

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет»
(СФУ)

На правах рукописи



Ципотан Алексей Сергеевич

Самосборка наноструктур в поле квазирезонансного лазерного излучения

01.04.05 – Оптика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

д. ф. – м. н., профессор Слабко В. В.

Красноярск – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
Глава 1 Применение наноструктур и методы их формирования	11
1.1 Актуальность задачи формирования наноструктур	12
1.2 Методы создания наноструктур	15
1.2.1 Литография	15
1.2.2 Методы формирования наноструктур, основанные на самоорганизации	18
1.3 Оптические свойства малых частиц	22
1.3.1 Оптические свойства металлических наночастиц	22
1.3.2 Оптические свойства полупроводниковых наночастиц (квантовых точек)	24
1.3.3 Оптические резонансы малых диэлектрических частиц, допированных ионами хрома Cr^{+3}	27
1.4 Выводы к главе 1	29
Глава 2 Электродинамическое взаимодействие резонансных наночастиц	31
2.1 Модель диполь-дипольного взаимодействия частиц в поле	33
2.2 Взаимодействие частиц с отличающимися параметрами	36
2.3 Оценка параметров на основе экспериментальных данных	39
2.4 Результаты численного моделирования энергии взаимодействия и спектров поглощения пары взаимодействующих частиц	41
2.4.1 Энергия взаимодействия пары частиц	41
2.4.2 Мнимая часть линейной восприимчивости пары частиц	43
2.5 Выводы к Главе 2	47
Глава 3 Фазовые соотношения и формирование комплексных структур	49
3.1 Фазовые соотношения	50
3.2 Формирование структур, состоящих из трех частиц	57
3.2.1 Две металлические и одна полупроводниковая частицы	58
3.2.2 Две полупроводниковые и одна металлическая частицы	60
3.2.3 Три полупроводниковые частицы	62

3.3 Параметр угловой селективности.....	65
3.4 Формирование структур из 4-х и более частиц	67
3.5 Выводы к главе 3	70
Глава 4 Самоорганизованное формирование пары частиц CdTe. Результаты экспериментов	72
4.1. Динамическая модель взаимодействия резонансных частиц в поле	73
4.1.1 Классификация процессов, определяющих время формирования пар частиц.....	73
4.1.2 Потенциал парного взаимодействия частиц	75
4.1.3 Модель броуновской динамики для описания процесса взаимодействия частиц с учетом парного потенциала.....	79
4.2 Оценка параметров среды и поля, необходимых для формирования пары частиц.....	81
4.2.1 Влияние частоты излучения на процесс формирование пары частиц..	81
4.2.2 Вероятность и время формирования структур от их взаимной ориентации	86
4.3 Экспериментальные результаты.....	90
4.3.1 Синтез квантовых точек CdTe стабилизированных тиогликолевой кислотой и триэтаноламином (CdTe@TGA+TEA)	90
4.3.2 Физические свойства синтезированных квантовых точек CdTe@TGA+TEA.....	93
4.3.3 Экспериментальная установка и ее параметры	95
4.3.4 Спектры поглощения образцов, полученных в ходе экспериментов по формированию пар из квантовых точек в квазирезонансном поле.....	97
4.3.5 Метод оптической спектроскопии для анализа спектров поглощения экспериментальных образцов.....	99
4.3.6 Анализ спектров поглощения облученных образцов	101
4.4 Выводы к главе 4	105
Заключение	107
Список литературы	108

Введение

Уменьшение материальных объектов до нанометровых размеров приводит к кардинальному изменению их свойств. Исследование этих свойств, и создание на их основе практически значимых наноэлементов с уникальными свойствами определяет, и на ближайшие годы будет определять основное направление развития науки о материалах. Основной проблемой развития технологии в этом направлении является отсутствие простых методов, допускающих реплицирование наноструктур, аналогичных фотолитографическим, лежащим в основе современной микроэлектроники, продвижение которых в нанометровый диапазон ограничено дифракционным пределом. Использование более коротковолнового излучения и альтернативных способов экспонирования позволило уменьшить размеры получаемых структур, что, однако, не решает всех проблем из-за технических сложностей при их реализации. В связи с этим поиск, обоснование и исследование нетрадиционных подходов к формированию наноструктур с заданными параметрами приобретает первостепенную актуальность и практическую значимость.

Перспективным направлением для решения названных проблем, выглядит явление самоорганизации, широко распространенное в живой природе, позволяющее естественным образом формировать и воспроизводить очень сложные функциональные структуры. Очевидно, что при самоорганизованной сборке не требуется применения дополнительных технологических приемов, а реплицирование достигается автоматически. Одним из недостатков такой самоорганизации является специфичность избирательных взаимодействий, приводящих к самоорганизованной сборке органических структур, и трудности их воспроизведения при необходимости использования неорганических материалов. Естественным развитием направления связанного с самоорганизацией является самосборка, основанная на физических воздействиях. При использовании таких методов возможно получение воспроизводимых результатов и, в отличие от химической самоорганизации, они позволяют создавать структуры из материалов

различной природы. При этом разработка поэтапного метода синтеза структур под действием контролируемого физического воздействия, позволила бы получать сверхминиатюрные устройства, свойства которых задаются в процессе роста. Однако физическое воздействие должно обладать как селективностью по отношению к элементам, из которых собирается наноструктура, так и к пространственному расположению этих элементов в формируемом объекте. Поэтому значительных и многообещающих результатов в этом направлении к настоящему времени получено не было.

Тем не менее, в ряде случаев, один из которых является предметом исследований в данной работе, возможно реализовать условия самосборки наноструктур с контролируемым составом и пространственным расположением элементов. Метод формирования структур с заранее заданной геометрией из металлических наночастиц, обладающих резонансами в оптическом диапазоне, под воздействием лазерного излучения был предложен в работе В.В. Слабко с соавторами. Суть метода заключается в следующем. Воздействие лазерного излучения на микрообъекты вызывает их поляризацию, которая является причиной взаимодействия частицы как с внешним полем, что позволяет формировать структуры с размерами порядка длины волны излучения, так и с другими частицами. В последнем случае возможно формирование структур с размерами много меньшими длины волны лазерного излучения, вызывающего эту поляризацию. Наличие оптических резонансов в частице приводит к усилению межчастичного взаимодействия и является основой для селективного формирования различных структур с заранее заданным положением частиц в агрегате. Действительно, энергия межчастичного взаимодействия в поле лазерного излучения зависит (помимо интенсивности последнего и расстояния между частицами) от его частоты, резонансных частот частиц, и от ориентации их группы относительно плоскости поляризации излучения. При этом формируется потенциальная яма в спектральной и угловой зависимости энергии межчастичного взаимодействия, соответствующая данной конфигурации группы. В том случае, если глубина этой ямы превышает энергию барьера,

препятствующего спонтанной агрегации, то возможно самоорганизованное слияние рассматриваемой группы в наноструктуру, с заранее заданной конфигурацией, которая определяется двумя независимыми параметрами: частотой и поляризацией лазерного излучения.

