

Грачев Алексей Сергеевич

**ОБРАЗОВАНИЕ ПЛАЗМОННО-РЕЗОНАНСНЫХ НАНОСТРУКТУР И
ИХ МОДИФИКАЦИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Специальность 01.04.05 – Оптика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Красноярск – 2013

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

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

Официальные оппоненты: *Шапарев Николай Якимович,
доктор физико-математических наук, профес-
сор, Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт вычислительного
моделирования СО РАН, заведующий отделом*

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

Ведущая организация: *Федеральное государственное бюджетное обра-
зовательное учреждение высшего профессио-
нального образования «Сибирский государствен-
ный аэрокосмический университет имени ака-
демика М. Ф. Решетнева»*

Защита состоится «__» _____ 2013 г. в __ часов на заседании диссертационно-
го совета Д 003.055.01 при Институте физике им. Л.В. Киренского СО РАН по адре-
су: 660036, г.Красноярск 36, Академгородок, 50, стр. 38. Институт физики им. Л.В.
Киренского СО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института физики им. Л.В. Ки-
ренского СО РАН.

Автореферат разослан

«__» _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Втюрин А.Н.

Общая характеристика работы

В работе экспериментально реализованы методы управления локальной геометрией агрегатов плазмонно-резонансных наночастиц и исследовано ее влияние на спектры плазмонного поглощения агрегатов. Исследуются закономерности самоорганизации ансамблей наночастиц в кристаллические структуры в лиозолях металлов методом броуновской динамики. Изучается влияние на кристаллизацию электронного туннельного эффекта с учетом межчастичных электростатических взаимодействий. Исследуется кинетика кристаллизации ансамблей наночастиц. Анализируются причины появления различного типа дефектов в коллоидных кристаллах. Исследуются спектры экстинкции плазмонно-резонансных наноструктур различного типа. Экспериментально изучаются закономерности лазерных фотохромных эффектов и формирования нелинейно-оптических откликов нанокolloидов, содержащих неупорядоченные агрегаты плазмонно-резонансных наночастиц. Получены экспериментальные свидетельства в пользу того, что эти эффекты обусловлены сдвигом частиц в резонансных доменах агрегатов. С помощью соотношений Крамерса-Кронига изучается изменение показателя преломления Ag гидрозолей в условиях проявления нелинейной рефракции, вызванной лазерной фотомодификацией агрегатов наночастиц на примере серебра. Установлено, что появление индуцированных лазерным излучением спектрально-селективных провалов в спектре плазмонного поглощения неупорядоченных коллоидных Ag агрегатов может приводить к существенному динамическому изменению рефракции нанокolloидов, совпадающему по величине с экспериментальными данными.

Актуальность работы

Исследования плазмонно-резонансных коллоидных структур не утрачивают актуальность на протяжении последних десятилетий. Это связано с обнаружением у них весьма необычных оптических и нелинейно-оптических свойств [1], что открывает все новые перспективы практического использования агрегированных дисперсных систем для многочисленных применений в качестве сред для управления нелинейной рефракцией, создания систем сверхплотной записи оптической информации, повышения чувствительности спектроскопии примесей, создания наноразмерных сенсоров и т.д. [2-5] Наноразмерные элементы с фрактальным расположением частиц могут использоваться для гигантского усиления локальных полей и, следовательно, сверхслабых оптических сигналов, а также для создания оптических лимитеров. Наноструктурированные дисперсные системы могут стать основой для широкого применения в нанотехнологиях. Несмотря на обширное число публикаций [5], посвященных исследованию свойств фрактально-структурированных дисперсных систем, до сих пор отсутствуют адекватные модели агрегатообразования и изменения структуры наноагрегатов под действием света. В частности, известно [6], что после облучения лазерным излучением коллоидных систем, содержащих неупорядоченные агрегаты Ag наночастиц, в их спектрах экстинкции наблюдаются провалы на частотах, близких к лазерным. Однако к настоящему времени не существует адекватной модели, позволяющей описать кинетику фотомодификации, на основе которой можно было бы определить роль того или иного процесса, сопровождающего это явление. Необходимость понимания этих процессов обусловлена отсутствием

полных представлений о самой фотомодификации, лежащей в основе явления оптической памяти нанокomпозитов, а также о нелинейно-оптических свойствах неупорядоченных агрегатов, которые проявляются при воздействии на них лазерного излучения и до настоящего времени не получивших четких физических интерпретаций.

Важно отметить, что до недавнего времени происхождение уникальных физических свойств плазмонно-резонансных дисперсных систем приписывалась фрактальной геометрии коллоидных агрегатов. Однако в работах [7, 8] было показано, что проявление эффектов усиления локального поля базируется на другом фундаментальном свойстве этих агрегатов – локальной анизотропии окружения частиц. Авторами [7, 8] было показано, что именно эта структурная особенность физических фракталов играет ключевую роль в электромагнитных взаимодействиях и оказывается наиболее универсальной применительно к взаимодействиям агрегатов сферических наночастиц с внешними полями. В настоящей диссертации высказанная в [7, 8] концепция подвергается экспериментальной проверке применительно к агрегатам Ag наночастиц в объеме гидрозоля и в сжимающейся полимерной матрице.

Еще одним типом наноструктур, имеющих важный прикладной потенциал, являются коллоидные кристаллы, состоящие из плазмонно-резонансных наночастиц (см. напр., обзор [9]). Их физические свойства в настоящее время интенсивно исследуются. Обозначены области возможного применения наноструктурированных коллоидных кристаллов и нановолноводов с управляемой спектральной полосой пропускания. К прикладным задачам относится разработка разнообразных типов наносенсоров (электрического тока, оптического излучения, температуры и т. д.), настраиваемых дифракционных решеток, узкополосных фильтров, фотонных кристаллов, маршрутизаторов оптического излучения нанометрового сечения. В связи с этим исследование роста бездефектных коллоидных кристаллов, возможность управления этим процессом и его оптимизация являются важными прикладными задачами.

