

Сёмина Полина Николаевна

**ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
НАНОЧАСТИЦ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ
СИСТЕМАХ И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

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 Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН)

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

Официальные оппоненты: *Ветров Степан Яковлевич, доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет», профессор*

Сорокин Анатолий Васильевич, кандидат физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М.Ф. Решетнева», профессор

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

Защита состоится «___» _____ 2013 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 003.055.01 при Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН по адресу: 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. Киренского СО РАН.

Автореферат разослан

«__» _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Втюрин А.Н.

Общая характеристика работы

В диссертации исследовано влияние локальных взаимодействий металлических плазмонно-резонансных наночастиц в дисперсных системах с различной степенью агрегации на их структурные и оптические характеристики, а также на кинетику спонтанной коагуляции. Разработана физическая модель, описывающая совокупность термодинамических, оптических, физико-химических, механических и других явлений, лежащих в основе эффектов взаимодействия нанокompозитных материалов с лазерным излучением. Исследованы физические процессы, сопровождающие взаимодействие резонансных доменов многочастичных агрегатов с импульсным лазерным излучением различной длины волны, длительности, интенсивности и поляризации. Установлено влияние факторов полидисперсности и локального окружения плазмонно-резонансных наночастиц на проявление фотохромных эффектов в нанокompозитных материалах. Проанализированы закономерности быстрой и медленной коагуляции нестабилизированных коллоидных систем и определены границы применимости классической теории Мюллера-Смолуховского о коагуляции коллоидных систем с различной степенью полидисперсности. Выявлены физические механизмы, приводящие к ускорению или замедлению коагуляции полидисперсных наноколлоидов. Показано, что экспресс-метод определения степени агрегации гидрозолей металлов по величине уширения спектра плазмонного поглощения может применяться как к монодисперсным, так и к полидисперсным наноколлоидам.

Актуальность работы

Исследования нанокompозитных материалов, содержащих агрегаты плазмонно-резонансных наночастиц, приобрели особую актуальность в связи с обнаружением у них ряда уникальных оптических свойств и возможности многочисленных приложений [1-5]. Нанокompозитные материалы и наноколлоиды, содержащие локально анизотропные агрегаты плазмонно-резонансных наночастиц, обнаруживают нетривиальные оптические и нелинейно-оптические свойства в импульсных лазерных полях. К ним, в частности, относятся нереверсивные спектрально- и поляризационно-селективные фотохромные процессы, сопровождающиеся сильным изменением спектра плазмонного поглощения этих материалов и появлением окраски облучаемой области, соответствующей цвету излучения. За десятилетия, прошедшие с начала этих исследований, накоплен большой объем экспериментальных данных и выявленных закономерностей по воздействию импульсного лазерного излучения на такие материалы, который не получил должного объяснения в силу сложности и взаимосвязанности сопутствующих процессов. При этом агрегаты с локально анизотропной структурой обладают свойством гигантского усиления пространственно локализованных электромагнитных полей вблизи частиц, резонансных внешнему электромагнитному полю. Появление высокодобротных оптических резонансов наночастиц связано с возбуждением поверхностных плазмонов, а само усиление наблюдается в области неоднородно уширенной полосы плазмонного поглощения. Однако к числу нерешенных проблем относится отсутствие полных представлений о доминирующих механизмах формирования нелинейно-оптических откликов. Установлено, что одним из источников низкоинерционной оптической нелинейности является фотохромный эффект спектрально- и поляризационно-селективного просвет-

ления агрегированных нанокolloидов и нанокомпозитов металлов под воздействием лазерных импульсов [6].

Процессы, связанные с движением наночастиц под действием оптического излучения, соответствуют термину оптодинамика. Этим термином обозначается широкий спектр оптически индуцированных механических движений и других динамических явлений, сопровождающих действие лазерного излучения, в том числе, и на наноструктурированные материалы. Понимание закономерностей оптодинамических процессов позволяет описать селективное светоиндуцированное изменение структуры резонансных доменов коллоидных агрегатов и вызванную этими изменениями эволюцию спектров плазмонного поглощения агрегатов, а также выявить физические механизмы, лежащие в основе нелинейно-оптических процессов взаимодействия импульсного лазерного излучения с нанокомпозитными материалами.

Еще одно важное направление связано с исследованиями процессов быстрой и медленной коагуляции дисперсных систем и их влиянием на оптические свойства коллоидов, что играет важную роль в решении многих задач технологического и прикладного характера. Это относится и к технологиям производства фармакологических препаратов на основе гидрозолей металлов с длительным сроком хранения, и к разработке агрегативно-устойчивых химических катализаторов из ультрадисперсных материалов, нелинейно-оптических лимитеров на основе нанокolloидов для защиты оптоволоконных линий связи и т. д. В других случаях практическую важность приобретает обратная задача – снижение агрегативной устойчивости коллоидов, например, при разработке технологических процессов очистки жидкостей от взвесей или выделения из них дисперсной фазы нужного состава.

Кинетика коагуляции полидисперсных золь металлов описывается на основе классической теории Мюллера-Смолуховского, однако, эта теория не учитывает влияние реальных взаимодействий частиц и физических механизмов, которые могут ускорять коагуляцию полидисперсных коллоидов. Кроме того, применение теории коагуляции Мюллера-Смолуховского к произвольным полидисперсным системам без установления границы применимости этой теории может приводить к неправильной интерпретации кинетики агрегации нестабилизированных коллоидных систем.

Таким образом, обозначенные выше направления определяют актуальность исследований, выполненных в рамках настоящей диссертации.

Цели диссертационной работы

Целью работы является исследование особенностей взаимодействия импульсного лазерного излучения с дисперсными системами, установление механизмов низкоинерционных нелинейно-оптических откликов и фотохромных реакций нанокolloидов металлов и нанокомпозитов, содержащих агрегаты металлических наночастиц; исследование закономерностей и механизмов ускорения коагуляции полидисперсных нанокolloидов.

Конкретными задачами, решаемыми в рамках диссертации, являются:

1. Исследование оптодинамических процессов, связанных с движением металлических наночастиц под действием оптического излучения в резонансных доменах многочастичных агрегатов в импульсных лазерных полях;

2. Разработка физической модели, описывающей термодинамические, оптические, физико-химические, механические и другие явления, лежащие в основе эффектов взаимодействия нанокompозитных материалов с лазерным излучением;
3. Исследование влияния локальных взаимодействий металлических наночастиц, сопровождающих воздействие импульсного лазерного излучения на нанокompозитные материалы, установление взаимосвязи структурных и оптических характеристик дисперсных материалов. Сравнение результатов расчетов лазерных фотохромных эффектов в нанокompозитных материалах с экспериментальными данными.
4. Исследование коагуляции нестабилизированных коллоидных систем с возрастающей степенью полидисперсности; анализ нестационарных физических процессов, сопутствующих коагуляции коллоидных структур с управляемой степенью полидисперсности.
5. Выявление факторов, приводящих к ускоренной коагуляции полидисперсных коллоидных систем металлических наночастиц по сравнению с монодисперсными и установление границ применимости классической теории Мюллера-Смолуховского;

Научная новизна

Исследована взаимосвязь структурных и оптических характеристик многочастичных коллоидных агрегатов, подвергаемых действию импульсного лазерного излучения, установлена роль локальных взаимодействий наночастиц в агрегате и сопутствующих физических процессов, приводящих к изменению этих характеристик.