В данной диссертации рассматривается возможность реализации поэтапного метода самоорганизации металлических и полупроводниковых наночастиц в поле квазирезонансного лазерного излучения. Геометрию, а следовательно, и свойства получаемых структур, можно контролировать в процессе роста, подбирая такие параметры внешнего поля, как длина волны и поляризация. Сказанное выше в достаточной мере обосновывает **актуальность** проведенных исследований и их **практическую значимость**.

Объект исследования – процессы формирования наноструктур с заданными параметрами.

Предмет исследования – управляемая внешним квазирезонансным лазерным излучением самоорганизованная агрегация наночастиц в структуры с заранее задаваемой геометрией.

Цель диссертационной работы – расчетно-теоретически и экспериментально подтвердить возможность реализации управляемой внешним квазирезонансным лазерным излучением самоорганизованной агрегации наночастиц в структуры с заранее задаваемой геометрией.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Проанализировать свойства наночастиц, обладающих резонансами (полупроводники, металлы и допированные диэлектрики), и выбрать объекты для расчетно-теоретических и экспериментальных исследований.

2. Разработать математическую модель и провести расчетно-теоретические исследования возможности формирования структур, состоящих из двух и более частиц, в диполь-дипольном приближении.

3. С помощью броуновской динамики оценить необходимые параметры среды и поля для проведения экспериментов по формированию пар из наночастиц CdTe.

4. Провести эксперименты по формированию структур в поле лазерного излучения на основе полученных оценок с использованием выбранных объектов.

Для решения поставленных задач использовались как теоретические, так и экспериментальные методы исследования. Поскольку расчеты энергии взаимодействия частиц в поле носили оценочно-количественный характер, и преследовали цель исследовать возможность формирования как пар, так и более сложных структур, использование диполь-дипольного приближения и упрощение спектров поглощения частиц до двухуровневой схемы является вполне оправданным. Как показали дальнейшие расчеты соавторов, учет дополнительных переходов не приводит к качественному изменению характера взаимодействия пары полупроводниковых частиц.

Была построена модель броуновской динамики, учитывающая все взаимодействия между частицами в поле в рамках диполь-дипольного приближения. Экспериментальное моделирование процесса самоорганизации в поле квазирезонансного лазерного излучения на примере пары частиц позволило, оценить времена и вероятности формирования пар, а также параметры поля, необходимые для проведения экспериментов.

Проведение экспериментов по формированию пар в поле лазерного излучения с параметрами, полученными в ходе численного моделирования, и дальнейшей анализ спектров поглощения обученных и необлученных водных растворов квантовых точек, позволил сделать выводы о наличии пар и определить процент прореагировавших частиц.

Научная новизна

-В диполь-дипольном приближении показаны особенности, возникающие при взаимодействии частиц с различающимися ширинами переходов в поле

квазирезонансного лазерного излучения, связанные с возникновением разности фаз колебаний наведенных дипольных моментов на частицах. Это приводит к возникновению дополнительных минимумов и максимумов в энергии взаимодействия, а так же спектральных особенностей аналогичных резонансу Фано.

-Показана возможность поэтапного формирования заданных структур состоящих из трех и более частиц. Введен параметр, позволяющий количественно охарактеризовать угловую селективность формирования структуры, в зависимости от ее конфигурации и ширин переходов изолированных наночастиц.

-Впервые экспериментально продемонстрировано самоорганизованное формирование пар коллоидных квантовых точек, индуцированное импульсным квазирезонансным лазерным излучением с параметрами, соответствующими ранее проведенным расчетам. Формирование пар определялось изменением в спектрах поглощения.

Практическая значимость и использование результатов работы

Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы при разработке методов и технологий формирования наноструктур с заданными параметрами при создании устройств нано- фотоники, электроники и сенсорики, а также в ряде других приложений.

Положения, выносимые на защиту

1. Глубина потенциальной ямы энергии наведенного диполь-дипольного взаимодействия зависит от ширин резонансов взаимодействующих частиц и может значительно превышать энергию теплового движения при интенсивности лазерного излучения ниже порога устойчивости частиц.

2. Возможно поэтапное формирование наноструктур с заданной конфигурацией из наночастиц в поле квазирезонансного лазерного излучения, при соответствующем выборе его поляризации и частоты.

3. В соответствии с ранее проведенными расчетами и оценками, использование в качестве источника индуцирующего процесс самоорганизации лазерного излучения длительностью порядка 10^{-8} с и интенсивностью около 10^6 Вт/см² с длиной волны, лежащей в красной области относительно длинноволнового резонанса квантовой точки, приводит к формированию экспериментально регистрируемых пар частиц.

Апробация результатов работы

– 18ая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых, (ВНКСФ-18), Красноярск, 29 марта – 5 апреля 2012 г.

– 50ая юбилейная международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс», (МНСК-2012), Новосибирск, 13 – 19 апреля 2012 г.

– 15ая международная конференция Laser Optics – 2012, Санкт-Петербург, 25-29 июня 2012 г.

– Международная молодежная конференция по Люминесценции и лазерной физике, оз. Байкал, 16-22 июля 2012 г.

– Всероссийская конференция VI Ставеровские чтения, 9-12 сентября 2012 г.

– 19ая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-19), Архангельск, 28 марта – 4 апреля, 2013 г.

– 2ая международная конференция «Оптика и фотоника-2013», Самарканд, 25-27 сентября 2013 г.

– 16ая международная конференция Laser Optics – 2014, Санкт-Петербург, 30 июня– 4 июля 2014 г.

Публикации.

Результаты научно-исследовательской деятельности опубликованы в 4 работах в зарубежных реферируемых изданиях и журналах списка ВАК РФ.

Личный вклад соискателя заключается в постановке, совместно с научным руководителем, цели и задач исследования; в моделировании процессов взаимодействия частиц в поле лазерного излучения; проведении экспериментов по формированию пар частиц во внешнем квазирезонансном поле; исследованию спектральных свойств полученных образцов; анализе и интерпретации полученных данных; в подготовке научных статей и тезисов докладов, отражающих основные результаты исследования.

Объем и структура диссертации. Материалы диссертационной работы изложены на страницах основного текста 117, рисунков 31, таблиц 2. Работа состоит из введения, четырех разделов, основных выводов, списка литературы.

Глава 1 Применение наноструктур и методы их формирования

Обладая уникальными свойствами, открывающими широкие возможности их использования в науке и технике, наноструктуры привлекают большое внимание исследователей. В связи с этим, перспективным является направление, связанное с конструированием таких структур из наночастиц. Для реализации этих возможностей необходимо разработать методы позволяющие создавать ансамбли частиц с определенной геометрией, что позволит контролировать свойства получаемых наноструктур.