Цели диссертационной работы

Экспериментальные исследования корреляции локальной структуры агрегатов плазмонно-резонансных наночастиц и эффекта усиления электромагнитных полей в данном типе объектов, установление общих закономерностей кристаллизации нанокolloидов, а также экспериментальные исследования лазерных фотохромных эффектов при фотомодификации неупорядоченных агрегатов наночастиц серебра в различных средах и взаимосвязи фотомодификации с изменением рефракции Ag нанокolloида на лазерной длине волны.

Конкретными задачами, решаемыми в рамках диссертации являются:

1. Экспериментальная реализация методов, позволяющих изменять локальную структуру агрегатов и регистрировать признаки этого изменения, исследовать влияние этого процесса на амплитуду локального оптического отклика.
2. Исследование общих закономерностей кристаллизации коллоидных систем со сферическими частицами и исследование влияния электронного туннельного эффекта на этот процесс.
3. Изучение методом связанных диполей изменения спектров экстинкции бимодальной коллоидной системы на примере золя серебра со сферическими плазмонно-резонансными частицами в процессе кристаллизации этой системы.

4. Экспериментальные исследования лазерной фотомодификации неупорядоченных агрегатов плазмонно-резонансных наночастиц серебра в нескольких типах композитных материалов и получение корреляции с результатами расчетов при использовании модели, основанной на сдвигах частиц в резонансных доменах.

5. Установление взаимосвязи спектрально-селективной лазерной фотомодификации с изменением рефракции среды в импульсных лазерных полях на длине волны излучения.

Научная новизна

1. Получены экспериментальные доказательства взаимосвязи локальной структуры агрегатов металлических наночастиц и их спектров экстинкции.

2. Установлены общие закономерности самоорганизации дисперсных систем в периодические наноструктуры методом броуновской динамики.

3. Исследованы условия перехода неупорядоченной коллоидной структуры в упорядоченную в процессе агрегации дисперсной фазы и исследовано влияние степени упорядоченности нанокolloидов на спектры плазмонного поглощения.

4. Установлены причины образования дефектов коллоидных кристаллов.

5. Исследована кинетика кристаллизации наноструктурированных дисперсных систем.

6. Впервые исследовано влияние электронного туннельного эффекта на процесс кристаллизации полидисперсных нанокolloидов металлов.

7. Выявлены закономерности лазерной фотомодификации неупорядоченных агрегатов серебра в разных условиях, выполнено сопоставление с результатами расчетов фотомодификации в тех же условиях.

8. Получены сведения об изменении рефракции агрегированного Ag гидрозоля при соответствующем изменении его спектра плазмонного поглощения, которое вызвано спектрально-селективным просветлением гидрозоля при лазерной фотомодификации коллоидных агрегатов; выполнена оценка вклада этого эффекта в нелинейную рефракцию гидрозоля.

Практическая значимость работы

Исследование эффекта оптической памяти в локально анизотропных плазмонно-резонансных дисперсных системах важно с точки зрения использования нанокomпозитов на основе таких систем в качестве одного из перспективных типов фотохромных материалов, в которых может быть реализована полихромная, поляризационно-селективная запись информации.

Анализ закономерностей спектров экстинкции коллоидных кристаллов позволяет предложить экспресс-методы спектрального контроля степени дефектности коллоидного кристалла или методы мониторинга температурных структурных переходов. На основе выполненных исследований могут быть предложены оптические лимитеры импульсного лазерного излучения для защиты оптоволоконных линий связи на основе нанокolloидов.

Достоверность результатов обосновывается совпадением оригинальных экспериментальных данных и результатов расчетов, а также совпадением с расчетными и экспериментальными результатами других авторов. Разработанные алгоритмы протестированы на моделях с известными аналитическими решениями.

Положения, выносимые на защиту

1. Объемное сжатие трехмерных неупорядоченных коллоидных агрегатов Ag наночастиц приводит к уменьшению их локальной анизотропии, что проявляется в уменьшении протяженности полосы плазмонного поглощения.
2. Электронный туннельный эффект и взаимное разнополярное зарядение частиц могут играть важную роль в кристаллизации бимодальных зольей металлов.
3. Фотохромные процессы в средах, содержащих неупорядоченные агрегаты из Ag наночастиц, как показывают экспериментальные данные, обусловлены светоиндуцированным сближением наночастиц в резонансных доменах агрегатов.
4. Знак нелинейного показателя преломления агрегированных нанокolloидов серебра определяется положением и формой спектрального фотомодификационного провала в спектре плазмонного поглощения нанокolloида относительно лазерной длины волны.

Апробация работы и публикации

Результаты работы докладывались на следующих конференциях: Всероссийской конференции «Ставеровские чтения» (Красноярск, 2006 г.); Вторая Всероссийская конференция НАНО- 2007 (Новосибирск, 2007 г.); VI Всероссийская школа-конференция «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении» (Воронеж, 2007 г.); Всероссийская конференция ММПСН-2008 и ММПСН-2009 «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» (Москва, 2008 и 2009 гг.); Всероссийская конференция с международным участием «Полифункциональные наноматериалы и нанотехнологии» (Томск, 2008 г.); XI Всероссийский семинар «Моделирование неравновесных систем» (Красноярск, 2008 и 2009 гг.); XI Международная конференция Опто-нанoeлектроника, нанотехнологии и микросистемы (Ульяновск, 2009 г.); Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы» (5 Ставеровские чтения) (Красноярск, 2009 г.).

Материалы диссертации опубликованы в 52 научных работах, включая статьи в сборниках трудов Всероссийских и международных конференций, а также в 8 статьях рецензируемых изданий.