Разработана универсальная оптодинамическая модель, позволяющая исследовать влияние импульсного лазерного излучения различной интенсивности, длины волны, поляризации и длительности импульса на резонансные домены многочастичных агрегатов из плазмонно-резонансных наночастиц. По сравнению с ранее разработанной моделью [7,8] в настоящей работе учтены факторы полидисперсности наночастиц и температурное изменение константы релаксации свободных электронов материала нагреваемых излучением частиц. Кроме того, разработанная модель позволяет исследовать процессы в агрегатах, состоящих из произвольного числа частиц. Выполнен сравнительный анализ влияния фактора локального окружения частиц домена и порождаемого этим окружением эффекта усиления локального поля на оптодинамические процессы в доменах и их фотомодификацию. Установлено, что учет вышеизложенных факторов приводит к существенным изменениям в описании оптодинамики и оптических характеристик систем связанных металлических наночастиц.

Показано, что причины проявления статического (сохраняющегося) фотохромного эффекта в дисперсных системах, содержащих коллоидные агрегаты плазмонно-резонансных наночастиц, в импульсных лазерных полях обусловлены неререверсивным светоиндуцированным сближением наночастиц в резонансных доменах агрегатов и изменением резонансных свойств доменов.

Методом броуновской динамики исследована кинетика коагуляции коллоидных систем с различной степенью полидисперсности с учетом реальных характеристик нестабилизированных коллоидных систем. Установлены границы применимо-

сти классической теории коагуляции полидисперсных систем Мюллера-Смолуховского. Показано, что существенную роль в ускорении коагуляции полидисперсных нанокolloидов может играть электронный туннельный эффект и порождаемое им взаимное разнополярное зарядение разноразмерных частиц.

Практическая значимость работы состоит в разработке универсальной оптодинамической модели взаимодействия импульсного лазерного излучения и нанокomпозитных материалов, позволяющей воспроизводить экспериментально наблюдаемые нелинейно-оптические и фотохромные процессы в таких материалах, а также предсказывать физические свойства новых, перспективных типов нанокomпозитных материалов. Создание на основе метода броуновской динамики модели для исследования кинетики коагуляции дисперсных систем, внесение важных поправок и уточнений в классическую теорию коагуляции металлических нанокolloидов Мюллера-Смолуховского, определение границ применимости этой теории позволяют использовать результаты для получения коллоидных фармакологических препаратов с улучшенными потребительскими качествами. В частности, обращено внимание на целесообразность увеличения степени монодисперсности металлических коллоидов с целью повышения их агрегативной устойчивости при ограничении толщины полимерного адсорбционного слоя частиц. При этом способом дополнительного повышения такой устойчивости может быть увеличение толщины этого слоя или увеличение концентрации ионов в межчастичной среде. Данный вывод может быть, в частности, учтен в промышленных технологиях приготовления антисептических препаратов коллоидного серебра, требующих длительного (более года) хранения.

Достоверность результатов может быть обоснована совпадением общих закономерностей исследуемых процессов с работами других авторов, совпадением результатов расчетов с имеющимися экспериментальными данными. Кроме того, разработанные физические модели протестированы на моделях с известными аналитическими решениями и дают совпадающие результаты в диапазоне применимости аналитических моделей.

Положения, выносимые на защиту

Основной причиной статической лазерной фотомодификации агрегатов плазмонно-резонансных наночастиц (т.е. их оптической памяти) является сближение частиц в резонансных доменах агрегатов, вызванное действием оптического излучения.

Фактор локального окружения частиц домена и порождаемый этим окружением эффект усиления локального электромагнитного поля определяют кинетику оптодинамических процессов в доменах (скорость нагрева и сближения частиц) и фотомодификацию агрегатов.

Существенный вклад в ускорение коагуляции коллоидных систем может вносить электронный туннельный эффект. Этот эффект порождает взаимное разнополярное зарядение частиц разного размера, которое приводит к их дополнительному электростатическому взаимодействию в полидисперсных золях металлов (по сравнению с монодисперсными системами) и к ускорению коагуляции на порядок и более.

Апробация работы и публикации

Результаты работы были представлены на следующих научных конференциях:

XLVIII Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2010); Всероссийский семинар «Моделирование неравновесных систем» (Красноярск, 2010, 2011, 2012, 2013); Международная молодежная научная школа «Функциональные наноконпозиционные материалы и их применение в атомной отрасли», Международная конференция, посвященная 80-летию исследований в области физики и химии аэрозолей в НИФХИ им. Карпова (Москва, 2012); Всероссийская молодежная школа-конференция «Физические проблемы нанoeлектроники, нанотехнологий и микросистем» (Ульяновск, 2012, 2013); Всероссийская конференция молодых ученых и специалистов, аспирантов, студентов и учащихся Атомградов России «Научный потенциал молодежи в развитии атомной промышленности России» (Москва, 2013); Конференция-конкурс молодых ученых Красноярского научного Центра (Красноярск, 2013); ICONO/LAT (Москва, 2013).

Материалы диссертации опубликованы в 13 печатных работах, включая статьи в сборниках трудов Всероссийских и Международных конференций, а также в 3 рецензируемых изданиях.

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие в разработке физических моделей и интерпретации полученных результатов. По второй главе расчеты выполнены совместно с Ершовым А.Е. при участии д.ф.-м.н. Гаврилюка А.П. По третьей главе расчеты выполнены лично автором при участии д.ф.-м.н. Гаврилюка А.П. Постановка задач и интерпретация полученных результатов выполнены совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. Карповым С.В.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, списка цитируемой литературы (82 наименования) и изложена на 115 страницах машинописного текста, включая 35 рисунков.

Основное содержание работы

Во **Введении** обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи настоящего исследования, аргументирована их научная новизна, показана практическая значимость полученных результатов и их достоверность на основе сравнения с экспериментальными данными других авторов, представлены выносимые на защиту научные положения.

Первая глава посвящена обзору основных публикаций по теме диссертационной работы. Представлен обзор публикаций, содержащих результаты экспериментальных работ по взаимодействию лазерного излучения с наноконпозитными материалами, а также по нелинейно-оптическим эффектам в таких материалах. Освещены работы по новому направлению – оптодинамике. Изложены основные публикации, относящиеся к оптодинамической модели. Кратко освещены основные теоретические и экспериментальные работы по классической теории коагуляции дисперсных систем Мюллера-Смолуховского.