Использование традиционного для микроэлектроники метода фотолитографии в нанодиапазоне ограничено дифракционным пределом, и не позволяет создавать объекты с разрешением менее десятков нанометров. Альтернативные методы экспонирования или новые методы безшаблонной литографии позволяют значительно уменьшить размеры формируемых структур. Однако всем этим методом присущие определенные недостатки (большие временные и финансовые затраты или невозможность в ряде случаев контролирования геометрии, получаемых структур), не позволяющие использовать их в промышленном масштабе.

Перспективным направлением для решения названных проблем, выглядит явление самоорганизации, широко распространенное в живой природе, позволяющее естественным образом формировать и воспроизводить очень сложные функциональные структуры. Одним из недостатков такой самоорганизации является специфичность избирательных взаимодействий, приводящих к самоорганизованной сборке органических структур и трудности их воспроизведения при необходимости использования неорганических материалов. Естественным развитием направления связанного с самоорганизацией является самосборка, основанная на физических воздействиях. При использовании таких методов возможно получение воспроизводимых результатов, и в отличие от химической самоорганизации, они позволяют создавать структуры из материалов

различной природы. Однако, значительных и многообещающих результатов в этом направлении к настоящему времени получено не было.

Данная глава посвящена обзору возможных применений наноструктур и способов их создания в объеме и на поверхностях. Приводятся оптические свойства резонансных наночастиц, и в частности металлов, полупроводников и диэлектриков, допированных редкоземельными ионами.

1.1 Актуальность задачи формирования наноструктур

Актуальной проблемой современного материаловедения является создание новых искусственных наноматериалов, обладающих уникальными свойствами, которые не присущи природным материалам. На данный момент времени получены разнообразные наноструктуры, которые могут найти применение в медицине, оптике, нанофотонике и наноэлектронике, в качестве катализаторов, магнитных материалов и т.д. Рассмотрим возможные применения различных наночастиц и структур более подробно.

Одним из возможных приложений нанообъектов является сенсорики. При этом в качестве сенсоров могут использоваться как отдельные частицы, так и структуры на их основе. Актуальность применения нанообъектов заключается в их большой удельной поверхности и сильной зависимости их оптических свойств от состояния поверхности. Следовательно, изменения, происходящие в результате прямого взаимодействия анализируемого объекта и поверхности наночастиц, дают возможность селективного анализа состава и количества исследуемого вещества. Так наноразмерные полупроводниковые кристаллы (квантовые точки) могут быть использованы в качестве детекторов ионов. Было показано, что у квантовых точек CdS функционализированных L-цистином при наличии в растворе Zn^{2+} наблюдается увеличение интенсивности люминесценции, а у CdS стабилизированного тиоглицерином в присутствии Cu^{2+} наблюдается гашение люминесценции [1]. У квантовых точек CdTe, стабилизированных

меркаптопропионовой кислотой, наблюдалось гашение люминесценции в присутствии Ag^+ [2].

Квантовые точки также могут быть использованы в качестве детекторов органических компонент [3]. Электростатическое взаимодействие отрицательно заряженной тиогликолевой кислоты, покрывающей поверхность квантовых точек CdTe , и положительно заряженных порфиринов ведет к гашению люминесценции. Однако при наличии в растворе ДНК тимуса теленка, порфирины уходят с поверхности квантовых точек и связываются с ДНК, что приводит к восстановлению люминесцентных свойств квантовых точек. Зависимость оптических свойств квантовых точек, и в первую очередь, люминесценции от состояния их поверхности, позволяет создавать на их основе разнообразные детекторы уровня pH, наличия в растворах разного типа ионов, органических компонент и биомолекул [4].

Миркин и соавторы [5] продемонстрировали, что спектры золотых наночастиц, стабилизированных олигонуклеотидами, испытывают сильное красное смещение при агрегации в присутствии комплиментарных нуклеотидов. Функционализированные золотые наночастицы могут быть использованы не только для детектирования нуклеотидов. Была продемонстрирована возможность быстрого определения холерного токсина с использованием стабилизированных лактозой золотых наночастиц. В этом случае холерный токсин связывался с лактозой и препятствовал образованию агрегатов, что можно определить по смещению максимума поглощения в синюю область спектра [6]. В дополнении к этому были синтезированы золотые наночастицы, стабилизированные чувствительными к наличию в растворе катионов нуклеотидами или тиольными кислотами [7-9].

Гибридные структуры, состоящих из квантовых точек и золотых наночастиц, связанных водородными связями, также могут быть использованы как сенсоры ионов. В таких структурах можно наблюдать форстеровский резонансный перенос энергии. При наличии же в растворе ионов F^- происходит разрыв водородных связей, и перенос энергии прекращается [12].

Также были показаны возможности использования наночастиц в медицине для ранней диагностики раковых заболеваний, фототерапии опухолей и качестве контраста для диагностических исследований [13,14].

Наночастицы и наноструктуры могут найти широкое применение в солнечной энергетике. На основе гибридных структур, состоящих из полимеров и квантовых точек, была продемонстрирована возможность создания солнечных элементов с переходами Шотки [15, 16]. Одним из интересных для солнечной энергетике наноструктурированными материалом является диоксид титана. Было показано, что композитные структуры, состоящие из нанокристаллов и наностержней TiO_2 , могут быть использованы при создании сенсibilизированных красителями солнечных элементов [17].

Поскольку наноструктуры имеют очень большую удельную поверхность, они могут эффективно применяться в качестве катализаторов различных химических процессов. Так в работе [18] продемонстрирована высокая фотокаталитическая активность $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{--TiO}_2$ в процессе деградации красителя Brilliant Red M5B. Возможность использования композитных нанопленок $\text{CeO}_2\text{--Pt}$ и Pt--SiO_2 в качестве катализаторов процесса разложения метанола с получением CO и H_2 была продемонстрирована в работе [19].

Уникальные свойства наноструктур также могут быть использованы в оптике для управления светом в качестве волноводов [20, 21]. Для нужд электроники возможно создание сверхминиатюрных элементов на основе ансамблей плазмонных наночастиц, обладающих хорошей электронной проводимостью [22, 23].

Таким образом, спектр возможных применений наночастиц и наноструктур очень широк. Очевидно, что контролирование свойств наноструктур имеет большое значение, при этом, как правило, они очень сильно зависят от геометрии и дефектности структуры. Поэтому разработка методов, позволяющих получать структуры с контролируемой геометрией и бездефектностью из наночастиц, имеет очень большое значение.

