. Однако с ростом длины волны количество резонансных доменов уменьшается (см. рис. 4.15), что и приводит к уменьшению глубины спектрально-го провала. Вследствие этого доминирующим фактором в процессе динамической модификации может стать действие оптических сил, изменяющих структуру агрегата (в частности, приводящих к некоторому повороту резонансных доменов до начала плавления их частиц), что и обуславливает наличие слабо выраженного спектрального горба вблизи длины волны лазерного излучения (рис. 4.14 а,б (6)).

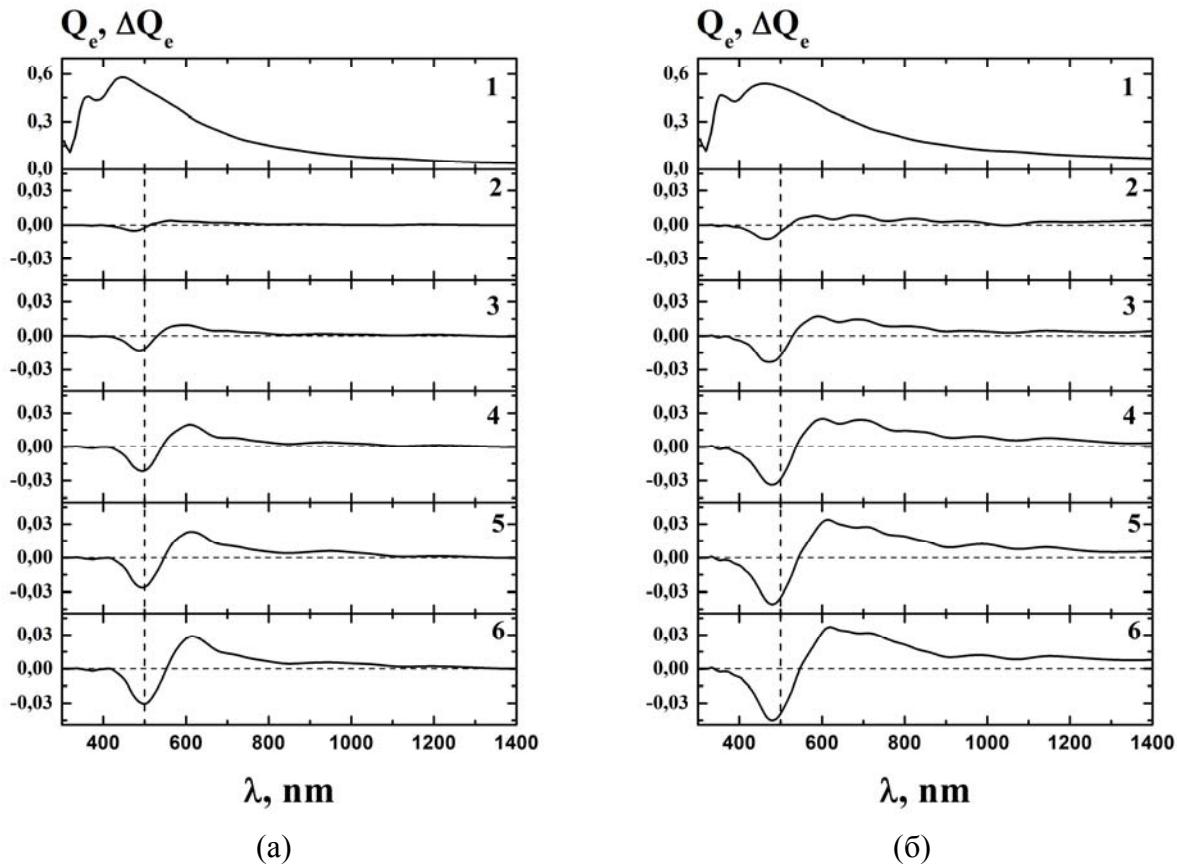


Рис. 4.16. Динамика спектров экстинкции монодисперсных (а) и полидисперсных (б) агрегатов, состоящих из 50 частиц при динамической фотомодификации. (1) — исходный спектр, (2)–(6) — разностные спектры экстинкции, полученные через время  $t$ , прошедшее с момента начала импульса, равное (2) — 2 нс, (3) — 4 нс, (4) — 8 нс, (5) — 12 нс, (6) — 16 нс. Длина волны лазерного излучения 500 нм Остальные параметры аналогичны рис. 4.13.

На рис. 4.16 показана динамика спектра экстинкции агрегатов для времен, значительно превышающих длительность лазерного импульса. Очевидно, что структурные изменения в процессе фотомодификации происходят сначала в первой координационной сфере резонансных доменов, а уже после во второй и последующих. Рис. 4.16 демонстрируют, что изменения в первой координационной сфере проявляются в появлении провала, смещенного в коротковолновую область. Вследствие структурных изменений во второй и следующих координационных сферах этот провал смещается в длинноволновую сторону, практически достигая лазерной длины волны.

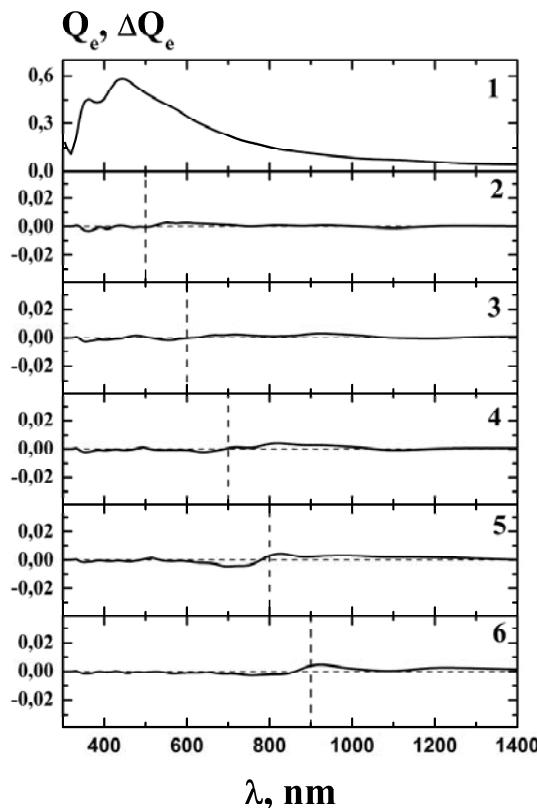


Рис. 4.17. Спектры экстинкции монодисперсных агрегатов, полученных для поляризации, ортогонально поляризации лазерного излучения при динамической фотомодификации. Параметры соответствуют рис. 4.13.