Вторая глава диссертации посвящена исследованию взаимодействия импульсного лазерного излучения с многочастичными агрегатами сферических металлических наночастиц на примере классического материала наноплазмоники – серебра, а также сопутствующим оптическому воздействию взаимосвязанным физиче-

ским процессам, охватывающим термодинамические, оптические, физико-химические, механические и другие явления. Данные *оптодинамические* процессы связаны с движением металлических наночастиц под действием оптического излучения в *резонансных доменах* многочастичных агрегатов в импульсных лазерных полях и лежат в основе эффектов взаимодействия исследуемых нанокомпозитных материалов с лазерным излучением. Под резонансным доменом агрегата (рис. 1) подразумевается отдельная частица агрегата с ее индивидуальным окружением другими частицами, с которыми она участвует в электромагнитных взаимодействиях во внешнем оптическом поле, что изменяет ее спектрально-резонансные характеристики.

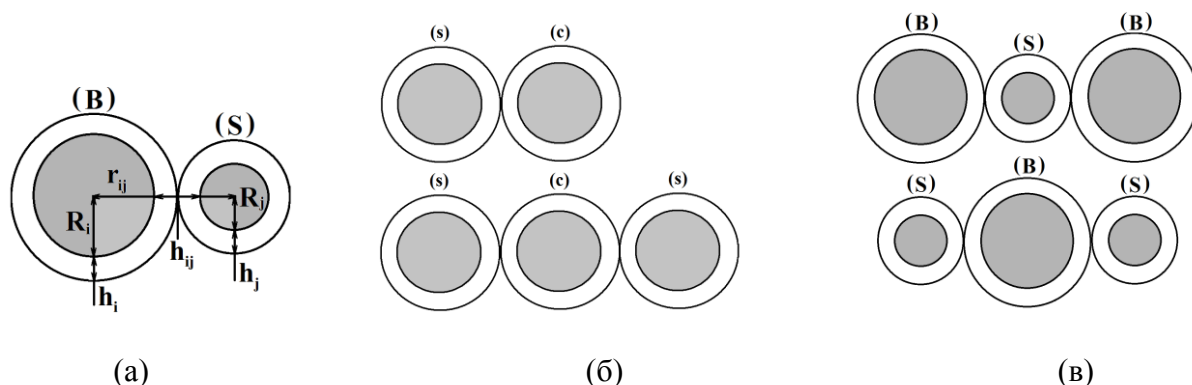


Рис. 1. Схематические изображения резонансных доменов, состоящих из разного числа частиц: (а) – полидисперсного двухчастичного домена (димера); (б) – монодисперсных димера и трехчастичного домена (тримера); (в) – полидисперсных тримеров; (B) – большая частица, (S) – малая частица, (s) – крайняя частица, (c) – центральная частица. Внешнее поле ориентировано как продольно, так и поперечно относительно главной оси доменов.

Для анализа оптодинамики резонансных доменов многочастичных агрегатов разработана универсальная физическая модель, позволяющая воспроизвести основные имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные данные. Важным достоинством разработанной оптодинамической модели является учет присущей экспериментальным объектам полидисперсности частиц. В основе модели лежит метод броуновской динамики, в котором для каждой частицы в многочастичном агрегате или резонансном домене, находящихся в начальный момент времени в состоянии равновесия, решаются уравнения движения с учетом равнодействующей сил [7,8]. Равнодействующая сил складывается из потенциальных ван-дер-ваальсовых, упругих, оптических сил, а также сил вязкого и касательного трения. Оптические силы, действующие на частицу со стороны соседних частиц и описывающие взаимодействие светоиндуцированных диполей, выражаются через энергию взаимодействия этой частицы с другими частицами. Светоиндуцированные дипольные моменты в агрегате рассчитываются методом связанных диполей на каждом шаге итерации и при данной конфигурации частиц с поправкой на учет вклада высших мультиполей. В модели учитывается нагрев и плавление металлического ядра частиц под действием лазерного излучения, теплообмен между электронной и ионной компонентами металла, а также теплообмен с межчастичной средой. Кроме того, принят во внимание важный фактор, учитывающий температурное изменение константы релаксации свободных электронов металлического ядра частиц при фазовом переходе. Это изменение может быть обусловлено насыщением кристаллической решетки дефектами

типа вакансий, являющимися дополнительными центрами рассеяния электронов проводимости. Учет этого фактора отражается на оптических константах материала частицы и приводит к резкому снижению добротности ее плазмонного резонанса.

Таким образом, физическая картина взаимодействия домена с излучением включает в себя следующие этапы. До начала воздействия лазерного импульса частицы в домене находятся в положении устойчивого равновесия ван-дер-ваальсовых и упругих сил. Лазерное излучение высокой интенсивности в импульсных полях пикосекундной длительности порождает светоиндуцированные оптические силы, однако они действуют лишь в течение импульса и не вносят существенный вклад в структурную фотомодификацию домена. В полях наносекундной длительности интенсивность слишком низка для появления заметных оптических сил. Поглощение доменом излучения приводит к нагреву электронной подсистемы металла, которая обменивается энергией с ионной подсистемой. Температура электронной подсистемы после окончания действия импульса снижается, температура ионной за счет теплообмена с электронной подсистемой продолжает расти (в течение порядка 10 пс после окончания импульса). Поглощение излучения доменом приводит к передаче тепловой энергии полимерному адсорбционному слою от нагреваемого металлического ядра. Вследствие этого происходит разрушение молекулярных связей в полимерном слое и уменьшение его упругости (в течение порядка 50 пс после окончания импульса). Это сопровождается нарушением баланса сил притяжения и отталкивания и сближением частиц под действием ван-дер-ваальсовых сил (вплоть до полного контакта их металлических поверхностей, при этом характерное время сближения частиц в домене составляет порядка 2000 пс. Следует отметить, что частицы сближаются под действием сил ван-дер-Ваальса в условиях теплового баланса с межчастичной средой (температура порядка 300 К). Сближение возможно вследствие того, что адсорбционные слои утрачивают упругие свойства, восстановление которых происходит на временах, значительно превосходящих характерные времена сближения частиц. В свою очередь, изменение межчастичного зазора в домене проявляется в сдвиге максимума полосы плазмонного поглощения домена относительно длины волны лазерного излучения. Этим обусловлены *статические* изменения в спектре. То есть механизм воздействия излучения на положение частиц в домене реализуется через нагрев частиц и изменение свойств их АС.

Кроме того, нагрев и плавление металлического ядра частиц приводит к увеличению константы электронной релаксации свободных электронов, что сопровождается уменьшением добротности плазмонного резонанса и проявляется, в частности, в значительном снижении максимума спектра экстинкции домена. Это является причиной *динамических* спектральных изменений, проявляющихся лишь за время действия импульса.

С помощью разработанной модели исследованы следующие динамические характеристики резонансных доменов многочастичных агрегатов: 1) энергия взаимодействия частиц в домене U_{tot} , включающая в себя ван-дер-ваальсову U_{vdw} , упругую U_{el} , оптическую U_{opt} (последняя учитывается во время действия импульса) составляющие, а также полную энергию U_{tot} за вычетом оптического взаимодействия (на рис. 2–5 потенциальные кривые взаимодействия частиц домена приведены на мо-

мент окончания импульса); 2) межчастичный зазор h_{ij} (т.е. светоиндуцированное изменение структуры домена); 3) температуры электронной T_e и ионной T_i подсистем материала частиц; 4) модуль упругости адсорбционного слоя E_{el} частиц; 5) спектр экстинкции домена Q_e (в нашем случае соответствующий спектру плазмонного поглощения), описывающий светоиндуцированное изменение оптических свойств исследуемых объектов. Причем эти характеристики получены при различной длительности лазерного импульса τ , его длине волны λ , поляризации и интенсивности излучения I (соответствующая ей напряженность поля E_0).