1.2 Методы создания наноструктур

Как уже было сказано ранее, наночастицы и наноструктуры могут найти широкое применение практически во всех сферах жизнедеятельности человека. Однако создание реально функционирующих устройств для широкого распространения требует создание таких методов формирования наноструктур, которые позволили бы создавать бездефектные структуры с контролируемой геометрией.

В общем случае все методы создания наноструктур можно разделить на два типа. Первый тип – метод «сверху-вниз», второй – «снизу-вверх». При методах «сверху-вниз» формирование структур начинается с формирования крупномасштабного образца, в дальнейшем уменьшаемого до наноразмеров. Методы «снизу-вверх» начинают с атомов и молекул и строят из них наноструктуры.

Рассмотрим отдельно реализацию уже известных подходов к формированию наноструктур, отметив их преимущества и недостатки.

1.2.1 Литография

Фотолитография на данный момент самый распространенный метод формирования структур «сверху-вниз». Поскольку экспонирование производится видимым или ультрафиолетовым излучением, размеры структур ограничены дифракционным пределом и составляют десятки нанометров и выше. Использование в литографии альтернативных методов экспонирования позволило значительно уменьшить размеры получаемых структур.

Электронно-лучевая литография позволяет значительно расширить возможности создания структур на наномасштабе. В случае электронно-лучевой литографии сфокусированный пучок электронов проходит по тонкому слою резиста (полимера чувствительного к излучению), что делает последний более или менее растворимыми в органическом растворе. Фигурный резист

используется в качестве маски, на которую осаждаются частицы, формируя структуры с хорошо контролируемой геометрией. Электронно-лучевая литография обеспечивает разрешение до 20 нанометров [24].

В ионно-лучевой литографии сфокусированный пучок ионов (обычно Ga^+) позволяет легировать подложку или создавать на ней тонкие слои новых химических соединений. Разрешение при ионно-лучевой литографии может достигать 10 нанометров при использовании полиметилметакрилата или неорганических резистов [25].

Электронно- и ионно-лучевые литографии являются хорошим инструментом для точного контроля размера, формы и зазора в формируемых металлических наноструктурах, однако высокие временные и денежные затраты на процесс формирования структур, не позволяют использовать их для массового производства. Поэтому последние исследования в области литографии сфокусированы на создании нешаблонных литографических технологий, которые бы позволяли создавать наноструктуры с большой площадью и малыми затратами. К нешаблонным методам относят наносферную и коллоидную литографии.

Наносферная литография – это недорогой и универсальный гибридный метод «снизу-вверх», используемый для создания металлических наноструктур с периодической структурой на поверхностях [26]. В наносферной литографии для травления или осаждения маски используются монослои наносфер. Однослойная наносферная литография начинается с осаждения одного слоя латексных или кремниевых сферических частиц на подложку для получения однослойной коллоидной кристаллической маски с плотной гексагональной упаковкой. Бездефектная площадь такой маски может достигать значений $10\text{-}100\text{ мкм}^2$ [26]. Такой коллоидный кристалл имеет треугольные пустые пространства, образованные тремя соседними частицами, что делает эти кристаллы полезными в качестве масок для процессов осаждения или травления. В случае аддитивной литографии, металл или другой материал осаждается из паров на маску при нормальном падении, формируя на поверхности наносфер тонкую пленку. В

дальнейшем, маска с осевшей на ней пленкой удаляется растворением, при этом материал, осевший в промежутки между сфер, остается, формируя периодическую структуру [27].

Привлекательными особенностями наносферной литографии является низкая стоимость, универсальность и возможность формировать хорошо упорядоченные периодические структуры с размерами менее 100 нм. Существует много возможностей изменять геометрию и форму формируемых структур, а как следствие и их оптические свойства. В частности, изменение толщины осаждаемого слоя, размер коллоидных сфер, число слоев, угол осаждения материала и т.д.

Коллоидная литография – это универсальный метод, который может быть использован для формирования случайно упорядоченных массивов нанодырок, нанодисков и наноколец [28]. Эта нешаблонный метод получения наноструктур основан на самоорганизации на подложке поглощающих полистироловых частиц за счет электростатического взаимодействия. Расстояние между самоорганизованными на поверхности частицами задается межчастичным отталкиванием, которое можно контролировать концентрацией электролита в коллоидном растворе [29]. Такие случайным образом осажденные частицы можно использовать как маску для дальнейшего травления или осаждения, при этом размер этих частиц будет определять размер формируемой структуры. Основным отличием коллоидной и наносферной литографий заключается в том, что в первом случае на поверхности не формируется коллоидная структуры с плотной гексагональной упаковкой.

Существенным недостатком нешаблонных литографий является невозможность точного контроля размеров, зазоров и геометрии формируемой структуры, поскольку они сильно ограничены структурами которые формируют крупные коллоидные частиц.

Таким образом, развитие идей, лежащих в основе фотолитографии, позволило создать ряд разновидностей, позволяющих формировать наноструктуры с разрешением до 10 нм. Однако универсальный метод,

сочетающий в себе преимущества всех (контроль формы и размеров формируемых структур, их дешевизна и скорость производства) и свободный от большинства недостатков, пока не разработан.

Методы получения наноструктур «снизу-вверх», и в частности методы, основанные на самоорганизации, могут стать альтернативным путем для разработки технологии массового производства наноструктурных объектов.

1.2.2 Методы формирования наноструктур, основанные на самоорганизации

Невозможность преодолеть ряд недостатков присущих литографии, подвигла ученых искать альтернативные методы формирования структур на наномасштабе. Такой альтернативой стали методы, основанные на самоорганизации, широко распространенной в природе. Это явление позволяет формировать очень сложные комплексные функциональные структуры без использования каких-либо технологических процессов. Заметим, что процессы самоорганизации, основанные на химических, физических взаимодействиях и селективном взаимодействии молекул, которые являются базой для формирования наноструктур, позволяют контролировать, как процесс роста структур, так и их форму.

Один из самых простых методов самоорганизации основан на возможности частиц спонтанно агрегировать с помощью нековалентного отталкивания и притяжения между ними [30]. В том случае, когда силы притяжения превышают силы отталкивания, становится возможным необратимый процесс формирования структуры. Естественно ни о какой возможности влиять на геометрию получаемой структуры не может быть и речи.

Методы самоорганизации, основанные на селективном химическом взаимодействии, показывают очень хорошие результаты. Так в работе [31] с помощью технологии послойной самоорганизации с использованием соли полистирол сульфата натрия и полигидрохлорита алламина на стеклянной

подложке были получены пленки титана, допированного ионами металлов. Было показано, что такие пленки могут быть использованы как фотокатализаторы.