Личный вклад автора

Автором предложены и экспериментально реализованы способы управления локальной анизотропией коллоидных агрегатов, находящихся в различных условиях (глава 2). Автором лично выполнены эксперименты в главе 4: по фотостимулированной агрегации и лазерной фотомодификации фрактальных агрегатов серебра, а также по получению образцов различных коллоидных агрегатов на подложках и их исследованию. Материалы по большей части главы 3 получены лично автором, часть материалов главы 3 получена совместно с к.ф.-м.н. В.С. Герасимовым и к.ф.-м.н. И.Л. Исаевым. Постановка задач и интерпретация полученных результатов выполнена совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. С.В. Карповым.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, списка цитируемой литературы (159 наименований) и изложена на 178 страницах машинописного текста, включая 127 рисунков.

Основное содержание работы

Во введении обосновывается актуальность диссертационной работы, показана практическая значимость полученных результатов, сформулированы цели работы, аргументирована научная новизна исследований, представлены выносимые на защиту положения.

В первой главе представлен обзор основных публикаций по теме диссертации. Проанализированы некоторые публикации по оптическим свойствам металлических наночастиц и их агрегатов, а также по условиям структурообразования в коллоидных системах. Обсуждены публикации по методам расчета спектров экстинкции сред. Представлен обзор работ, посвященных методам получения и применения периодических коллоидных структур. Дан обзор литературы по лазерным фотохромным процессам в агрегированных гидрозолях металлов. Приведены публикации, имеющие отношение к задачам по фотостимулированной агрегации гидрозолей металлов, а также к задачам, связанным с нелинейной рефракцией нанокolloидов металлов.

Во второй главе исследуются агрегаты Ag наночастиц в гидрозолях и нанокompозитах с разной степенью структурной упорядоченности – от неупорядоченных фрактального типа до кристаллических, а также осадочные пленки, приготовленные из гидрозолей, содержащих неупорядоченные агрегаты наночастиц серебра.

В данной главе приводится способ количественного описания локальной геометрии агрегатов наночастиц с помощью параметра локальной анизотропии, который отражает проявление эффекта усиления локального поля в данном типе систем и определяет тенденции в спектрах экстинкции [8]. Здесь же приведены основные уравнения метода связанных диполей для расчета спектров экстинкции агрегатов из наночастиц. Детально описаны методы приготовления гидрозолей металлов и нанокompозитов с разной степенью упорядоченности, а также осадочных пленок.

В главе предложены и экспериментально реализованы способы управления локальной анизотропией коллоидных агрегатов, получаемых в различных условиях. Экспериментально выявлены спектральные закономерности в следующих условиях: а) в процессе уплотнения (изотропного сжатия) коллоидных агрегатов из наночастиц серебра в полимерной матрице при уменьшении ее объема в условиях дегидратации; б) в процессе частичного спонтанного упорядочения образующихся агрегатов из наночастиц с полимерным способом стабилизации; в) в процессе осаждения на подложку неупорядоченных агрегатов полимерсодержащих гидрозолей при различной степени их деформации.

Показано, что обнаруженные закономерности можно рассматривать в качестве свидетельств влияния локальной геометрии наноагрегатов на их оптические характеристики. Полученные результаты в совокупности с данными работ [7, 8, 10-12] позволяют сделать вывод о том, что высокая локальная анизотропия агрегатов металлических наночастиц играет доминирующую роль в появлении локально усиленных электромагнитных полей в данном типе объектов.

В третьей главе детально исследованы условия кристаллизации ансамблей наночастиц. Для решения этой задачи использован метод броуновской динамики, в котором применены реалистичные потенциалы парного межчастичного взаимодей-

ствия, включая оригинальные модели. Введен параметр, описывающий степень дефектности формирующихся коллоидных.

С помощью предложенного метода в главе решены следующие задачи: а) исследовано влияние параметров дисперсной системы на процесс образования агрегатов и степень их упорядоченности, б) исследована кинетика кристаллизации произвольной коллоидной системы в зависимости от формы межчастичного потенциала, свойств полимерного адсорбционного слоя частиц (его толщины, модуля упругости), вязкости окружающей среды, зависящей от температуры, в) выполнен детальный анализ причин появления различного типа дефектов, г) исследованы особенности образующихся кристаллических структур в зависимости от соотношения размеров частиц в бимодальных коллоидах, установлены причины их появления, д) показано, что взаимное разнополярное зарядение проводящих частиц, возникающее в момент их столкновения в бимодальных нанокolloидах из-за размерной зависимости работы выхода частиц, может приводить к избирательной коагуляции разноразмерных частиц с образованием кристаллических структур типа вложенных тригональных подрешеток.

Исследованы образование двумерных и трехмерных периодических коллоидных структур и условия формирования структур с управляемой степенью упорядоченности, а также трансформация коллоидных кристаллов в неупорядоченные структуры.

Исследовано изменение оптических свойств (спектров экстинкции) дисперсных систем (на примере нанокolloидов серебра) в процессе их спонтанной кристаллизации и проявления структурных превращений различного типа.

На основе выполненных исследований установлено:

а) кристаллизация наноструктурированных зольей металлов происходит во вторичном потенциальном минимуме при наличии полимерной или высокомолекулярной составляющей адсорбционного слоя частиц (рис. 1, кривые 1-3);

б) причины различия структуры агрегатов, образующихся в золях металлов с нарушенной агрегативной устойчивостью – от неупорядоченных цепочечных (локально анизотропных) структур до кристаллических с периодическим расположением частиц состоят в проявлении межчастичного касательного трения;

в) увеличение эффективного модуля упругости адсорбционного слоя частиц замедляет процесс их коагуляции;

г) увеличение толщины адсорбционного слоя частиц свыше оптимального значения замедляет процесс коагуляции;

д) зависимость скорости кристаллизации зольей от концентрации дисперсной фазы соответствует основным тенденциям теории кинетики коагуляции [13];

е) к числу основных параметров, влияющих на появление дефектов в коллоидных кристаллах, можно отнести толщину и модуль упругости адсорбционного слоя частиц, вязкость дисперсионной среды и ее температуру;

ж) нагрев дисперсной системы в процессе кристаллизации приводит к трансформации ее конечной структуры и соответствует структурному превращению "порядок-беспорядок";

з) ультразвуковое облучение коллоидных кристаллов в лиозолях и сопутствующее этому облучению появление кавитационных паровых полостей позволяет устранить или минимизировать дефектность кристаллов;

и) показано, что в бимодальных золях металлов при достижении частицами зарядов $\pm(7 \div 8)e$ возникает избирательная коагуляция разноразмерных наночастиц. Это происходит из-за взаимного разнополярного заряжения частиц разных размеров в процессе их столкновений (см. рис. 2 (1а, 1б)).