Рис. 4.17 демонстрирует эффект поляризационной селективности. В спектре экстинкции, полученном для поляризации света, ортогональной поляризации лазерного излучения, изменение спектра импульса практически отсутствует или значительно меньше, чем для поляризации, соответствующей поляризации лазерного излучения. Небольшое изменение спектра экстинкции на длинах волн лазерного излучения 800–900 нм может быть связано с действием оптических сил, несколько поворачивающих резонансный домен до начала плавления частиц, что приводит к изменению спектра экстинкции для всех поляризаций.

#### **4.2.6. Сравнение результатов расчёта с экспериментальными данными**

В настоящем разделе производится верификация модели экспериментальными данными. Сравнению подвергается изменения в спектре экстинкции многочастичных неупорядоченных агрегатов при воздействии на них лазерного излучения.

Как было сказано выше, результатом воздействия лазерного импульса на агрегат является образование в спектре экстинкции последнего провала. Этот провал образуется вблизи длины волны лазерного излучения, то есть он обладает свойством спектральной селективности. Кроме того, в поляризации, ортогональной поляризации лазерного излучения провал не образуется или глубина провала намного меньше, чем у провала в коллинеарной поляризации (то есть имеет место эффект поляризационной селективности). По этим двум эффектам и будет производиться верификация.

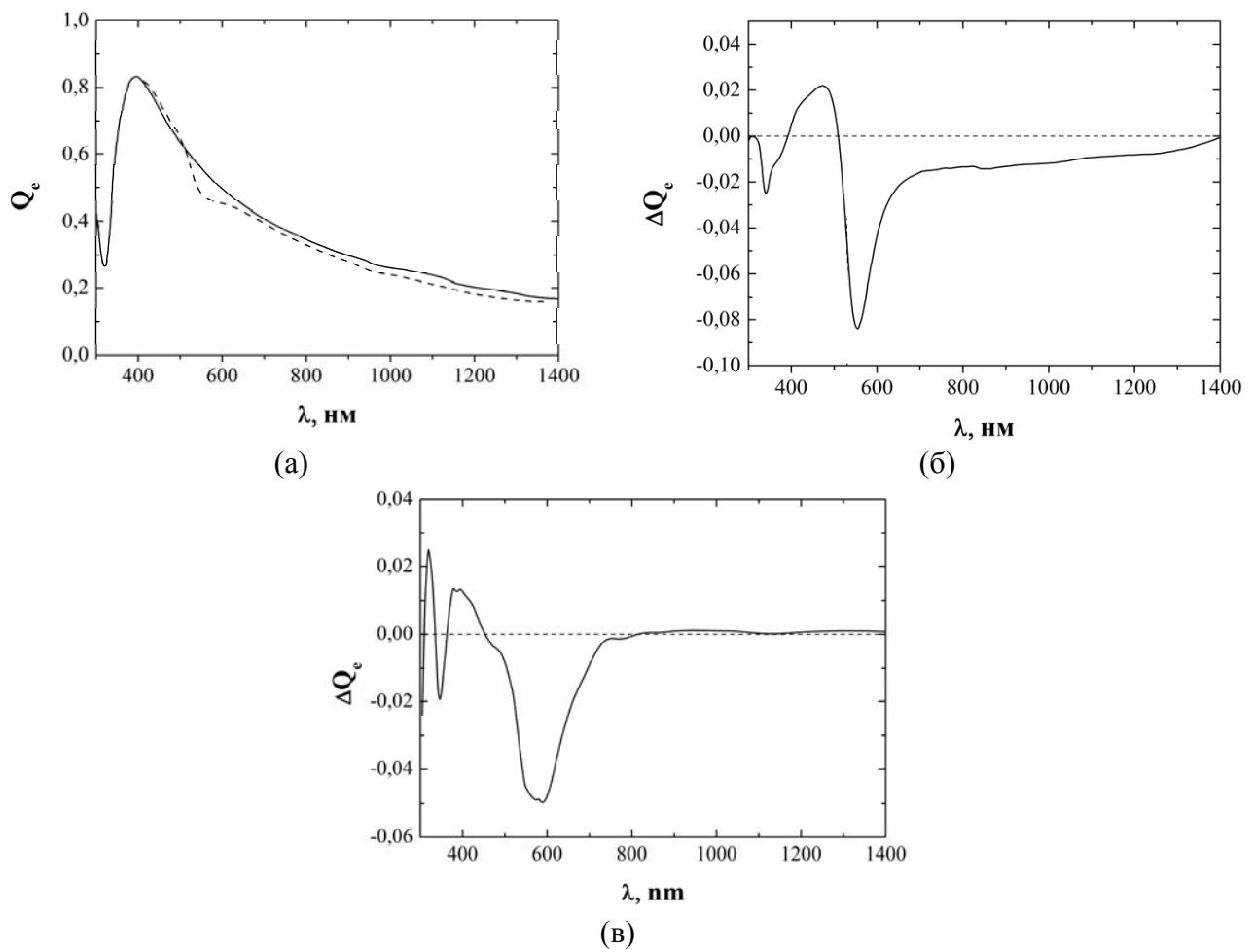


Рис. 4.18. (а) — экспериментальные спектры плазмонного поглощения гидрозоля серебра до облучения (сплошная кривая) и после облучения (пунктирная кривая) лазерным импульсным излучением (плотность энергии импульса 8 мДж/см<sup>2</sup>, длительность импульса 20 нс, количество импульсов 100) [123], (б) — дифференциальный спектр, полученный вычитанием спектра до облучения из спектра после облучения, (в) – разностный спектр поглощения агрегата из 50 наночастиц серебра в условиях динамической модификации (расчет с помощью оптодинамической модели).