Самосборка сферических наночастиц равномерно смешанных с макромолекулами (амфифильных наночастицам) в разнообразные анизотропные структуры, при диспергации в соответствующих матрицы гомополимера, была продемонстрирована в работе [32]. Стабилизатор, находящийся на поверхности наночастиц, может не только препятствовать их спонтанной агрегации, но и участвовать в процессе контролируемого роста из частиц агрегатов с требуемой геометрией. Так в работе [33] было показана возможность создания из стабилизированных полимерами золотых наночастиц структурированных агрегатов. Процесс роста контролировался температурой.

Золотые наночастицы могут избирательно осаждаться в определенных местах, из-за химического сродства между поверхностью наночастиц и тиоловых или аминных химических функциональных групп на подложках [34]. Для этого, как правило, используют функционализацию наночастиц тиольными, аминными, и азидными группами [35, 36].

Активно исследуется возможность самосборки наночастиц за счет водородного связывания. В качестве связывающих молекул могут выступать 11-меркаптоундекановая кислота или 15-меркаптогексадекановая кислота, которые образуют межмолекулярные Н-связи, и позволяют осуществлять эффективную самосборку [37]. Для этих же целей возможно применение различных биомолекул [38]. Например, взаимодействие между антителом и антигеном, или стрептавидина и биотина часто применяются для организации наночастиц [39].

Большой интерес также представляет самоорганизация, основанная на физических воздействиях. Она позволяет контролировать, как процесс роста структур, так и их форму. Физические воздействия можно разделить на электрические, механические, конвективные и оптические [40].

Рассмотрим, как использование физических воздействий позволяет улучшить простые методы самоорганизации. Возьмем для примера метод подвижного мениска или испарения раствора наночастиц на поверхности как

наиболее простые методы их самоорганизации на поверхности. Пассивированные частицы в процессе медленного и необратимого испарения формируют хорошо упорядоченные ансамбли на поверхности. В ходе данного процесса на поверхности образуются суперкристаллы (или суперрешетки) с большой площадью поверхности [41]. Однако из-за своей простоты данный метод обладает рядом недостатков, в частности, невозможность задавать и контролировать форму образующейся структуры, кроме того данный метод применим только для формирования структур из сферических частиц. Поскольку в процессе осаждения частицы случайно ориентированы в пространстве, использование несферических частиц приведет к формированию структуры, в которой составные компоненты будут случайно ориентированы. Однако комбинация метода испарения капли и внешнего воздействия на систему дает новые результаты. Так в работе [42] была показана возможность формирования фотонного кристалла из магнитных эллипсоидов. Ориентация эллипсоидов в процессе осаждения контролировалась внешним магнитным полем, что препятствовало осаждению частиц со случайно ориентацией.

В работе [43] был продемонстрирован метод формирования анизотропных микрометровых структур в жидкой матрице, основанный на балансе между температурой среды, короткодействующими силами отталкивания, силами притяжения и диполь-дипольным взаимодействием, наводимым внешним полем.

Большой интерес в контексте данного диссертационного исследования представляют методы самоорганизации, индуцированные внешним световым полем. Известно, что воздействие лазерного излучения на наночастицы ведет к возникновению различного рода эффектов, которые могут привести к организации частиц в упорядоченные или неупорядоченные структуры. Например, протяженные нити, состоящие из углерода и золотых наночастиц, были получены при лазерном облучении с использованием оптического захвата, гидро-термических и химических эффектов [44]. Организация наночастиц CdTe в спиральные структуры была осуществлена за счет светоиндуцированных зарядов [45]. Самоорганизация наночастиц под действием не резонансного

электромагнитного поля с частотами в широком диапазоне до оптических была исследована в [46].

В работе [47] представлен метод, основанный на фотоизомеризации молекул, покрывающих поверхность наночастиц, которая приводит к возникновению диполь-дипольного притяжения и формированию коллоидных кристаллов.

Применение оптического захвата частиц и оптических пинцетов активно применяется для формирования структур. Оптические пинцеты позволяют формировать структуры с четко задаваемой геометрией из необходимых частиц. Так в [48] показана возможность поэтапной сборки с помощью оптического пинцета цепочек из наночастиц, с требуемой геометрией. При всех неоспоримых достоинствах формирование структур с помощью оптических пинцетов имеет недостаток, который заключается в том, что размеры исходных частиц должны быть соизмеримы с длиной волны оптического пинцета. Возможность получения агрегатов из золотых наночастиц с размерами 10 нм в диаметре в перетяжке лазерного пучка была показана в [49], однако в этом случае геометрией и размерами структур управлять невозможно.

Таким образом, на данный момент разработано и апробировано достаточно много методов позволяющих за счет самоорганизации формировать наноструктуры с контролируемой геометрией. Однако обычно минимальные размеры таких структур превышают десятки нанометров. Метода, основанного на самоорганизации и позволяющего формировать структуры, состоящие из нескольких частиц и при этом точно контролировать их геометрию, предложено не было.

Как уже говорилось ранее, рассматриваемый в рамках данного диссертационного исследования подход к формированию наноструктур основан на взаимодействии наночастиц в квазирезонансном лазерном поле. Поэтому важно рассмотреть оптические свойства объекта исследования.

1.3 Оптические свойства малых частиц

Известно, что оптические свойства наночастиц сильно отличаются от свойств объемного материала, из которого они изготовлены. Так для металлических наночастиц возникает интенсивная полоса поглощения в видимой или ультрафиолетовой области спектра, а для полупроводниковых возникает целый ряд переходов не свойственных объемным полупроводникам. Это связано с квантово-размерными эффектами, когда до этого свободный электрон становится ограниченным поверхностью наночастицы. Резонансы в диэлектрических наночастицах могут проявляться при их допировании ионами редкоземельных металлов.

1.3.1 Оптические свойства металлических наночастиц

«Спектры поглощения малых металлических частиц характеризуются важной отличительной особенностью – интенсивной полосой, лежащей в УФ или видимом диапазоне спектра, отсутствующей у макрообразцов. Происхождение этой полосы связано с коллективным движением электронов частицы в поле электромагнитной волны, ограниченном поверхностью. Это выражается в появлении так называемого поверхностного плазмонного резонанса. Природа плазмонного поглощения связана с тем, что под действием электрического поля падающей электромагнитной волны электроны проводимости в малой частице смещаются относительно положительно заряженного ионного остова (рисунок 1).

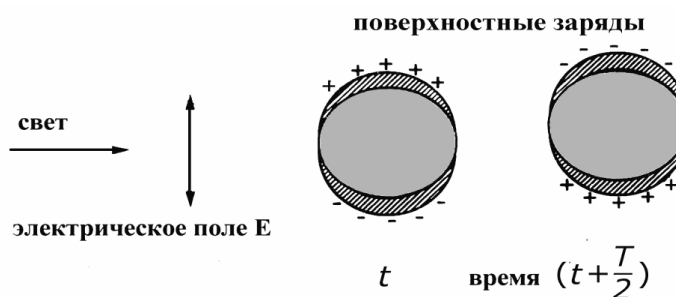


Рисунок 1. Распределение зарядов на поверхности малой металлической частицы в электрическом поле световой волны в разные моменты времени (T – период колебаний волны) [50]

Это смещение носит коллективный характер, при котором движение электронов оказывается согласованным по фазе. Однако коллективным движение электронов становится лишь в отсутствие затухания – в том случае, если средняя длина свободного пробега электронов превышает размер частицы. Поскольку в электрическом поле электроны проводимости в малой частице стремятся сконцентрироваться вблизи ее поверхности, то такая поверхностная волна электронной плотности перераспределяется с одного полюса частицы на другой с частотой внешнего поля»[50].