Эволюция основных характеристик резонансных доменов на примере димеров и тримеров (рис. 2–5) получена в условиях *статической* и *динамической* фотомодификации при длительности импульса $\tau=20$ пс и $\tau=20$ нс. Порог *статической фотомодификации* соответствует такой интенсивности излучения, которая способствует возникновению сохраняющихся изменений в оптических (рис. 2е, рис. 3f, кривые 3) и структурных (рис. 2h, рис. 3j) свойствах димера спустя длительное время после окончания импульса при условии совпадения лазерной длины волны и максимума исходного спектра экстинкции (рис. 2е, рис. 3f). Отмечена возможность проявления *статической фотомодификации* при отстройке лазерной длины волны от положения максимума спектра экстинкции при увеличении интенсивности оптического излучения.

Учет температурной зависимости константы релаксации кардинально изменяет картину динамических характеристик домена и, прежде всего, спектров экстинкции (рис 2; а, е, і; кривая 2). *Динамические* спектральные изменения в монодисперсном димере происходят за время действия импульса в результате плавления частиц, резкого снижения добротности их плазмонного резонанса и предшествуют *статическим* изменениям (рис 2 а, е, і; кривая 3).

Учет полидисперсности домена (средний размер частиц соответствует размеру частиц монодисперсного домена) выявил важную особенность: нагрев малой частицы полидисперсного домена происходит быстрее и это приводит к исчезновению ее плазмонного резонанса и прекращению диполь-дипольного взаимодействия с большой частицей (рис. 3). В случае полидисперсного резонансного димера *динамические изменения* сопровождаются сдвигом спектра экстинкции (в отличие от монодисперсного) в коротковолновый диапазон (рис. 3; а, f, k; кривые 2). Это объясняется асимметрией нагрева разноразмерных частиц (плавлением малой частицы при сохранении кристаллической решетки у большой частицы). При интенсивности воздействующего на полидисперсный димер излучения, соответствующей статическому порогу фотомодификации для монодисперсного домена, динамические изменения проявляются в снижении добротности плазмонного резонанса. Пороговые значения интенсивности статической фотомодификации, отмеченные на рис. 2 и 3, различны для монодисперсных и полидисперсных доменов.

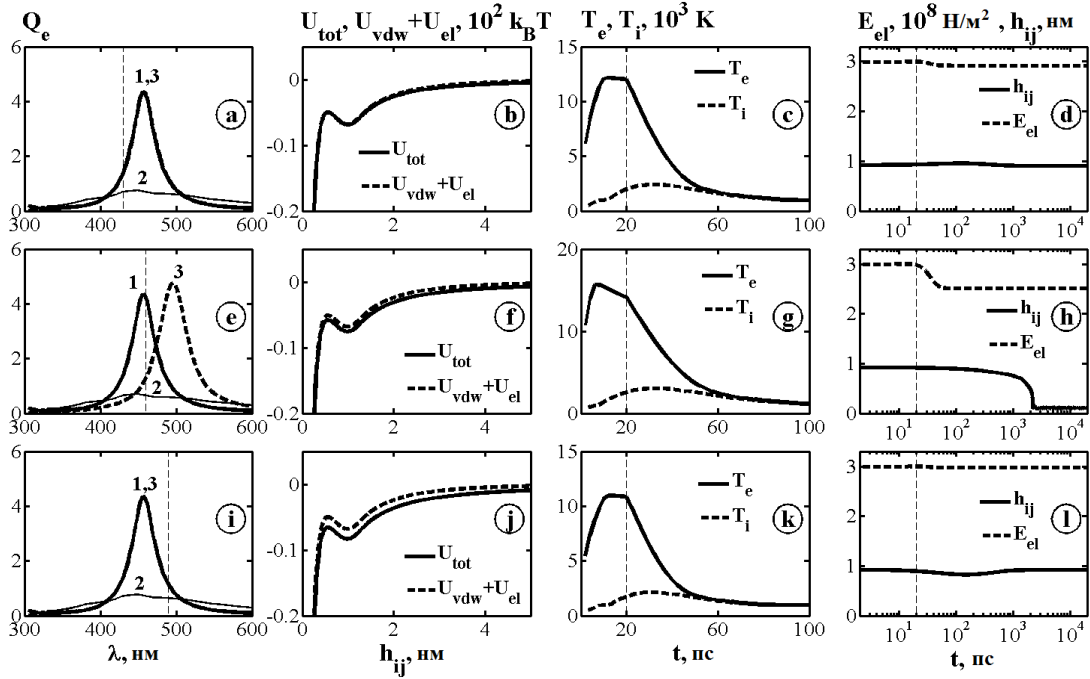


Рис. 2. Кинетика параметров монодисперсного димера с размером частиц $R_i = 5$ нм с учетом температурного изменения константы релаксации. Спектр экстинкции: 1 – ($t=0$), 2 – ($t=\tau=20$ пс), 3 – $t=20$ нс. Интенсивность излучения $I = 7.5 \cdot 10^8$ Вт/см² (соответствующая ей напряженность поля $E_0 = 5.3 \cdot 10^7$ В/м), длина волны излучения (сверху вниз) $\lambda = 430, 460$ и 490 нм. Начальные значения межчастичного зазора, толщины и модуля упругости полимерного АС $h_{ij} = 1$ нм, $h_i = h_j = 0.65$ нм и $E_{el} = 3 \cdot 10^8$ Н/м², соответственно.