В функции парного межчастичного взаимодействия ($U_{\text{tot}}(r_{ij})$), включающей в себя энергию упруго и ван-дер-ваальсова взаимодействий [13-15] (рис. 1, кривые 1-3), глубина вторичной потенциальной ямы для пар больших частиц всегда оказывается больше глубины ямы для пар малых и разноразмерных частиц. В случае взаимного разнополярного заряжения частиц разных размеров возникает их дополнительное электростатическое взаимодействие, за счет которого глубина вторичной потенциальной ямы существенно увеличивается по сравнению с парами одноразмерных частиц (рис. 1, кривая 4).

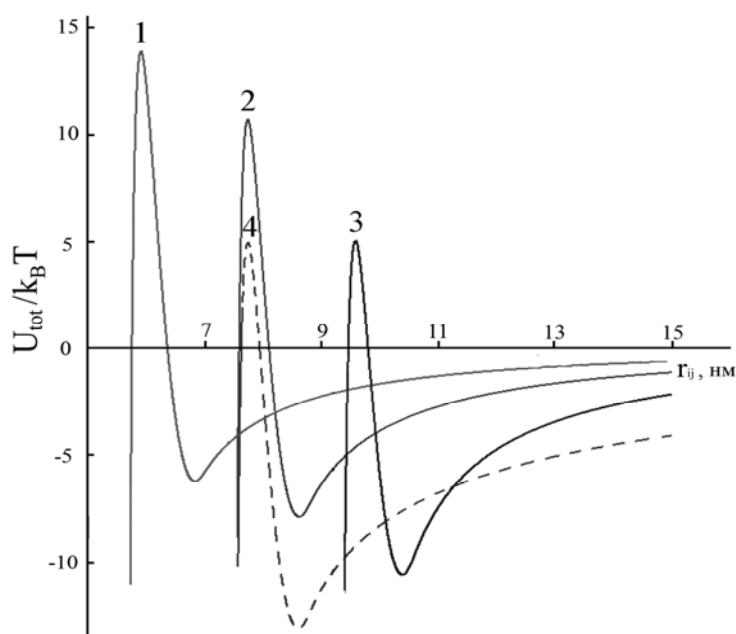


Рис. 1. Энергия взаимодействия для разных пар наночастиц бимодальных золь от межчастичного расстояния: 1 – малые - малые; 2 – малые - большие; 3 – большие - большие; 4 – малые - большие при появлении дополнительного электростатического взаимодействия, соответствующего двум зарядам величиной $\pm 8e$.

Условием реализации разнополярного заряжения является малая (менее 1 нм) величина межчастичных зазоров. Увеличение межчастичных зазоров в полидисперсных золях до 1.5 и более нанометров не позволяет реализоваться механизму взаимного разнополярного заряжения. В таких условиях при малых различиях размеров частиц происходит образование кристаллических структур смешанного типа (рис. 2 (2а, 2б)), а при больших различиях в сочетании с большой толщиной адсорбционных слоев наблюдается сегрегация кристаллических структур, состоящих из малых и, отдельно, из больших частиц (рисунок 2 (3а, 3б)). Образование таких структур определяется глубиной вторичной потенциальной ямы и, соответственно, большей вероятностью коагуляции частиц с максимальным размером.