Оптические свойства изолированных наночастиц, хотя и определяются квантово-размерными эффектами, достаточно удовлетворительно воспроизводятся в рамках теории Ми, рассматривающей свойства сферических металлических частиц, находящихся в диэлектрической среде, на основе классической электродинамики.

Применительно к малым металлическим частицам, в рамках теории Ми также возникает оптический резонанс (резонанс Ми), связанный с коллективным возбуждением электронной плазмы, который аналогичен плазмонному резонансу. Примечательно, что в данном подходе, физические свойства самой частицы в явном виде не входят в уравнения теории Ми; предполагается, что эти свойства могут быть описаны с помощью комплексной диэлектрической проницаемости материала частицы, характеризующей макрообразцы. Однако повышение точности расчетов требует некоторой модификации оптических констант

макрообразцов, учитывающей размерный эффект, вклад которого возрастает при размерах частиц менее 10 нм.

Отметим, что теория Ми позволяет при соответствующей модификации параметров описать имеющиеся экспериментальные данные по спектрам поглощения неагрегированных золь (конечно, за исключением области очень малых частиц), хотя теоретическое описание оптических характеристик частиц в рамках данного подхода заметно отстает от экспериментальных исследований.

Таким образом, изолированные наночастицы металлов, с интересующими нас размерами порядка нескольких нанометров, обладают следующими спектральными характеристиками: резонансная частота плазмонного возбуждения (частота Флериха, резонанс Ми) соответствует длинам волн, лежащим в сине-фиолетовой области спектра, при этом ширина резонансной линии близка к 100 нанометрам. Обращает на себя внимание аномально высокое значение электродипольного момента перехода, составляющая величину порядка 10^3 Дебай, что на три порядка больше чем максимальное значение этой величины для атомных и молекулярных переходов.

1.3.2 Оптические свойства полупроводниковых наночастиц (квантовых точек)

Вторым интересным нанообъектом, обладающим ярко выраженным дискретным спектром, отличным от объемных образцов, являются полупроводниковые наночастицы (квантовые точки). В литературе квантовыми точками называют широкий класс объектов, в которых проявляется эффект размерного квантования энергетических спектров электронов, дырок и экситонов. В широком смысле под квантовыми точками понимается любая 3-х мерная потенциальная яма, заполненная полупроводниковым материалом, с характерными размерами порядка нескольких нанометров, в которой движение электронов, дырок и экситонов ограничено в 3-х измерениях. Из всего разнообразия объектов попадающих под данное определение основное внимание

в этой работе будет уделяться квантовым точкам, обладающим подвижностью, т.е. их гидро- или аэрозолям. Здесь мы дадим лишь краткий анализ оптических свойств этих объектов. В качестве источников, в которых даны достаточно полные описания квантовых точек можем рекомендовать [51, 52].

Спектральные особенности объемных полупроводниках определяются взаимодействием электронов и дырок (экситоны Ванье-Мотта). При этом спектр этих экситонов зависит от рода полупроводника и от взаимодействия с колебаниями кристаллической решетки. Это приводит к возникновению таких эффектов как уменьшение подвижности электронов и дырок из-за рассеивания, небольшому изменению эффективной массы, появлению фононной частотной полосы в оптическом поглощении и эмиссии, что ведет к однородному уширению спектральных линий [53, 54]. Это взаимодействие также определяет динамику полупроводниковых устройств. В частности, излучение оптических фотонов является основным механизмом релаксации «горячих носителей», что определяет работу полупроводниковых лазеров.

Экспериментальные данные спектроскопии квантовых точек достаточно сложны для интерпретации (рисунок 2), однако они содержат в себе реальное отражение как экситон-фононного взаимодействия, полидисперсности золей, так и эффекты размерного квантования. В спектрах квантовых точек можно выделить несколько достаточно разрешенных пиков, которые сильно уширены по сравнению с пиками одиночных частиц, и сплошной спектр в коротковолновой области.

Эксперименты по исследованию квазимонодисперсных золей показывают смещение разрешенных пиков в длинноволновую область спектра с увеличением размеров частиц, при этом коротковолновое крыло спектра сильно уширяется. При дальнейшем увеличении радиуса частиц спектр наночастиц полностью перейдет в спектр объемного образца. Уширение пиков в квазимонодисперсных золях связано с экситон-фононным взаимодействием. В [51] показано как с уменьшением температуры золь спектры квантовых точек становятся все менее

уширенными и приближаются к естественной ширине, обусловленной временем жизни возбужденного состояния.

В полидисперсных золях спектр квантовых точек представляется собой сумму линий, соответствующих наночастицам разного размера.

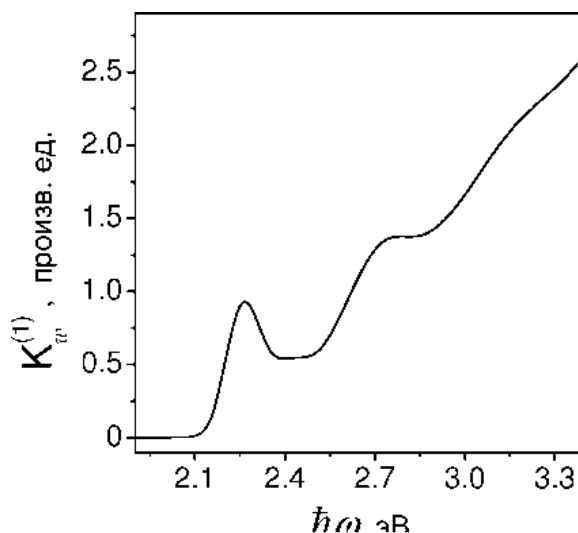


Рисунок 2. Коэффициент однофотонного поглощения квантовых точек из CdSe в воде. Средний радиус нанокристаллов 3 нм [52]

Таким образом, электрон и дырку можно последовательно описать моделью «квантовой точки», в рамках которой энергетические уровни частицы дискретны и сдвигаются в область высоких энергий по мере уменьшения размеров «точки». Поэтому у такого полупроводника, как CdSe, с запрещенной зоной в инфракрасной области, спектр флуоресценции лежит в видимом диапазоне, если частицы полупроводника достаточно малы (3 нм). Квантовый выход излучательной релаксации связанных экситонов довольно высок, поскольку электроны с дыркой локализованы в нанометровом объеме внутри точки. Это свойство делает квантовые точки исключительно привлекательными для оптоэлектронных приложений.