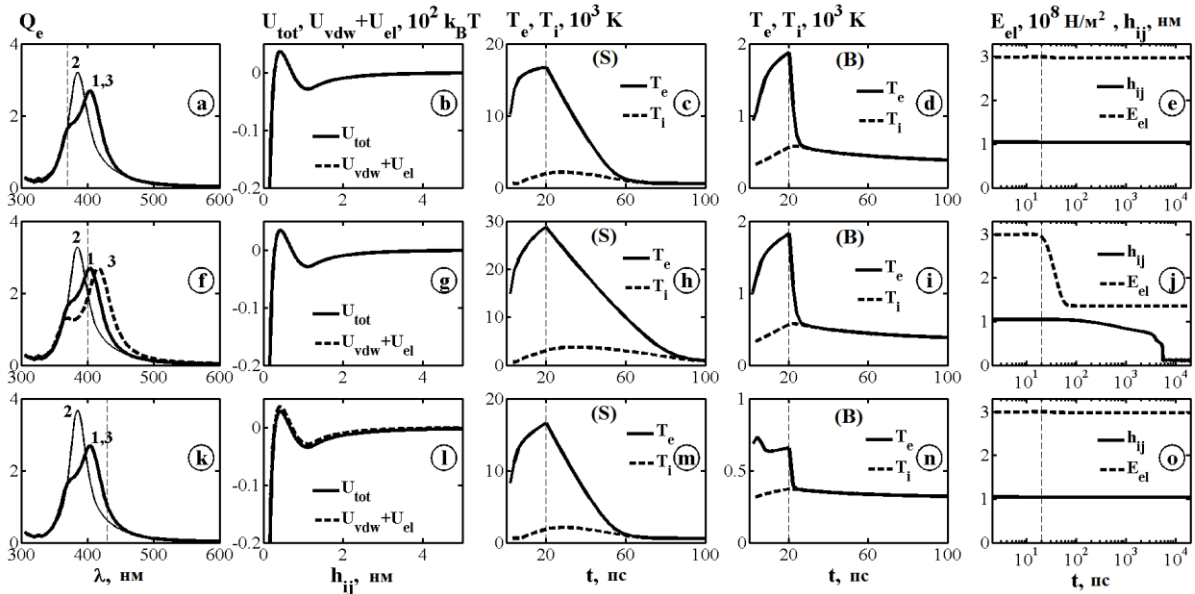


Рис. 3. Кинетика параметров полидисперсного димера с размером частиц $R_i = 2$ нм, $R_j = 8$ нм с учетом температурного изменения константы релаксации. Спектр экстинкции: 1 – ($t=0$), 2 – ($t=\tau=20$ пс), 3 – $t=20$ нс. $I = 7.7 \cdot 10^7$ Вт/см² ($E_0 = 1.7 \cdot 10^7$ В/м), длина волны (сверху вниз) $\lambda = 370, 400$ и 410 нм. Остальные параметры соответствуют рис. 2.

Таким образом, существенную роль в фотомодификации полидисперсного резонансного домена играет асимметрия нагрева частиц, объясняемая различием вклада соседних частиц в локальное поле.

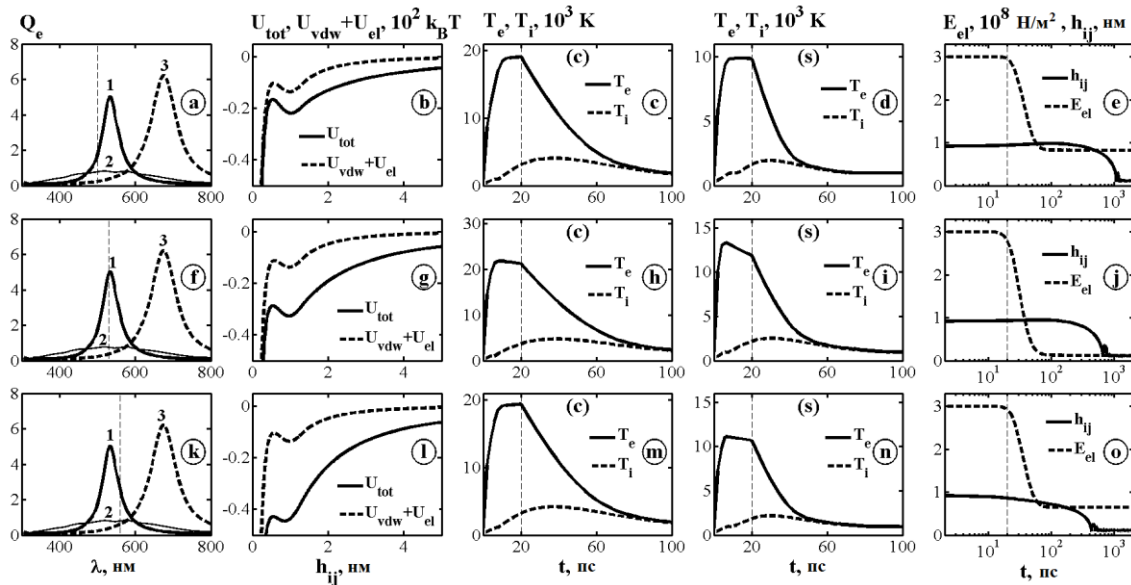


Рис. 4. Кинетика параметров монодисперсного тримера с размером частиц $R_i = 5$ нм с учетом температурного изменения константы релаксации. Спектр экстинкции: 1 – ($t=0$), 2 – ($t=\tau=20$ пс), 3 – $t=20$ нс. $I = 7.5 \cdot 10^8$ Вт/см² ($E_0 = 5.3 \cdot 10^7$ В/м), длина волны (сверху вниз) $\lambda = 500, 530$ и 560 нм.

Остальные параметры соответствуют рис. 2.

В настоящей работе выполнен сравнительный анализ влияния фактора локального окружения частиц домена (рис. 4) и порождаемого этим окружением эффекта усиления локального поля на оптодинамические процессы в доменах и их фотомодификацию. С этой целью исследовано воздействие лазерного импульсного излучения на моно- и полидисперсные тримеры, в которых более выражено, чем в димере, проявляются эффекты локального поля. Данные эффекты вносят особенности в процесс фотомодификации монодисперсного тримера по сравнению с монодисперсным димером (рис. 4), главной из которых является различная скорость нагрева центральной (с) и боковых (s) частиц. Значительное отличие температур частиц тримера объясняется различием локального окружения частиц. Локальное окружение определяется не только расположением соседних частиц, но и их размером. Даже если частицы расположены изотропно, но их размер отличается, локальное поле, создаваемое соседними частицами, будет различным и отличаться от внешнего. Характерной особенностью полидисперсных доменов (димеров и тримеров) является разная скорость нагрева частиц и их температура. Это происходит вследствие различного локального окружения каждой частицы, при котором большая частица создает большее локальное поле вблизи малой. Различие размеров частиц приводит к асимметрии исходной полосы плазмонного поглощения димера.

Эффект фотомодификации резонансных доменов многочастичных агрегатов при воздействии наносекундным лазерным импульсом (рис. 5) обусловлен аналогичными механизмами. Воздействие на резонансный домен излучения наносекундной длительности по сравнению с пикосекундными импульсами отличается меньшими пороговыми интенсивностями за счет длительного накопления энергии частицами и проявлением статической фотомодификации уже за время действия импульса.

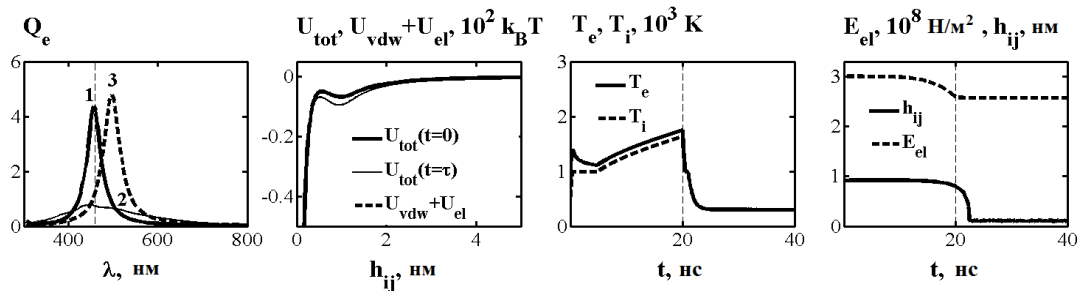


Рис. 5. Кинетика параметров монодисперсного димера ($R_i = 5$ нм) при воздействии лазерным импульсом длительностью $\tau = 20$ нс с учетом температурного изменения константы релаксации. $I = 8.3 \cdot 10^6$ Вт/см² ($E_0 = 5.6 \cdot 10^6$ В/м). Длина волны $\lambda = 460$ нм. Спектр экстинкции Q_e : 1 – начальный, 2 – на момент окончания импульса ($t = \tau = 20$ нс), 3 – $t = 40$ нс. Остальные параметры соответствуют рис. 2.