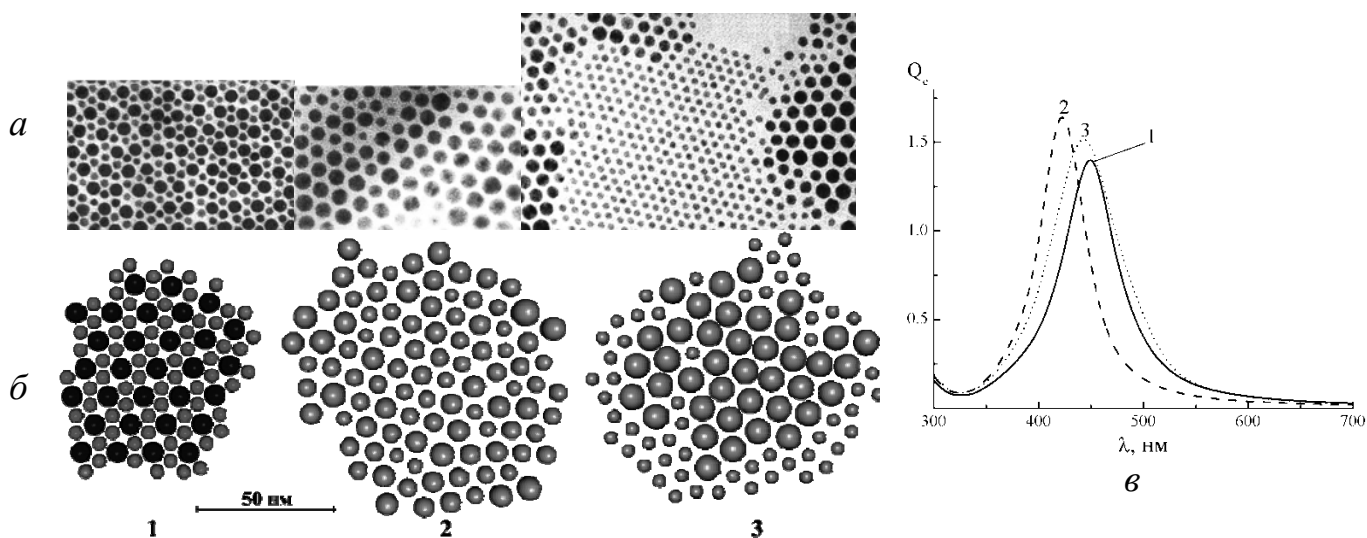


Рис. 2. (а) – структуры трех типов, наблюдаемые в эксперименте [16, 17], (б) – аналогичные структуры состоящие из 100 частиц, полученные с помощью численного моделирования и (в) – их спектры поглощения. 1 – две вложенные подрешетки (радиус больших частиц $R_B = 3,8$ нм, радиус малых частиц $R_M = 2,5$ нм, средний межчастичный зазор $\langle h \rangle = 1,3$ нм); 2 – решетка из полидисперсных частиц (размеры частиц имеют гауссово распределение минимальный радиус частицы 2 нм, максимальный – 5 нм, $\langle h \rangle = 2,8$ нм); 3 – сегрегация ($R_B = 4,6$ нм, $R_M = 2,25$ нм, $\langle h \rangle = 2,8$ нм, $\langle h_B \rangle = 2,2$ нм между большими частицами и $\langle h_M \rangle = 3,4$ нм между малыми частицами).

С использованием метода связанных диполей для полидисперсных частиц, были рассчитаны спектры экстинкции структур, наблюдаемых в эксперименте (рис. 2 (в)). Эти тенденции соответствуют экспериментальным данным.

Четвертая глава посвящена процессам структурообразования в дисперсных системах и структурной модификации неупорядоченных коллоидных агрегатов под действием оптического излучения. Наиболее удобным для практического применения фотохромным материалом являются пленочные нанокомпозиты «металл-диэлектрик», нанесенные на диэлектрическую технологическую подложку.

В первой части главы экспериментально исследуются изменения спектров экстинкции агрегатов наночастиц серебра при их осаждении из слоя гидрозоля на плоскую диэлектрическую подложку, а также обсуждаются причины таких спектральных изменений, обусловленные деформацией агрегатов. Полученные экспериментальные данные сравниваются с результатами численного моделирования процесса деформации агрегатов и модификации их спектров экстинкции. Расчеты показывают длинноволновый сдвиг максимума полосы экстинкции при осаждении агрегата в отсутствие межчастичного трения за счет увеличения вклада фактора рассеяния, что полностью согласуется с экспериментальными данными.

Анализ структуры осажденных на подложку агрегатов, сформировавшихся в гидрозолях с разной концентрацией в межчастичной среде водорастворимого полимера поливинилпирролидона (ПВП), используемого для формирования адсорбционного слоя у наночастиц и повышения агрегативной устойчивости гидрозоля, показал следующее. Во-первых, с ростом концентрации ПВП возрастают межчастичные зазоры (наиболее вероятное значение соответствуют 1, 1.5 и 2.5 нм при концентрациях $0,2 \cdot 10^{-7}$ и $16 \cdot 10^{-7}$ М), и, во-вторых, несколько уменьшается размер частиц. Однако тенденции в изменении спектров экстинкции агрегатов полимерсодержащих коллоидов, деформирующихся на подложке, носят схожий характер. Следует подчеркнуть уменьшение спектральных различий до минимума при осаждении на подложку

агрегатов с близкорасположенными частицами, что соответствует в таких условиях возрастанию межчастичного трения и, следовательно, сохранению пространственной структуры агрегатов при осаждении их на подложку.

Второй раздел четвертой главы посвящен изучению фотостимулированной агрегации электростатически стабилизированных гидрозолей металлов с различной концентрацией электролита. Выполнен анализ результатов оригинальных экспериментов по регистрации этого процесса в аналогичных условиях с целью подтверждения механизмов этого явления в данном типе коллоидов, изложенных в работах [1, 18-20]. Исследовались электростатически стабилизированные Ag гидрозоли, приготовленные борогидридным методом [6, 21]. Обнаружена их ускоренная светом агрегация. Для интерпретации результатов эксперимента и количественных расчетов процессов на межфазной границе частиц были выполнены расчеты энергии электростатического взаимодействия двух одинаковых Ag наночастиц. Расчеты выполнялись с использованием методов броуновской динамики и электрических изображений с учетом размерных эффектов, изложенных в работах [22, 23]. Показано уменьшение энергии парного электростатического взаимодействия частиц в условиях проявления фотоэлектронного эффекта в наночастицах под действием света, что в оптимальном диапазоне концентраций электролита способствует ускорению коагуляции частиц.

В третьем разделе главы приведены результаты экспериментальных исследований сравнительных особенностей лазерной спектрально-селективной фотомодификации агрегатов наночастиц серебра при воздействии импульсным ($\tau=10$ нс) излучением неодимового лазера (на длинах волн 532 и 1064 нм). Облучение и определение степени проявления фотохромного эффекта выполнены в композитных Ag материалах, находящихся в разных условиях: в объеме гидрозоля, в полимерной матрице с различной степенью ее гидратации, а также в тонкой осадочной пленке, образующейся на диэлектрической подложке при испарении жидкой дисперсионной среды из слоя агрегированного гидрозоля, нанесенного на подложку. В этом же разделе дано описание различных физических моделей фотомодификации агрегатов плазмонно-резонансных наночастиц, основанных на модели сдвига частиц в резонансных доменах агрегатов. Результаты экспериментов сопоставляются с расчетными данными, полученными с использованием оптодинамической модели, что позволило экспериментально оценить адекватность модели фотомодификации.