Обобщенные спектральные характеристики квантовых точек, необходимые нам для дальнейших расчетов, могут быть сформулированы следующим образом: спектр монодисперсных частиц состоит из нескольких (1-5) разрешенных линий лежащих в ближней ИК, видимой и ближней УФ области, в зависимости от

материала и размеров частиц. В коротковолновой области дискретный спектр переходит в квазинепрерывный, заканчивающийся «фиолетовой границей внутреннего фотоэффекта». Так же как и для металлических частиц электродипольный момент перехода может составлять величину от сотен до тысячи Дебай. При этом ширина отдельных линий составляет величину в несколько нанометров, что оказывается чрезвычайно важным фактором, определяющим как энергию электромагнитного взаимодействия между частицами, так и, в особенности, его спектральную селективность.

1.3.3 Оптические резонансы малых диэлектрических частиц, допированных ионами хрома Cr^{+3}

Разработка новых методов получения ультрадисперсных материалов является актуальной научной и практической задачей. Одними из перспективных методов синтеза, получившими широкое распространение в настоящее время, являются динамические методы, позволяющие получать порошковые материалы с необычным набором свойств. Так, ультрадисперсные порошки оксидов металлов, полученные с использованием энергии взрыва, по ряду специфических свойств существенно отличаются от аналогичных порошков, полученных по другим технологиям [55]. Наряду с субмикронными порошками чистых оксидов металлов большой интерес для наших задач представляют порошки, допированные ионами переходных металлов, которые могут быть использованы в качестве материалов для специальной электроники, оптики, компонентов керамики различного назначения. В данном случае нас интересует возможность синтеза наночастиц диэлектрика, обладающего резонансами в видимом диапазоне спектра [56, 57].

Взрывной синтез оксида алюминия основан на ударно-волновом нагружении от контактного заряда взрывчатого вещества алюминиевой пудры (среднеобъемный размер частиц 4-5 мкм) и свободном разлете продуктов взрыва в кислородсодержащей атмосфере взрывной камеры, сопровождавшимся быстрым охлаждением синтезируемого материала.

Анализ спектров люминесценции синтезированных ультрадисперсных порошков допированного хромом оксида алюминия показал, что наряду с характерными для макрообразца рубина линиями с длинами волн 0.6943 мкм (линия R_1) и 0.6928 мкм (линия R_2), появились новые, не регистрируемые ранее линии: две узкие интенсивные с $\lambda_1 = 0.6836$ мкм и $\lambda_2 = 0.6867$ мкм и шириной порядка 15-20 Å и относительно слабая линия в длинноволновой области с максимумом при $\lambda_3 = 0.6978$ мкм.

Таким образом, проведенные исследования фракций различной дисперсности допированного хромом ультрадисперсного оксида алюминия позволяют заключить, что в процессе взрывного синтеза происходит образование твердого раствора $\text{Cr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_3$ как со стабильной α -фазой, так и с метастабильными модификациями оксида алюминия. В соответствии с условиями кристаллизации частиц Al_2O_3 при взрывном синтезе в спектрах люминесценции исследованных образцов могут преобладать линии, характерные для рубина, либо не регистрируемые ранее линии, обусловленные, с большой долей вероятности, люминесценцией хрома, внедренного в решетку $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. При этом ширина линий люминесценции синтезированных порошков остается сопоставимой с шириной линий макрообразцов, и примерно на порядок меньше ширины плазмонного резонанса металлических наночастиц.

1.4 Выводы к главе 1

Очевидно, что использование наночастиц и наноструктур, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, позволит создать новые устройства и материалы. Спектр возможных применений нанообъектов очень широк и затрагивает такие области как фотоника, электроника, медицина и т.д. В общем случае свойства формируемой структуры зависят как от составляющих ее компонентов, так и геометрии. Разработанные на данный момент времени методы формирования наноструктур можно разделить на два типа: «сверху-вниз» и «снизу-вверх». Подобное формальное разделение методов имеет методологический смысл, однако не раскрывает преимуществ и недостатков, присущих конкретным способам их реализации. Необходимо отметить, что оба этих типа формирования наноструктур активно исследуются и получен ряд существенных результатов, носящих, однако, фрагментарный характер. До сих пор не удалось сформировать достаточно полной концепции, претендующей на формулирование основ технологической платформы.

В качестве исследуемых объектов в рамках данной диссертации будут использованы малые частицы, обладающие резонансами в видимой области спектра. Как было показано, такие резонансы, не характерные объемным образцам, могут возникать за счет кванто-размерных эффектов или допирования частиц ионами редкоземельных металлов.

При всех своих преимуществах (узкая ширина линии, резонанс в видимой области спектра) наночастицы диэлектриков в данном диссертационном исследовании не рассматриваются, поскольку их средние размеры на нынешнем этапе исследований составляют сотни нанометров. Поэтому при выборе объектов данного исследования мы остановились на металлических и полупроводниковых наночастицах. При средних размерах в несколько нанометров они обладают хорошо изученными спектральными свойствами, что дает возможность получить количественные значения параметров, необходимых при проведении расчетов. Более подробно оптические характеристики наночастиц металлов и

полупроводников, используемых в расчетах, и их подробное сравнение будет описано в главе 2.

Глава 2 Электродинамическое взаимодействие резонансных наночастиц

Как уже говорилось ранее, методы самоорганизации при всех своих очевидных достоинствах не всегда позволяют получить структуры с требуемыми свойствами и воспроизводимыми результатами. Одним из способов решения этой проблемы является применение внешних физических воздействий для управляемой самоорганизации частиц. Воздействие лазерного излучения на микрообъекты вызывает их поляризацию, которая является причиной взаимодействия частицы как с внешним полем, что позволяет формировать структуры с размерами порядка длины волны излучения [58-61], так и с другими частицами. В последнем случае возможно формирование структур с размерами много меньшими длины волны лазерного излучения, вызывающего эту поляризацию. Наличие оптических резонансов в частице приводит к усилению межчастичного взаимодействия и является основой для селективного формирования различных структур с заранее заданным положением частиц в агрегате. В большинстве работ, посвященных взаимодействию частиц под воздействием электромагнитного поля, в качестве объектов рассматриваются атомы с частотой перехода, близкой к частоте лазерного излучения [62-64]. Однако в последнее время все больше привлекает внимание ученых взаимодействие наночастиц как с полем, так и с другими частицами.