Процесс фотомодификации резонансных доменов, расположенных ортогонально плоскости поляризации излучения, отличается существенно большим порогом статической фотомодификации при сближении частиц и пренебрежимо малым смещением максимума спектра экстинкции в коротковолновую область при этом сближении. Кроме того, в этой конфигурации также наблюдается резкое снижение добротности плазмонного резонанса частиц при их плавлении.

В заключительной части главы 2 представлены демонстрационные расчеты при применении модели к многочастичным агрегатам. Выявленной закономерностью разностных спектров экстинкции многочастичных агрегатов (рис. б) является динамический (за время действия импульса) сдвиг спектрального провала в коротковолновый диапазон (на 10-15 нм) относительно лазерной длины волны в случае полидисперсных агрегатов (рис. бв) и их центрированность или незначительный сдвиг в длинноволновый диапазон в случае монодисперсных агрегатов (рис. б б). В случае эволюции провала после окончания действия импульса (рис. ба) имеет место либо центрированность провалов, либо их сдвиг в коротковолновый диапазон относительно лазерной длины волны.

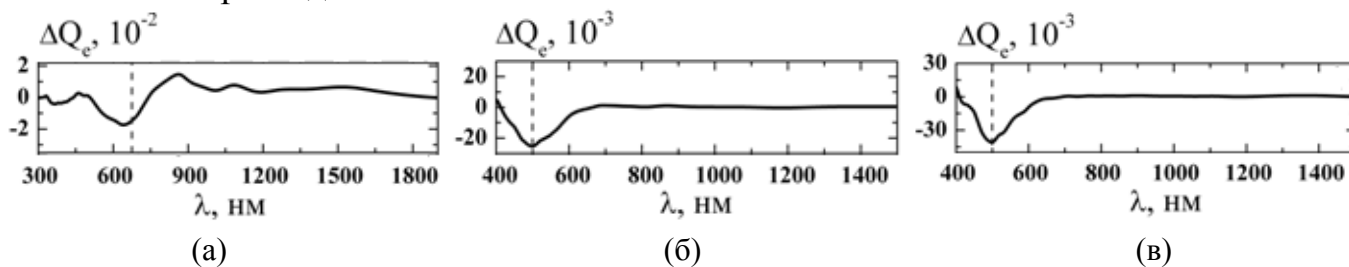


Рис. 6. Разностные спектры экстинкции ΔQ_e агрегатов из $N=50$ монодисперсных (а, б) ($R_i=R_j=5$ нм, $h_i=h_j=0.5$ нм) и полидисперсных (в) частиц ($R_i=2$ нм, $R_j=8$ нм, $h_i=h_j=0.5$ нм). Длина волны излучения отмечена пунктиром. Длительность импульса $\tau = 20$ пс. Спектры усреднены по 375 агрегатам и получены через 1 нс после действия импульса (а) и сразу после его окончания (б, в). $I = 1.7 \cdot 10^8$ Вт/см² ($E_0 = 2.5 \cdot 10^7$ В/м).

В третьей главе исследуются основные закономерности процессов коагуляции наночастиц в полидисперсных лиозолях металлов и устанавливаются условия применимости теории коагуляции Мюллера-Смолуховского путем сравнения кинетики коагуляции монодисперсных и полидисперсных нанокolloидов металлов.

Кинетика коагуляции частиц при их броуновском движении в астабилизированных коллоидных системах, когда каждое столкновение частиц приводит к их

объединению (режим быстрой коагуляции) описывается теорией Смолуховского применительно к монодисперсному в исходном состоянии золю со сферическими частицами [9]. Из теории следует выражение для времени половинной коагуляции частиц золя $t_{1/2}$ (времени полуагрегации), соответствующего моменту уменьшения суммарного числа частиц в системе (включая составные) вдвое в процессе их объединения. В модифицированной теории Мюллера-Смолуховского применительно к быстрой коагуляции утверждается, что полидисперсные системы коагулируют быстрее по сравнению с монодисперсными. В случае медленной коагуляции реальных частично стабилизированных коллоидных систем время полуагрегации учитывает существование энергетического барьера, главным образом, связанного с наличием у частиц коллоида адсорбционного слоя.

Представления об ускоренной коагуляции полидисперсных коллоидных систем (по сравнению с монодисперсными) являются весьма распространенными и считаются справедливыми применительно к объяснению закономерностей коагуляции таких дисперсных систем безотносительно к ее свойствам. Однако они зачастую могут оказаться ошибочными, поскольку не учитывают условий коагуляции и характеристик самой дисперсной системы.

В настоящей работе для исследования кинетики коагуляции был применен альтернативный подход, основанный на методе броуновской динамики, учитывающем реальные межчастичные взаимодействия. Для проверки утверждения теории Мюллера-Смолуховского об ускоренной коагуляции коллоидных систем с возрастающей степенью полидисперсности и определения границ применимости этой теории выполнены расчеты на основе метода броуновской динамики. Метод учитывает ван-дер-ваальсово, упругое, электростатическое взаимодействия и диссипативные силы.

Для выяснения физических условий применимости теории коагуляции Мюллера-Смолуховского в численных расчетах исследовались монодисперсный и бимодальные золи металлов с наночастицами с плотностью серебра. Реализованы режимы быстрой безбарьерной коагуляции в главном потенциальном минимуме и медленной коагуляции во вторичном минимуме для вязкостей дисперсионной среды, соответствующих гидро- и органозолю.

Исследовано влияние на процесс агрегации таких факторов, как вязкость дисперсионной среды и толщина полимерного адсорбционного слоя. Выявлено противоречие с теорией Мюллера-Смолуховского (рис. 7; в, г) при низкой вязкости межчастичной среды, толщине полимерного адсорбционного слоя порядка $0.1R$; и более, а также при сочетании этих факторов (рис. 7; а, б). Ускорения коагуляции реальных полидисперсных систем в этих условиях не наблюдается. Тем не менее, отдельные экспериментальные данные (см. напр., [10]) подтверждают ускоренную коагуляцию полидисперсных зелей металлов по сравнению с монодисперсными системами. Это позволяет сделать вывод о необходимости учета в модели броуновской динамики и теории коагуляции реальных коллоидных систем физических процессов и механизмов (помимо чисто кинетических), способствующих ускорению агрегации разнообразных частиц. На наш взгляд, таким физическим процессом является электронный туннельный эффект (ЭТЭ).