На рис. 4.18 представлено качественное сопоставление экспериментальных данных фотомодификации гидрозоля серебра, взятые из работы [123] и результаты модельного расчета. Сравнивая эти данные можно заключить, что модель хорошо воспроизводит образование спектрального провала при фотомодификации агрегатов.

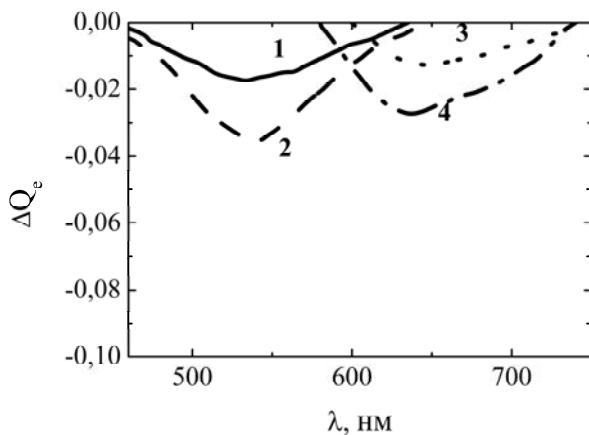


Рис. 4.19. Экспериментальные разностные спектры плазмонного поглощения коллоидных агрегатов серебра в желатине при воздействии лазерными импульсами с длиной волны: (1),(2) — 540 нм, (3),(4) — 641 нм. Число импульсов (1) — 1, (2) — 10, (3) — 20, (4) — 120. Плотность энергии в импульсе 2 мДж/см<sup>2</sup> [7].

Рис. 4.19 демонстрирует экспериментальные данные по спектральной селективности фотомодификации желатиновых композитов, содержащих агрегированное коллоидное серебро в пикосекундных импульсах на разных длинах волн. Сравнивая эти данные с рассчитанными с помощью оптодинамической модели (рис. 4.13), можно заключить, что модель качественно воспроизводит спектральную селективность процесса фотомодификации агрегатов наночастиц.

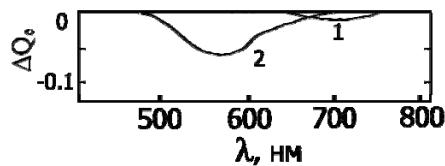


Рис. 4.20. Экспериментальные разностные спектры экстинкции в ортогональной (1) и в коллинеарной (2) излучению поляризации. [7]

Рис. 4.20 демонстрирует экспериментальный эффект поляризационной селективности. Из рисунка видно, что в ортогональной поляризации изменения спектра

значительно меньше изменений в параллельной поляризации. Эти данные согласуются с модельными расчетами, представленными в данной работе (см. рис. 4.17).

Полученные в данной главе результаты объясняют не только статический фотохромный эффект, но и динамический фотохромный эффект, лежащий в основе нелинейно-оптических процессов, в частности, нелинейной рефракции. Поскольку знак нелинейной рефракции зависит от положения спектрального провала относительно длины волны лазерного излучения [123], то при небольшом коротковолновом сдвиге провала возникает отрицательный знак нелинейного показателя преломления, причем этот эффект усиливается при наличии бугра, примыкающего к провалу с длинноволновой стороны. Именно этим объясняется смена знака нелинейного показателя преломления в гидрозолях серебра при увеличении степени их агрегации [7,17].

Рассмотрим причины появления в экспериментах (в некоторых типах агрегированных Ag коллоидах и композитах на их основе при облучении наносекундными импульсами) через длительное время (порядка минуты) бугра, примыкающего к провалу с коротковолновой стороны, (см. рис. 4.21 или рис. 4.18 б). Это может быть связано не только со сближением частиц в доменах, но и с их последующей коалесценцией (слиянием). В этом процессе нескольких малых частиц в процессе их плавления объединяются с образованием под действием сил поверхностного натяжения одной большой сферической частицы с последующей ее кристаллизацией (рис. 4.21 г).

В данном случае этот механизм выдвигается в качестве рабочей гипотезы и требует дополнительных исследований. В представленной в настоящей главе модели данный механизм не учитывается.

Однако спектрально процесс проявляется себя в виде коротковолнового сдвига спектра поглощения домена (состоящего для примера из двух малых взаимодействующих Ag частиц) — рис. 4.21. Кривая 1 соответствует поглощению пары частиц, кривая 2 — спектру одиночной большой частицы, образовавшейся на месте двух малых, кривая 3 — их разностный спектр.

Однако отметим, что для слияния жидких частиц их поверхность должна быть свободна полностью или хотя бы частично от адсорбированного вещества, что может проявляться лишь у небольшой фракции облучаемых частиц. Этим можно объяснить незначительную высоту коротковолнового бугра по сравнению с глубиной провала.