Важным результатом экспериментов является отсутствие фотохромного эффекта при лазерном облучении осадочных пленок из агрегированного коллоидного серебра на диэлектрической подложке, в отличие от гидрозолей и композитов на основе полимерных матриц. Последнее объясняется тем, что для проявления фотохромных реакций, обусловленных фотомодификацией агрегатов импульсным лазерным излучением, необходимым условием является подвижность частиц в резонансных доменах. В случае осадочных пленок подвижность частиц в агрегатах отсутствует из-за жесткой связи частиц друг с другом и с подложкой. Именно подвижностью частиц под действием сил, вызванных действием излучения, объясняется проявление фотохромных процессов в гидрозолях и желатиновых матрицах. При этом проявление этих процессов в дегидратированных матрицах, требующее подвижности частиц, может объясняться нагревом частиц под действием лазерного излучения и плавлением желатиновой матрицы в окружающей их области.

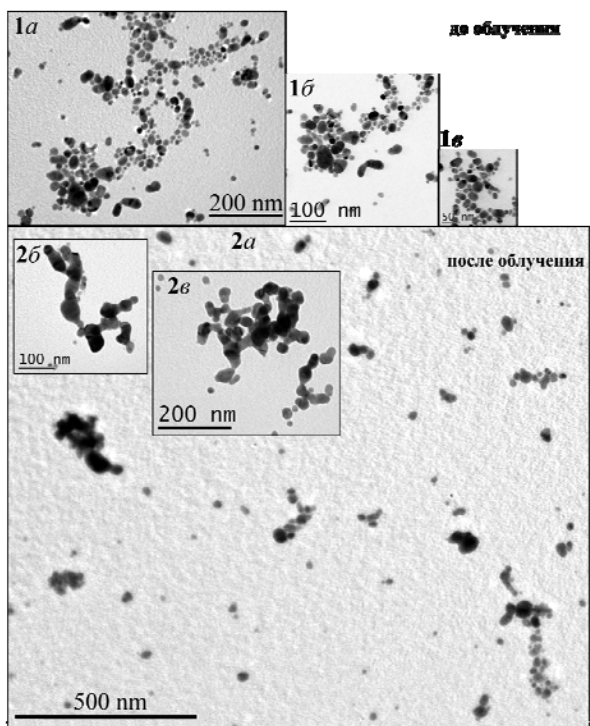


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения агрегатов Ag наночастиц. (1а-1в). образцы получены из гидрозоля до его облучения, (2а-2в) – после облучения лазерными импульсами (длина волны, энергия и длительность импульса 532 нм, 10 мДж и 10 нс, соответственно, количество импульсов 100 при равномерном распределении их по поверхности кюветы размером 1х4 см). Концентрация ПВП в гидрозоле $2 \cdot 10^{-7}$ М.

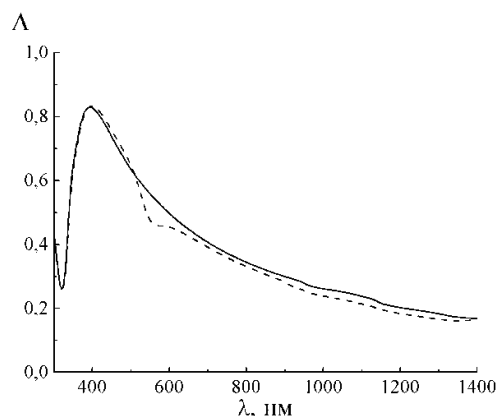


Рис. 4. Спектры поглощения Ag гидрозолей с концентрацией ПВП $2 \cdot 10^{-7}$ М до облучения (сплошная кривая) и после облучения (пунктирная кривая) лазерным импульсным излучением (длина волны 532 нм, энергия импульса 10 мДж, его длительность 10 нс, количество импульсов 100).