В настоящей работе показано, что ЭТЭ может приводить к взаимному разно-

полярному зарядению частиц разных размеров в момент их столкновения вследствие размерной зависимости работы выхода, энергии Ферми и электростатических эффектов. Вследствие этого нарушается баланс встречных электронных потоков, которыми обмениваются частицы через межчастичный зазор. Это способствует их разнополярному зарядению и возникновению дополнительного к ван-дер-ваальсовому электростатическому притяжения наночастиц, что повышает коагуляционную эффективность столкновений частиц.

Показано, что учет в модели индуцированных на проводящих частицах конечных размеров зарядов изображения при туннелировании электрона с эмитирующей частицы на соседнюю изменяет энергию электростатического взаимодействия частиц, что приводит к усилению межчастичных взаимодействий на малых расстояниях и способствует значительному повышению коагуляционной эффективности столкновений. Кроме того, учет зарядов изображения приводит к дополнительному снижению работы выхода. Учет эффекта взаимного разнополярного зарядения разно-размерных частиц в случае бимодальных золь наночастиц серебра приводит к ускорению коагуляции на порядок и более по сравнению с монодисперсными золями (рис. 8).

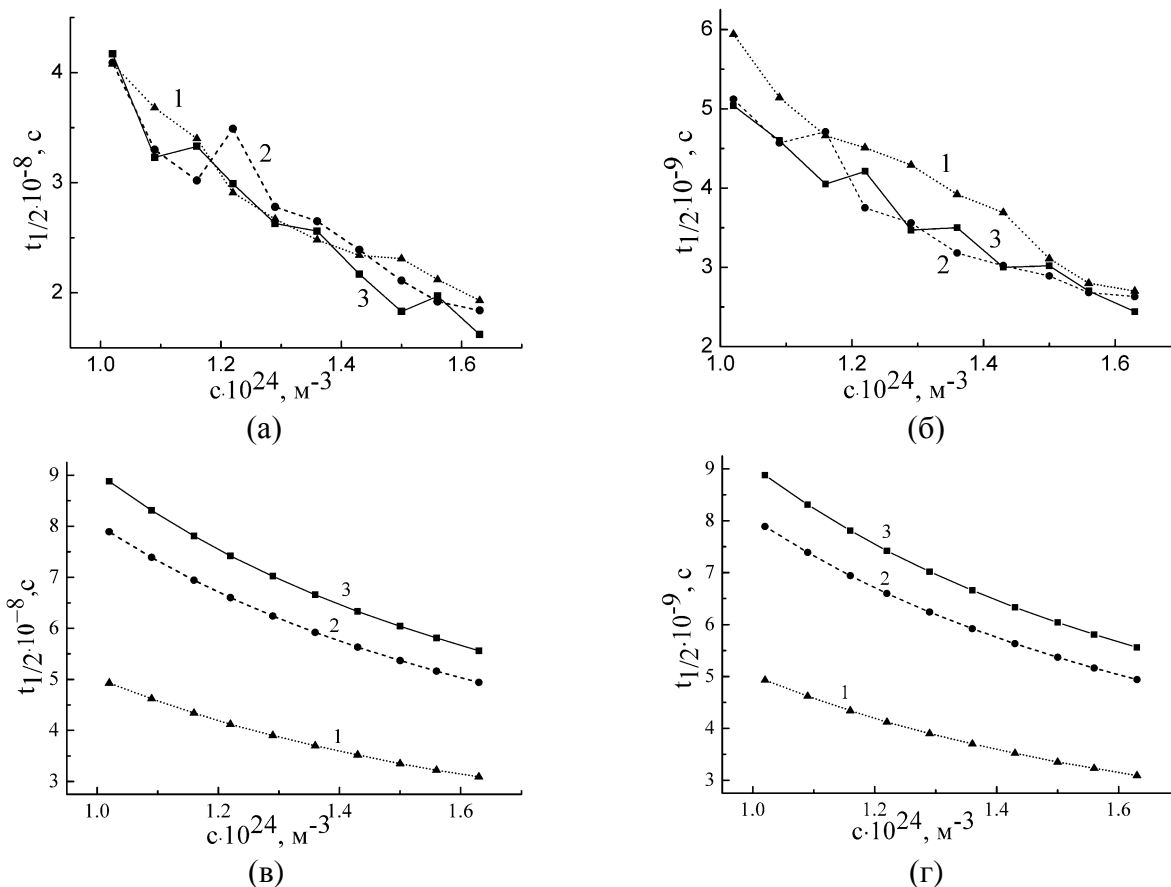


Рис. 7. Кинетические зависимости времени полуагрегации, полученные в модели броуновской динамики (а, б) и согласно теории Мюллера-Смолуховского (в, г), от концентрации частиц золя (c) для случаев бимодальных золь $R_i = 1$ нм, $R_j = 5$ нм – (1); $R_i = 2$ нм, $R_j = 4$ нм – (2); монодисперсного золя $R_i = 3$ нм – (3). Толщина АС $h_i = 0.5$ нм, вязкость межчастичной среды $\eta = 10^{-3}$ Па·с – (а, в), $\eta = 10^{-4}$ Па·с – (б, г).

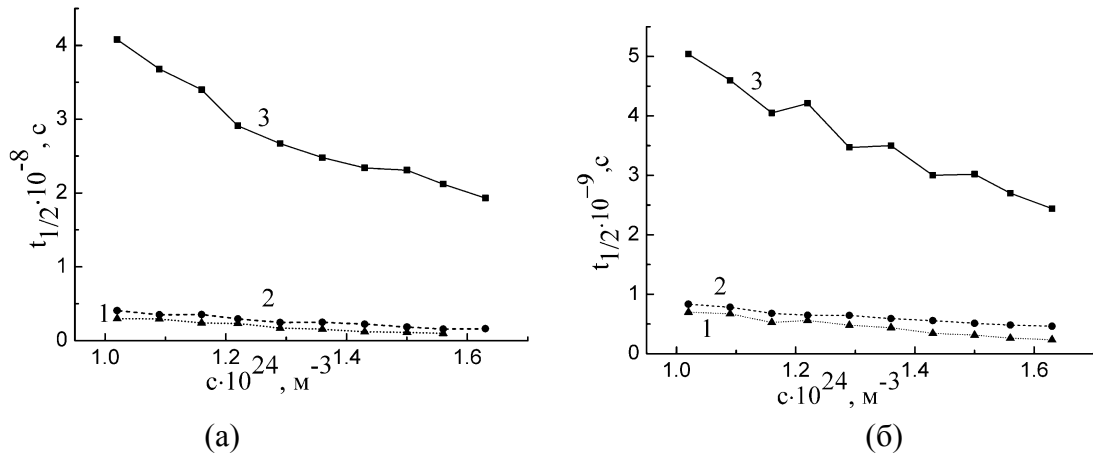


Рис. 8. Кинетические зависимости времени половинной коагуляции $t_{1/2}$ от концентрации частиц золя (c) для бимодального золя $R_i=1$ нм и $R_j=5$ нм – (1); бимодального золя $R_i=2$ нм и $R_j=4$ нм – (2); монодисперсного золя $R_i=3$ нм – (3) в соответствии с моделью броуновской динамики с учетом электронного туннельного эффекта. Толщина полимерного АС $h_i = h_j = 0.5$ нм. Вязкость межчастичной среды $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ – (а), $\eta = 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$ – (б).