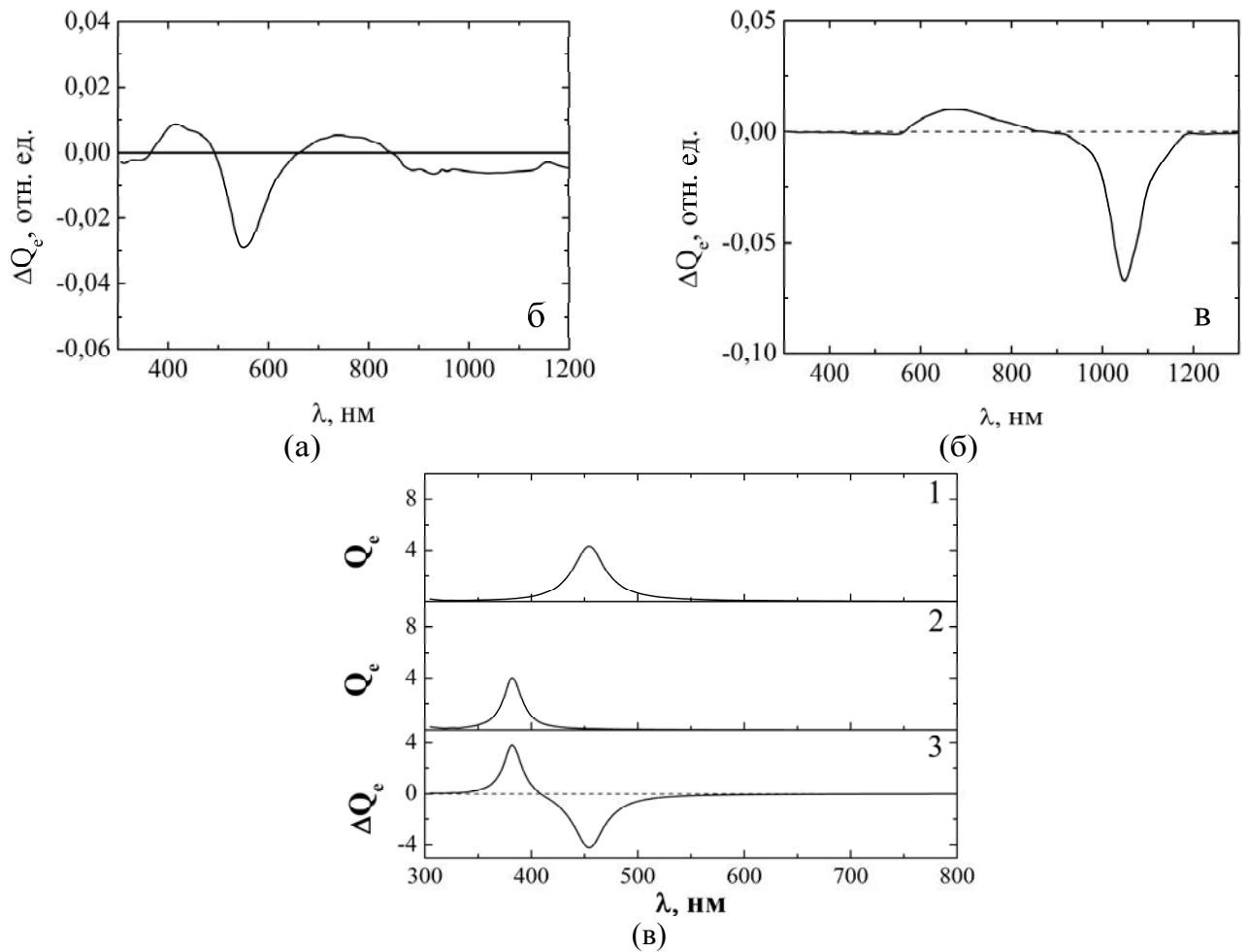


Рис. 4.21. (а) — экспериментальный разностный спектр плазмонного поглощения агрегированного гидрозоля серебра через 1–2 мин. после облучения. Длительность одного импульса 10 нс, количество импульсов 15, распределенных по кювете 1x5 см, энергия импульса 15 мДж.  $\lambda=532$  нм [124]. (б) — экспериментальный разностный спектр поглощения коллоидных агрегатов серебряных наночастиц до и после пикосекундного (5 пс), импульсного облучения.  $\lambda=1064$  нм [14]. (в) — демонстрация эффекта коалесценции частиц. (1) — спектр экстинкции монодисперсного димера ( $r_1=r_2=5$  нм) до коалесценции ( $h_{12}=1$  нм). (2) — спектр экстинкции частицы, получившейся в результате слияния частиц димера. (3) — разностный спектр.

### 4.3. Заключение к главе 4

1. На основе расчетов получены двумерные гистограммы распределения фактора модификации в зависимости от среднего размера частиц и степени полидисперсности для различных толщин АС.

2. Из полученных результатов следует, что с увеличением степени полидисперсности энергетический порог и фактор фотомодификации уменьшаются. В то же время, увеличение межчастичного зазора сужает область модификации спектра на гистограмме, но вместе с тем относительное изменение спектра увеличивается.

3. Наибольшие относительные изменения спектра достигаются в случае димеров с небольшим средним радиусом частиц ( $\sim 10$  нм), умеренной степенью ( $0.1 \div 0.4$ ) полидисперсности и средними межчастичными зазорами (порядка  $2 \div 3$  нм). Увеличение размера частиц и уменьшение степени полидисперсности приводит к повышению порога фотомодификации.

4. Температура частиц домена за время действия импульса может испытывать несколько циклов увеличения и снижения, что объясняется плавлением частиц и снижением добротности их плазмонного резонанса, смещением частиц и уменьшением теплоотдачи в окружающую среду по мере ее прогрева. В этих условиях энергия излучения, поглощаемая частицами, уменьшается.

5. Температуры ионной и электронной подсистем в поле излучения импульсов наносекундной длительности существенно не отличаются.

6. Минимальная пороговая интенсивность излучения в поле наносекундных импульсов существенно ниже, чем в случае пикосекундных, что объясняется более длительным временем нагрева частиц и их АС.

7. В результате применения разработанной модели получены сведения об основных закономерностях фотомодификации многочастичных агрегатов. Выявлены существенные различия в статической и динамической модификации агрегатов. Показаны особенности модификации полидисперсных агрегатов.

8. Результаты, полученные с использованием разработанной оптодинамической модели, сопоставлены с экспериментальными результатами, что свидетельствует в пользу адекватности модели.

## Заключение

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.