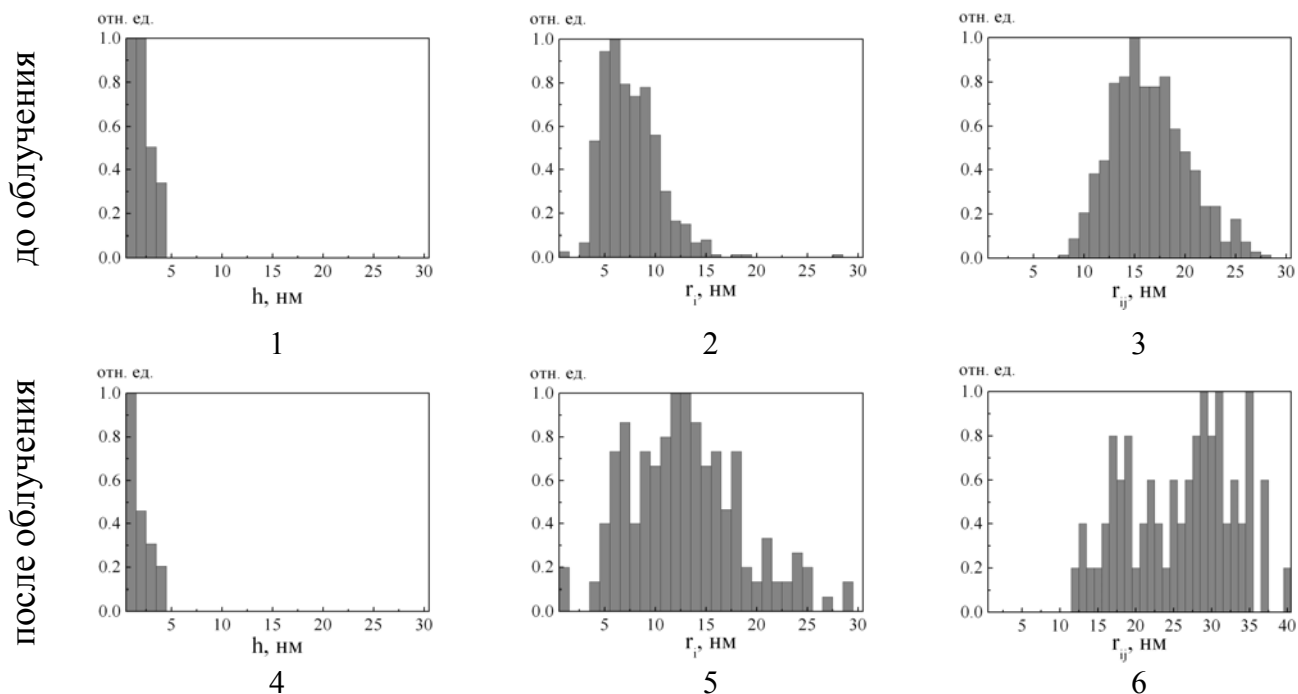


Рис. 5. Гистограммы межчастичного зазора (1,4), радиуса частиц (2,5) и межцентрового расстояния (3,6) в агрегатах гидрозолей серебра: (1,2,3) – образец до облучения, полученный из гидрозоля с концентрацией ПВП $2 \cdot 10^{-7}$ М, (4, 5, 6) – после облучения лазерным импульсным излучением; энергия импульса 10 мДж, длительность импульса 15 нс, количество импульсов 100.

Исследовано изменение структуры агрегатов наночастиц серебра под действием импульсного лазерного излучения на длине волны 532 нм (рис. 3). Спектры поглощения облученного и необлученного гидрозолей приведены на рис. 4. При статистической обработке ПЭМ изображений получены гистограммы, выявляющие ряд закономерностей (рис. 5). Обнаружено, что после облучения гидрозоля лазерным импульсным излучением происходят следующие изменения его свойств: уменьшается средний межчастичный зазор, что приводит к сближению частиц, а также несколько увеличивается размер частиц. Увеличение размера частиц можно объяснить конденсацией нанокластеров на более крупных наночастицах.

В четвертом разделе с помощью соотношений Крамерса-Кронига исследуется влияния лазерной фотомодификации агрегатов Ag наночастиц на нелинейную рефракцию Ag гидрозолей, содержащих такие агрегаты. В основе метода лежит учет особенности формы фотомодификационного спектрального провала, а именно – его асимметричном расположении относительно лазерной длины волны. Появление такого провала отражается на изменении показателя преломления среды и зависит от степени агрегации гидрозоля. Показано, что появление провала с характерными для эксперимента особенностями (сочетание провала, несколько смещенного в коротковолновый диапазон от лазерной длины волны, и бугра, расположенного с длинноволновой стороны от лазерной длины волны) приводит к изменению показателя преломления на величину, сопоставимую с экспериментальными данными по нелинейной рефракции. При этом знак добавки к показателю преломления отрицательный, что совпадает с экспериментальными данными по нелинейной рефракции для агрегированных Ag гидрозолей.

В заключении приведены основные результаты исследований.

Основные результаты:

1. Экспериментально продемонстрирована взаимосвязь локальной структуры агрегатов наночастиц (на примере серебра) и их оптических свойств.
2. Показано, что в условиях эксперимента кристаллизация наноструктурированных золей металлов происходит во вторичном потенциальном минимуме при наличии полимерной составляющей адсорбционного слоя частиц, но при условии минимизации касательного межчастичного трения.
3. Определена причина различия структуры агрегатов, образующихся в золях металлов с нарушенной агрегативной устойчивостью – от неупорядоченных структур до кристаллических с периодическим расположением частиц, которая состоит в проявлении межчастичного касательного трения. Установлены причины появления дефектов коллоидных кристаллов, которые связаны с характеристиками адсорбционного слоя частиц и дисперсионной среды.
4. Установлено, что при кристаллизации бимодальных коллоидов металлов может происходить избирательная коагуляция разноразмерных наночастиц вследствие взаимного разнополярного заряжения частиц разных размеров (за счет несимметричного туннельного обмена электронами через межчастичный зазор).
5. Получены экспериментальные данные об особенностях лазерной фотомодификации неупорядоченных агрегатов из Ag наночастиц в различных средах. Показано, что необходимым условием проявления в импульсных лазерных полях спектрально-селективных

фотохромных процессов в нанокompозитных материалах, содержащих агрегаты плазмонно-резонансных наночастиц, является подвижность этих частиц в резонансных доменах агрегатов.

6. Показано, что появление в спектре плазмонного поглощения Ag гидрозолей провала при их импульсном облучении вблизи лазерной длины волны приводит к изменению показателя преломления гидрозоля на величину, сопоставимую с экспериментальными данными по нелинейной рефракции. При этом самодефокусировка в агрегированном гидрозоле объясняется сдвигом фотомодификационного провала в коротковолновый диапазон относительно лазерной длины волны, а самофокусировка в гидрозоле в начальной стадии его агрегации объясняется особенностями нерезонансной фотомодификации фракции микроагрегатов – димеров и тримеров, содержащихся в таком гидрозоле.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. С.В.Карпов, И.Л. Исаев, А.П. Гаврилюк, А.С. Грачев, В.С. Герасимов. Общие закономерности кристаллизации наноструктурированных дисперсных систем // Коллоидный журнал. 2009, Т.71, №3.
2. С.В.Карпов, И.Л. Исаев, А.П. Гаврилюк, А.С. Грачев, В.С. Герасимов. Дефекты коллоидных кристаллов // Коллоидный журнал. 2009, Т.71, №3.
3. С.В.Карпов, И.Л. Исаев, А.П. Гаврилюк, А.С. Грачев, В.С. Герасимов. Кинетика кристаллизации наноструктурированных дисперсных систем // Коллоидный журнал. 2009, Т.71, №3.
4. С.В.Карпов, И.Л. Исаев, А.П. Гаврилюк, А.С. Грачев, В.С. Герасимов. Влияние электронного туннельного эффекта на кристаллизацию наноструктурированных золь металлов // Коллоидный журнал. 2009, Т.71, №3.
5. С.В.Карпов, И.Л. Исаев, В.Ф. Шабанов, А.П. Гаврилюк, А.С. Грачев, В.С. Герасимов. Спонтанная кристаллизация нанокolloидов // ДАН (физика). 2009, Т.424, №4, С.469-473.
6. С. В. Карпов, И. Л. Исаев, В. С. Герасимов, А. С. Грачев. Эволюция спектров экстинкции плазмонно-резонансных нанокolloидов в процессе их кристаллизации // Оптика и Спектроскопия, 2010 Т. 109, №3 с. 424-433.
7. С. В. Карпов, И. Л. Исаев, В. С. Герасимов, А. С. Грачев. Влияние дефектов плазмонно-резонансных коллоидных кристаллов на их спектры экстинкции // Оптика и Спектроскопия, 2010 Т. 109, №3 с. 413-419.
8. С. В. Карпов, И. Л. Исаев, В. С. Герасимов, А. С. Грачев. Изменение спектров экстинкции плазмонно-резонансных коллоидных кристаллов при структурных переходах // Оптика и Спектроскопия, 2010 Т. 109, №3, с. 420-423.
9. С. В. Карпов, И. Л. Исаев, А. П. Гаврилюк, В. С. Герасимов, А. С. Грачев. Кристаллические и фрактальные структуры в нанокolloидах и их приложения в нанофотонике. В книге: Фотонные кристаллы и нанокompозиты: структурообразование, оптические и диэлектрические свойства, Под ред. В. Ф. Шабанова, В. Я. Зырянова. Новосибирск: СО РАН, 2009. С. 151-195.
10. А.С. Грачев, А. П. Гаврилюк, А. Е. Ершов, И. Л. Исаев, С.В. Карпов. Нелинейная рефракция гидрозолей серебра в условиях проявления фотохромных эффектов // СО РАН Институт физики им. Л. В. Киренского Препринт № 853F, 2013. С. 16.