В заключительной части главы показано, что степень агрегации гидрозолей серебра, рассчитанная по величине сопутствующего агрегации уширения спектра плазмонного поглощения, (см. [4]), адекватно описывает этот процесс в случае как моно-, так и полидисперсных золей, поскольку спектр поглощения слабо зависит от степени полидисперсности (при различии размеров частиц до пяти раз при среднем диаметре 20 нм). Показано, что эта спектральная особенность может быть положена в основу экспресс-метода контроля степени агрегации различных Ag золей со сферическими частицами.

В **Заключении** приведены основные результаты исследований.

Основные результаты:

1. На основе метода броуновской динамики разработаны универсальные физические модели, позволяющие исследовать основные закономерности взаимодействия импульсного лазерного излучения с резонансными доменами многочастичных агрегатов и закономерности коагуляции реальных коллоидных систем.
2. С помощью разработанной оптодинамической модели получены сведения о закономерностях взаимодействия импульсного лазерного излучения пикосекундной и наносекундной длительности с простейшими резонансными доменами многочастичных агрегатов.
3. Установлены причины проявления статического фотохромного эффекта в плазмонно-резонансных дисперсных системах, обусловленные светоиндуцированным движением наночастиц в резонансных доменах многочастичных агрегатов.
4. Выявлена роль электронного туннельного эффекта и взаимного разнополярного заряжения частиц, сопутствующего ускоренной коагуляции полидисперсных коллоидных систем, определены границы применимости теории Мюллера-Смолуховского и установлены причины отклонения от нее при сопоставлении с результатами расчетов с помощью альтернативного подхода на основе метода броуновской динамики.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. Карпов С.В., Сёмина П.Н. О коагуляции полидисперсных нанокolloидов металлов и условиях применимости теории Мюллера-Смолуховского // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74, № 3. С. 319-328.
2. Карпов С.В., Сёмина П.Н., Гаврилюк А.П. Роль электронного туннельного эффекта в кинетике коагуляции полидисперсных нанокolloидов металлов // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74, № 3. С. 329-336.
3. 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. Vol. 85. Pp. 045421-1 - 045421-10.
4. Сёмина П.Н., Карпов С.В. О справедливости теории Мюллера-Смолуховского и роли электронного туннельного эффекта в коагуляции нанокolloидов металлов // Сборник трудов XLVIII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», Новосибирск, Россия. 10-14 апреля 2010.
5. Карпов С.В., Сёмина П.Н., О справедливости теории Мюллера-Смолуховского и роли электронного туннельного эффекта в коагуляции полидисперсных нанокolloидов металлов // Сборник материалов XIII Всероссийского семинара «Моделирование неравновесных систем», Красноярск, Россия. 8-10 октября 2010. С. 148-153.
6. Ершов А.Е., Сёмина П.Н., Карпов С.В. Влияние полидисперсности наночастиц серебра на спектры экстинкции их агрегатов // Сборник трудов XI Международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Ульяновск, Россия. 19-26 сентября 2011. С. 91.
7. Ершов А.Е., Сёмина П.Н., Карпов С.В. Влияние полидисперсности плазмонно-резонансных наночастиц на спектры экстинкции их агрегатов // Сборник материалов XIV Всероссийского семинара «Моделирование неравновесных систем», Красноярск, Россия. 7-9 октября 2011. С. 83-89.
8. Ершов А.Е., Сёмина П.Н., Карпов С.В. Оптодинамические и фотохромные эффекты в нанокomпозитных материалах на основе металлических коллоидных агрегатов в импульсных лазерных полях // Сборник материалов Международной конференции, посвящённой 80-летию исследований в области физики и химии аэрозолей в НИФХИ им. Карпова, Москва, Россия. 17-20 сентября 2012. С.43.
9. Ершов А.Е., Карпов С.В., Сёмина П.Н. Связь оптодинамических и фотохромных эффектов в металлических коллоидных агрегатах в импульсных лазерных полях // Сборник материалов XV Всероссийского семинара «Моделирование неравновесных систем», Красноярск, Россия. 5-7 октября 2012. С. 52-57.
10. Карпов С.В., Сёмина П.Н., Ершов А.Е., Гаврилюк А.П. Оптодинамические эффекты в плазмонно-резонансных нанокolloидах // Сборник тезисов докладов участников VIII Всероссийской конференции учащихся и студенческой молодежи «Научный потенциал – XXI», Обнинск, Россия. 2013. С.246.
11. Карпов С.В., Сёмина П.Н., Ершов А.Е., Гаврилюк А.П. Оптодинамические явления в резонансных доменах коллоидных агрегатов плазмонно-резонансных наночастиц в импульсных лазерных полях // Сборник трудов XVI Междуна-

родной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Ульяновск, Россия. 26-30 июня 2013. С.83.

12. Ershov A.E., Gavriilyuk A.P., Karpov S.V., Semina P.N. Optodynamic and Photochrome Effects in Composite Media with Aggregates of Plasmonic Nanoparticles in Pulsed Laser Fields //Intern. Conf. ICONO/LAT. Moscow. June 2013.
13. Ершов А.Е., Семина П.Н., Гаврилюк А.П., Карпов С.В. Оптодинамические эффекты в коллоидных агрегатах полидисперсных металлических наночастиц в импульсных лазерных полях // Сборник материалов XVI Всероссийского семинара «Моделирование неравновесных систем», Красноярск, Россия. 4-6 октября 2013. С. 36-41.

Цитированная литература

1. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer-Verlag, 1995. 532 pp.
2. Shalaev V.M. Electromagnetic properties of small-particle composites // Physics Reports. 1996. V. 272. Pp. 61-137.
3. Shalaev V.M. Nonlinear Optics of Random Media: Fractal Composites and Metal-Dielectric Films. Berlin: Springer-Verlag, 2000. 159 pp.
4. Карпов С. В., Слабко В. В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2003. 264 с.
5. Stockman M.I., Pandey L.N., George T.F. Enhanced Nonlinear-Optical Responses of Disordered Clusters and Composites in Nonlinear Optical Materials // Springer-Verlag, New York. 1998. V. 101. Pp. 225-245.
6. 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. 528-531.
7. Gavriilyuk A.P., Karpov S.V. Processes in resonant domains of metal nanoparticle aggregates and optical nonlinearity of aggregates in pulsed laser fields // Applied Physics B. 2009. V. 97. Pp. 163-173.
8. Gavriilyuk 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. Pp. 65-72.
9. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.
10. Хачатурян А.А., Лунина М.А. Автокоагуляция частиц высокодисперсных металлов в водной среде // Коллоидный журнал. 1985. Т. XLVII, №3. С. 562-567.