Автор выражает особую благодарность своему научному руководителю, доктору физико-математических наук, профессору Карпову Сергею Васильевичу за его терпение и понимание, за постановку интересных задач и помошь в их решении. Автор благодарит доктора физико-математических наук Гаврилюка Анатолия Петровича за ценные советы при разработке моделей и интерпретации результатов. Особую благодарность автор выражает своим соавторам: кандидатам физико-математических наук Сёминой Полине Александровне, Исаеву Ивану Леонидовичу за неоценимый вклад в совместную работу. Отдельно хочется поблагодарить коллег: кандидатов физико-математических наук Грачёва Алексея Сергеевича и Герасимова Валерия Сергеевича за ценные консультации в области программирования и численного моделирования, а также профессора университета штата Пенсильвании Маркеля Вадима Аркадьевича за помошь в проведении оптических расчетов.

## 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., Шабанов В. Ф. Послойный ступенчатый механизм роста фотонно-кристаллических опаловых пленок при их выращивании методом подвижного мениска // ДАН (физика). 2008. Т. 420, № 2. С. 179–181.
3. Калинин Д. В., Плеханов А. И., Сердобинцева В. В., Шабанов В. Ф. Фотонные гетероструктуры на основе монокристаллических пленок опала // ДАН (физика). 2007. Т. 413, № 3. С. 329–331.
4. Калинин Д. В., Сердобинцева В. В., Шабанов В. Ф. Природа микротрешин в фотонно-кристаллических опаловых пленках, получаемых методом подвижного мениска // ДАН (физика). 2008. Т. 420, № 5. С. 607–609.
5. Калинин Д. В., Сердобинцева В. В., Плеханов А. И., Шабанов В. Ф. Нанокристаллизация монокристаллических пленок опала и спектральная характеристика их фотонных свойств // ДАН (физика). 2006. Т. 411, № 2. С. 178–181.
6. Kreibig U. Optical properties of metal clusters / U. Kreibig, M. Vollmer. Berlin: Springer Verlag, 1995. P. 533.
7. Карпов С. В. Слабко В. В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов / С. В. Карпов, В. В. Слабко. Новосибирск: Российская академия наук, Сибирское отделение, 2003.
8. Heard S. M., Griezer F., Barrachlough C. G., Sanders J. V. The characterization of Ag sols by electron microscopy, optical absorption, and electrophoresis // Journal of Colloid and Interface Science. 1983. V. 93, № 2. P. 545.
9. Перминов С. В. Раутиан С. Г., Сафонов В. П. К теории оптических свойств фрактальных кластеров // ЖЭТФ. 2004. Т. 125, № 4. С. 789–804.
10. Перминов С. В., Раутиан С. Г., Сафонов В. П. Модель парных взаимодействий в теории оптических свойств фрактальных кластеров // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 95, № 3. С. 447.

11. 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.
12. Карпов С. В., Попов А. К., Раутиан С. Г., Сафонов В. П., Слабко В. В., Шалаев В. М., Штокман М. И. Обнаружение фотомодификации кластеров серебра, селективной по длине волны и поляризации // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48, № 10. С. 528.
13. Данилова Ю. Э., Драчёв В. П., Перминов С. В., Сафонов В. П. Нелинейность коэффициентов преломления и поглощения металлических фрактальных кластеров в коллоидных растворах.// Известия РАН сер. физич. 1996. Т. 60, № 3. С. 18–22.
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.
15. 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.
16. Карпов С. В., Слабко В. В., Попов А. К. Фотохромные реакции в нанокомпозитах серебра с фрактальной структурой и их сравнительные характеристики // ЖТФ. 2003. Т. 73, № 6. С. 90–98.
17. Карпов С. В., Кодиров М. К., Ряснянский А. И., Слабко В. В. Нелинейная рефракция гидрозолей серебра в процессе их агрегации // Квантовая Электроника. 2001. Т. 31, № 10. С. 904–908.
18. Ефремов И. Ф. Периодические коллоидные структуры / И. Ф Ефремов. Ленинград: «Химия», 1971. С. 192
19. Ролдугин В. И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 10. С. 899–923.

20. Мелихов И. В., Китова Е. Н., Каменская А. Н., Козловская Э. Д., Михеев Н. Б., Кулюхин С. А. Монокристалломимикрия в аэрозолях галогенидов аммония и цезия // Коллоидный журнал. 1997. Т. 59, № 6. С. 780–785.
21. Wu H., Bowden N., Whitesides G. M. Selectivities among capillary bonds in mesoscale self-assembly // Appl.Phys.Lett. 1999. V 75, № 20. P. 3222–3225.
22. Weller H. Self-Organized Superlattices of Nanoparticles // Angewandte Chemie International Edition in English. 1996. P. 35, № 10. P. 1079–1081.
23. Murray C. B., Kagan C. R., Bawendi M. G. Self-Organization of CdSe Nanocrystallites into Three-Dimensional Quantum Dot Superlattices // Science. 1995. V. 270, № 5240. P. 1335–1338.
24. Sun S., Murray C. B., Weller D., Folks L., Moser. A. Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices // Science. 2000. V. 287, № 5460. P. 1989–1992.
25. Micheletto R., Fukuda H., Ohtsu M. A Simple Method for the Production of a Two-Dimensional, Ordered Array of Small Latex Particles // Langmuir. 1995. V. 11, № 9. 3333–3336.
26. Yonezawa T., Onoue S., Kimizuka N. Formation of Uniform Fluorinated Gold Nanoparticles and Their Highly Ordered Hexagonally Packed Monolayer // Langmuir. 2001. V. 17, № 8. P. 2291–2293.
27. He S., Yao J., Jiang P., Shi D., Zhang H., Xie S., Pang S., Gao H. Formation of Silver Nanoparticles and Self-Assembled Two-Dimensional Ordered Superlattice // Langmuir. 2001. V. 17, № 5. P. 1571–1575.
28. Yin J. S., Wang Z. L. Ordered Self-Assembling of Tetrahedral Oxide Nanocrystals // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79, № 13. P. 2570.
29. Motte L., Billoudet F., Lacaze E., Pileni M. P. Self-organization of size-selected, nanoparticles into three-dimensional superlattices // Advanced Materials. 1996. V. 8, № 12. P. 1018–1020.
30. Korgel B. A., Fitzmaurice D. Condensation of Ordered Nanocrystal Thin Films // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80, № 16. P. 3531.