Цитированная литература

1. Карпов С. В., Слабко В. В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2003. 265 с.
2. Girard C., Dujardin E. Near-field optical properties of top-down and bottom-up nanostructures // *Opt. A*. 2006. Т. 8. С. 73-86.
3. Maier S. A., Kik P. G., Atwater H. A. Observation of coupled plasmon-polariton modes in Au nanoparticle chain waveguides of different lengths: Estimation of waveguide loss // *Appl. Physics Lett*. 2002. Т. Vol. 81, № 9. С. 1714-1716.
4. Webb K. J., Li J. Resonant slot optical guiding in metallic nanoparticle chains // *Phys. Rev. B*. 2005. Т. 72. С. 201402.
5. Ролдугин В. И. Фрактальные структуры в дисперсных системах // *Успехи Химии*. 2003. Т. 72, № 10. С. 931-959.
6. Butenko A. V., Danilova Y. E., Chubakov P. A., 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 fractals clusters // *Z. Phys. D*. 1990. Т. 17. С. 283-288.
7. 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.
8. 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. Т. 72, № 1. С. 205425-205423.
9. Ролдугин В. И. Самоорганизация частиц на межфазных поверхностях // *Успехи Химии*. 2004. Т. 73, № 2. С. 123-155.
10. Karpov S. V., Gerasimov V. S., Isaev I. L., Markel V. A. Spectroscopic studies of fractal aggregates of silver nanospheres undergoing local restructuring // *J. Chem. Phys*. 2006. Т. 125. С. 111101-111104.
11. Lin S., Li M., Dujardin E., Girard C., Mann S. One-Dimensional Plasmon Coupling by Facile Self-Assembly of Gold Nanoparticles into Branched Chain Networks // *Advanced Materials*. 2005. Т. 17, № 21. С. 2553–2559.
12. Taleb A., Petit C., Pileni M. P. Optical Properties of Self-Assembled 2D and 3D Superlattices of Silver Nanoparticles // *Phys. Chem. B*. 1998. Т. 102. С. 2214–2220.
13. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982. 351 с.
14. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Изд-во Химия, 1976. 512 с.
15. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии Л.: Изд-во Химия, 1976. 351 с.
16. Kiely C. J., Fink J., Brust M., Bethell D., Schiffrin D. J. Spontaneous ordering of bimodal ensembles of nanoscopic gold clusters // *Nature*. 1998. Т. 396. С. 444-446.
17. Kiely C. J., Fink J., Zheng J. G., Brust M., Bethell D., Schiffrin D. J. Ordered Colloidal Nanoalloys // *Advanced Materials*. 2000. Т. 12, № 9. С. 640-643.
18. Карпов С. В., Слабко В. В., Чиганова Г. А. О причинах фотостимулированной агрегации золей металлов // *Коллоидный журнал*. 2002. Т. 64, № 4. С. 474-492.

19. Карпов С. В., Исаев И. Л. Молекулярно-динамические исследования условий проявления фотостимулированного структурообразования в наноразмерных аэрозолях металлов // Инженерная физика. 2009. № 3. С. 38-41.
20. Popov A. K., Tanke R. S., Brummer J., Taft G., Loth M., Langlois R., Wruck A., Schmitz R. Laser-stimulated synthesis of large fractal silver nanoaggregates // Nanotechnology. 2006. Т. 17, № 8. С. 1901-1905.
21. Карпов С. В., Герасимов В. С., Грачев А. С., Исаев И. Л., Подавалова О. П., Слабко В. В. Экспериментальные проявления взаимосвязи локальной структуры агрегатов наночастиц серебра и их оптических свойств // Коллоидный журнал. 2007. Т. 69, № 2. С. 170-179.
22. Гаврилюк А. П., Исаев И. Л., Карпов С. В., Герасимов В. С. Электростатические взаимодействия наночастиц с двойным электрическим слоем в золях металлов: исследования методом броуновской динамики // Инженерная физика. 2008. №6. С.14-17.
23. Гаврилюк А. П., Исаев И. Л., Карпов С. В., Герасимов В. С. Применение метода броуновской динамики для исследования формирования двойного электрического слоя наночастиц в гидрозольях металлов // Инженерная физика. 2008. № 4. С. 70-72.