31. Wang W., Efrima S., Regev O. Directing Oleate Stabilized Nanosized Silver Colloids into Organic Phases // *Langmuir*. 1998. V. 14, № 3. P. 602–610.
32. Dingenouts N., Ballauff M. First Stage of Film Formation by Latexes Investigated by Small-Angle X-ray Scattering // *Langmuir*. 1999. V 15, № 9. P. 3283–3288.
33. Rakers S., Chi L. F., Fuchs H.. Influence of the Evaporation Rate on the Packing Order of Polydisperse Latex Monofilms // *Langmuir*. 1997. V. 13, № 26. P. 7121–7124.
34. Denkov N. D., Velev O. D., Kralchevsky P. A., Ivanov I. B., Yoshimur J. H., Nagayama K. Mechanism of Formation of Two-Dimensional Crystals from Latex Particles on Substrates // *Langmuir*. 1992. V. 8, № 12. P. 3183–3190.
35. Courty A., Araspin O., Fermon C., Pileni M. P.. “Supracrystals” Made of Nanocrystals. 2. Growth on HOPG Substrate // *Langmuir*. 2001. V. 17, № 5. P. 1372–1380.
36. Ohara P. C., Leff D. V., Heath J. R., Gelbart W. M. Crystallization of Opals from Polydisperse Nanoparticles // *Phys. Rev. Lett.* 1995. V. 75, № 19. P. 3466.
37. Andres R. P., Bielefeld J. D., Henderson J. I., James D. B., Lolagunta V. R., Kubiak C. P., Mahoney W. J., Osifchin R. G.. Self-Assembly of a Two-Dimensional Superlattice of Molecularly Linked Metal Clusters // *Science*. 1996. V. 273, № 5282. P. 1690–1693.
38. Bharathi S., Nogami M., Lev O. Electrochemical Organization of Gold Nanoclusters in Three Dimensions as Thin Films from an Aminosilicate-Stabilized Gold Sol and Their Characterization // *Langmuir*. 2001. V. 17, № 9. P. 2602–2609.
39. Shenton W., Devis S. A., Mann S. Directed Self-Assembly of Nanoparticles into Macroscopic Materials Using Antibody–Antigen Recognition // *Advanced Materials*. 1999. V. 11, № 6. P. 449–452.
40. Loweth C. J., Caldwell W. B., Peng X., Alivisatos A. P., Schultz P. G. DNA-Based Assembly of Gold Nanocrystals // *Angewandte Chemie International Edition*. 1999. V. 38, № 12. P. 1808–1812.

41. Gray J. J., Bonnecaze R. T. Adsorption of colloidal particles by Brownian dynamics simulation: Kinetics and surface structures // Journal of Chemical Physics. 2001. V. 114, № 3. P. 1366.
42. Gray J. J., Klein D. H., Bonnecaze R. T., Korgel B. A. Nonequilibrium Phase Behavior during the Random Sequential Adsorption of Tethered Hard Disks // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85, № 21. P. 4430.
43. Gray J. J., Klein D. H., Korgel B. A., Bonnecaze R. T. Microstructure Formation and Kinetics in the Random Sequential Adsorption of Polydisperse Tethered Nanoparticles Modeled as Hard Disks // Langmuir. 2001. V. 17, № 8. P. 2317–2328.
44. Butenko A. V., Chubakov P. A., Danilova Y. E., Karpov S. V., Popov A. K., Rautian S. G., Safonov V. P., Slabko V. V., Shalaev V. M., Stockman M. I. Nonlinear Optics of Metal Fractal Clusters // Phys. D., 1990, V. 17. P. 283–289.
45. Drachev V. P., Perminov S. V., Rautian S. G., Safonov V. P. Polarization effects in nanoaggregates of silver caused by local and nonlocal nonlinear-optical responses // JETP. 2002. V. 94. P. 901–915.
46. Danilova Y. E., Plekhanov A. I., Safonov V. P. Experimental study of polarization-selective holes, burning in absorption spectra of metal fractal clusters // Physica A. 1992. V. 185. P. 61–65.
47. Lepeshkin N. N., Kim W., Safonov V. P., Zhu J. G., Armstrong R. L., White C. W., Zhur R. A., Shalaev V. M. Optical Nonlinearities of Metal-Dielectric Composites // Nonlinear Optical Physics and Materials. 1999. V. 8, № 2. P. 191–210.
48. Danilova Y. E., Lepeshkin N. N., Rautian S. G., Safonov V. P. Excitation localization and nonlinear optical processes in colloidal silver aggregates // Physica A. 1997. V. 241. P. 231–235.
49. Shalaev V. M. Nonlinear Optics of Random Media: Fractal Composites and Metal-Dielectric Films / V. M. Shalaev. Berlin: Springer Verlag, 2000.
50. Ganeev R. A., Ryasnyansky A. I., Kamalov S. R., Usmanov T. B. Nonlinear susceptibilities, absorption coefficients and refractive indices of colloidal metals // Phys. D: Appl. Phys. 2001. V. 34. P. 1602.

51. Gavrilyuk 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.
52. Ortiz G. P., Mochan W. L. Scaling of light scattered from fractal aggregates at resonance // Phys. Rev. B. 2003. V. 67, № 18. P. 184204.
53. Berry M. V., I. C. Percival. Optics of Fractal Clusters Such as Smoke // Optica Acta. 1986. V. 33, № 5. P. 577–591.
54. Markel V. A., Muratov L. S., Stockman M. I., George T. F. Theory and Numerical Simulation of Optical Properties of Fractal Clusters // Phys. Rev. B. 1991. V. 43, № 10. P. 8183–8195.
55. Sansonetti J. E., Furdyna J. K. Depolarization effects in arrays of spheres // Phys. Rev. B. 1980. V. 22, № 6. P. 2866.
56. Karpov S. V., Bas'ko A. L., Popov A. K., Slabko V. V. Optical Spectra of Silver Colloids Within the Framework of Fractal Physics // Colloid J. 2000. V. 62, № 6. P. 699.
57. Карпов С. В., Басъко А. Л., Попов А. К., Слабко В. В. Особенности спектров поглощения фрактально-структурированных золей серебра // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 95, № 2. С 259–265.
58. Danilova Y. E., Safonov V. P. Fractal Reviews in Natural and Applied Sciences / M. M. Novak. London: Chapman & Hall, 1995. P. 101–112.
59. Gerardy J. M., Ausloos M. Absorption spectrum of clusters of spheres from the general solution of Maxwell's equations. The long-wavelength limit // Phys. Rev. B. 1980. V. 22, № 10. P. 4950.
60. Claro F. Absorption spectrum of neighboring dielectric grains // Phys. Rev. B. 1982. V. 25, № 12. P. 7875.
61. Claro F. Local fields in ionic crystals // Phys. Rev. B. 1982. V. 25, № 4. P. 2483.
62. Claro F. Theory of resonant modes in particulate matter // Phys. Rev. B. 1984. V. 30, № 9. P. 4989.

63. Claro F. Multipolar effects in particulate matter // Solid State Commun. 1984. V. 49, № 3. P. 229–232.
64. Rojas R., Claro F. Electromagnetic response of an array of particles: Normal-mode theory // Phys. Rev. B. 1986. V. 34, № 6. P. 3730.
65. Claro F. Fuchs R. Collective surface modes in a fractal cluster of spheres // Phys. Rev. B. 1991. V. 44, № 9. P. 4109.
66. Mackowski D. W. Calculation of total cross sections of multiple-sphere clusters // Journal of the Optical Society of America A. 1994. V. 11, № 11. P. 2851–2861.
67. Mackowski D. W. Electrostatics analysis of radiative absorption by sphere clusters in the Rayleigh limit: application to soot particles // Appl. Opt. 1995. V. 34, № 18. P. 3535–3545.
68. Mackowski D. W., Mishchenko M. Calculation of the T matrix and the scattering matrix for ensembles of spheres // Journal of the Optical Society of America A. V 13, № 11. V. 2266–2278.
69. Mackowski D. W. An effective medium method for calculation of the T matrix of aggregated spheres // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. 2001. V. 70. P. 441–464.
70. Markel V. A., Shalaev V. M., George T. F. Optics of Nanostructured Materials // Wiley Series in Lasers and Applications. New York: Wiley-Interscience, 2000. P. 355–412.
71. V. A. Markel and V. M. Shalaev, Geometrical renormalization approach to calculating optical properties of fractal carbonaceous soot // Journal of the Optical Society of America A. 2001. V. 18, № 5. P. 1112–1121.
72. Martin J. E., Hurd A. J. Scattering from fractals // Journal of Applied Crystallography. 1987. V. 20, № 2. P. 61–78.
73. 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.

74. Ershov A. E., Isaev I. L., Semina P. N., Markel V. A., Karpov S. V. Effect of size polydispersity on the extinction spectra of colloidal aggregates of silver nanoparticles // Physical Review B. 2012. V. 85. P. 045421.
75. Shalaev V. M. Electromagnetic properties of small-particle composites // Physics Reports. 1996. V. 272. P. 61–137.
76. Stockman M. I., Pandey L. N., George T. F. Enhanced Nonlinear-Optical Responses of Disordered Clusters and Composites // Nonlinear Optical Materials. New York: Springer-Verlag, 1998.
77. Раутиан С. Г., Сафонов В. П., Чубаков П. А., Шалаев В. М., Штокман М. И. Гигантское параметрическое рассеяние света на кластерах серебра // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47, № 4. С. 200.
78. 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. V. 72. P. 205425.
79. 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.
80. Gavrilyuk A. P., Karpov S. V. Dynamic changes of optical characteristics of resonant domains in metal nanoparticle aggregates under pulsed laser fields // Applied Physics B. 2011. V. 102, № 1. P.65–72.
81. Perminov S. V., Drachev V. P., Rautian S. G. Optics of metal nanoparticle aggregates with light induced motion // Optics Express. 2007. V. 15, № 14. P. 8639.
82. Perminov S. V., Drachev V. P., Rautian S. G. Optical bistability driven by the light-induced forces between metal nanoparticles // Optics Letters. 2008. V. 33, № 15. P. 2998.
83. Perminov S. V., Drachev V. P. Nonlinear susceptibility of a metal-dielectric nanocomposite caused by induced dipole-dipole forces between particles // Optics and Spectroscopy. 2009. V. 107, № 7. P. 987–992.

84. Karpov S. V., Slabko V. V., Chiganova G. A. Physical principles of the photostimulated aggregation of metal sols // Colloid J. 2002. V 64, № 4. P 474–492.
85. Možina J., Daci J. Recent advances in optodynamics // Applied Physics B. 2011. V 105, № 3, P 557–563.
86. J. Možina, R. Hrovatin. Optodynamics — a synthesis of optoacoustics and laser processing // Prog. Nat. Sci. 1996. V. 6. P. S709–S714.
87. Podolskiy V. A., Sarychev A. K., Narimanov E. E., Shalaev V. M. Resonant light interaction with plasmonic nanowire systems // Journal of Optics A. 2005. V. 7, № 2. P. S32–S37.
88. Markel V. A., Sarychev A. K. Propagation of surface plasmons in ordered and disordered chains of metal nanospheres // Phys. Rev. B. 2007. V. 75, № 8. P. 085426.
89. Govyadinov A. A., Markel V. A. From slow to superluminal propagation: Dispersive properties of surface plasmon polaritons in linear chains of metallic nanospheroids // Phys. Rev. B. 2008. V. 78, № 3. P 035403.
90. Weber W. H., Ford G. W. Propagation of optical excitations by dipolar interactions in metal nanoparticle chains // Phys. Rev. B. 2004. V. 70, № 12. P. 125429.
91. Rasskazov I. L., Karpov S. V., Markel V. A. Non-decaying surface plasmon polaritons in linear chains of silver nanospheroids // Optics Letters. 2013. V. 38, № 22. P.4743–4746.
92. Карпов С. В., Исаев И. Л., Шабанов В. Ф., Гаврилюк А. П., Грачев А. С., Герасимов В. С. Спонтанная кристаллизация наноколлоидов // ДАН (физика). 2009. Т. 424, № 4. С. 469
93. Карпов С. В., Исаев И. Л., Гаврилюк А. П., Грачев А. С., Герасимов В. С. Общие закономерности кристаллизацииnanoструктурированных дисперсных систем // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71, № 3. С. 314–329.
94. Зонтаг Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / Г. Зонтаг, К. Штренге. Л.: Химия, 1979. 150 с.
95. Дерягин Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б. В. Дерягин. М.: Наука, 1986.

96. Israelachvili J. N. Intermolecular and surface forces // J. N. Israelachvili. London: Academic Press, 1992. 450 p.
97. Таблицы физических величин / под. ред. И. К. Кикоина М.: Наука, 1970. 1050 с.
98. Яворский Б. М. Основы физики. Т. 1 / Б. М. Яворский, А. А. Пинский. М.: Наука, 1969. 456 с.
99. Марков И. И., Хащенко А. А., Вечер О. В. // Сборник научных трудов. Серия «Физико-химическая», МО РФ, Северо-Кавказский государственный технический университет, Северо-Кавказское отделение академии технологических наук РФ. Выпуск 6. Ставрополь, 2002. С. 48–54.
100. Карпов С. В., Исаев И. Л., Гаврилюк А. П., Грачев А. С., Герасимов В. С. Дефекты коллоидных кристаллов // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71, № 3. С. 330–341.
101. Данилова Ю. Э., Маркель В. А., Сафонов В. П. Поглощение света случайными серебряными кластерами // Оптика атмосферы и океана. 1993. № 11. С. 1436–1446.
102. Johnson P. B., Christy R. W. Optical constant of the noble metals // Phys. Rev. B. 1972. V. 6, N 12. P. 4370–4379.
103. 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.
104. 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.
105. 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.

106. Карпов С. В., Исаев И. Л., Герасимов В. С. Грачев А. С. Изменение спектров экстинкции плазмонно-резонансных коллоидных кристаллов при структурных переходах // Оптика и спектроскопия. 2010. Т. 109, №3. С. 420–423.
107. Карпов С. В., Исаев И. Л., Гаврилюк А. П., Герасимов В. С., Грачев А. С. Кинетика кристаллизацииnanoструктурированных дисперсных систем // Коллоидн. журн. 2009. Т. 71, № 3. С. 342–346.
108. 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, № 20. P. 205425.
109. Плотников Г. Л., Плеханов А. И., Сафонов В. П. Получение фрактальных кластеров серебра при лазерном испарении мишени и их спектроскопическое исследование // Оптика и спектроскопия. 1991. Т. 71, № 5. С. 775–780.
110. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости. М.: Наука, 1987.
111. Claro F., Rojas R. Novel laser interaction profiles in cluster of mesoscopic particles // Applied Physics Letters. 1994. V. 65, № 21. P.2643—2745.
112. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
113. Otter M. Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten massiver Metalle // Zeitschrift für Physik. 1961. V. 161, № 5. P. 539–549.
114. Arnold G. S. Absorptivity of several metals at 10.6  $\mu\text{m}$ : empirical expressions for the temperature dependence computed from Drude theory // Appl. Opt. 1984. V. 23, № 9. P. 1434–1436.
115. Wright O. B. Ultrafast nonequilibrium stress generation in gold and silver // Phys. Rev. B. 1994. V. 49, № 14. P. 9985.
116. Castro T., Reifenberger R., Choi E., Andres R. P. Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters // Physical Review B. 1990. V. 42, № 13. P. 8548–8555.
117. Sun C.-K., Vallée F., Acioli L. H., Ippen E. P., Fujimoto J. G. Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold // Phys. Rev. B. 1994. V 50, № 20. P. 15337–15348.

118. Del Fatti N., Voisin C., Achermann M., Tzortzakis S., Christofilios D., Vallée F. Nonequilibrium electron dynamics in noble metals // Phys. Rev. B. 2000. V 61, № 24. P. 16956–16966.
119. Groeneveld R. H. M., Sprik R., Lagendijk A. Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au //Phys Rev B. 1995. V. 51, № 17. P. 11433–11445
120. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975.
121. Miller J. C. Optical properties of liquid metals at high temperatures // Philosophical Magazine. V. 20, № 168. P. 1115–1132
122. Ershov A. E., Gavrilyuk A. P., Karpov S. V., Semina P. N. Optodynamic phenomena in aggregates of polydisperse plasmonic nanoparticles // Appl. Phys. B. 2014. V. 115, №. 8. P. 547–560.
123. Грачёв А. С., Гаврилюк А. П., Ершов А. Е., Исаев И. Л., Карпов С. В. Нелинейная рефракция гидрозолей серебра в условиях проявления фотохромных эффектов // СО РАН Институт физики им. Л. В. Киренского. Препринт №853F. 2013. С. 16.
124. Грачёв А. С. Образование плазмонно-резонансных наноструктур и их модификация в дисперсных системах под действием оптического излучения: ... дис. канд. физ-мат. наук: 01.04.05 / Грачёв Алексей Сергеевич. Красноярск, 2013.