Основная идея, на которой базируется данное диссертационное исследование, была изложена в работе [65]. Авторами этой работы был предложен метод формирования структур с заранее заданной геометрией из металлических наночастиц, обладающих резонансами в оптическом диапазоне, под воздействием лазерного излучения. Наиболее просто основную идею работы можно пояснить с использованием диполь-дипольного приближения (рисунок 3).

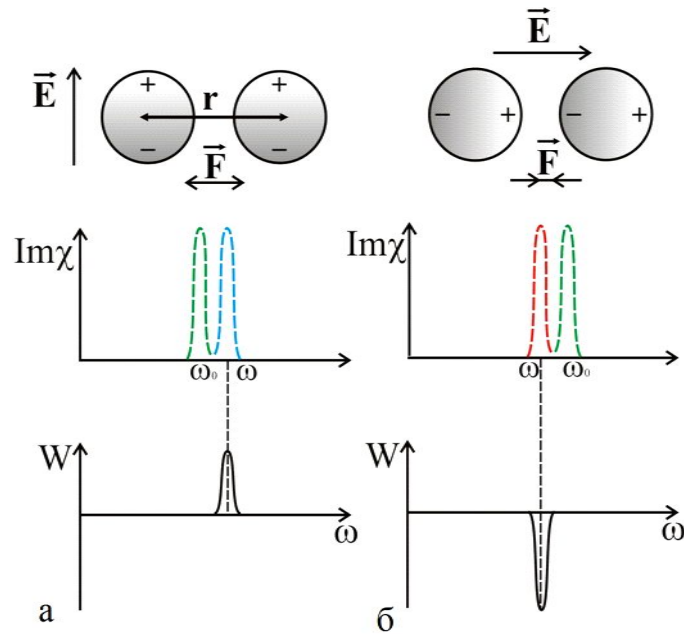


Рисунок 3. Диполь-дипольное взаимодействие пары частиц

При взаимном перпендикулярном положении прямой, соединяющей центры r частиц, и направления электрического поля в волне E (плоскость поляризации), изображенной на рисунке 3а, взаимодействие наведенных полем диполей приводит к смещению резонансной частоты пары, по отношению к резонансной частоте изолированных частиц, в высокочастотную область. При этом энергия их электродинамического взаимодействия W положительна, что приводит к возникновению силы \vec{F} и их взаимному отталкиванию. При параллельной ориентации r и \vec{E} резонансная частота смещается в низкочастотную область, и формируется потенциальная яма, минимум которой совпадает с резонансной частотой пары, и возникают силы притяжения. Таким образом, при формировании пары частиц мы имеем два независимых параметра (длина волны внешнего поля и его поляризация), которые позволяют сформировать потенциальную яму. В том случае, если величина энергии притяжения будет превышать энергию отталкивания, возможно образование структуры. Как показали оценки, в дальнейшем при подборе соответствующих параметров поля (длина волны и ориентация) к уже сформированной паре можно присоединить третью частицу.

В данной главе будет представлена математическая модель диполь-дипольного взаимодействия пары частиц в поле и рассмотрен ее вид для общего

случая, когда параметры частиц (величина электродипольного момента перехода, резонансные длины волн и ширины переходов) могут отличаться. Будет проведен подробный анализ особенностей возникающих при взаимодействии таких частиц, в отличие от случая взаимодействия пары одинаковых наночастиц [65].

2.1 Математическая модель

Диполь-дипольное взаимодействие пары одинаковых наночастиц является наиболее простым примером образования структуры с заранее заданной геометрией под воздействием лазерного излучения. При этом большой интерес представляет возможность формирования структуры, состоящей из различающихся частиц, например, металлических и полупроводниковых. Для получения структуры, состоящей из комбинации полупроводниковых, металлических и диэлектрических наночастиц, необходимо учесть различия в электродипольных моментах переходов, длинах волн и ширин резонансов этих материалов. При этом в работе [65] было показано, что энергия взаимодействия двух одинаковых металлических частиц, в полях близких к предельным, лишь незначительно превышает энергию теплового движения частиц. Очевидно, что последнее связано с низкой добротностью плазмонного резонанса. Ширина резонансов полупроводниковых частиц, как было показано в главе 1 на основе экспериментальных результатов, примерно на порядок меньше ширины плазмонного резонанса. Это позволяет надеяться на значительное увеличение энергии взаимодействия.

Для описания процессов самоорганизованной агрегации частиц в поле лазерного излучения может быть использована следующая физическая модель [65]. Если частицы находятся в поле лазерного излучения и термодинамическом равновесии со средой, в которую они помещены, и в результате броуновских блужданий оказываются достаточно близко друг от друга, то взаимодействие наведенных на них осциллирующих дипольных моментов начинает существенно влиять на характер их движения. При этом энергия их электродинамического

взаимодействия может превышать энергию теплового движения kT и энергию барьера, препятствующего неконтролируемой агрегации, что приводит к их агрегации с образованием наноструктур с заданной внешним полем конфигурацией.

Рассмотрим ансамбль, состоящий из N частиц, находящихся в точках r_i , и взаимодействующих друг с другом посредством наведенной внешним световым полем поляризации в приближении диполь-дипольного взаимодействия. Будем полагать, что размеры ансамбля много меньше длины волны падающего излучения, что позволяет считать внешнее поле \vec{E} на протяжении всего ансамбля однородным и не учитывать запаздывания. Тогда вектор электрической компоненты поля световой волны представим в виде гармонической функции с частотой колебаний ω , зависящей только от времени, $\vec{E} = 1/2 \vec{E}_0 \exp(i\omega t) + \text{к.с.}$ Вблизи каждой частицы учет вклада всех остальных частиц в локальное поле должен выполняться путем суммирования полей диполей, наведенных на всех частицах. В этом случае вектор наведенного дипольного момента с частотой ω , наведенный на i -й частице, имеет вид

$$\vec{d}_i = \chi_{0i} (\vec{E} + \sum_{j \neq i} \vec{E}_j) \quad (1)$$

здесь $\chi_{0i} = |d_{12}|_i^2 / \hbar(\Omega + i\Gamma_i)$ – линейная поляризуемость изолированной частицы в принятой здесь двухуровневой схеме;

$|d_{12}|_i^2$ – квадрат модуля электродипольного момента перехода i -ой частицы между состояниями 1 и 2;

$\Omega = \omega_{0i} - \omega$ – отстройка от резонанса;

\hbar – постоянная Планка;

Γ_i – однородная ширина линии;

\vec{E}_j – поле, создаваемое j -ой частицей ансамбля в точке расположения i -й частицы:

$$\vec{E}_j = \frac{3(\vec{d}_j \vec{r}_{ij})\vec{r}_{ij} - \vec{d}_j r_{ij}^2}{r_{ij}^5} \quad (2)$$

где $r_{ij} = r_i - r_j$ – расстояние между i -й и j -й частицами.

Энергия взаимодействия i -го и j -го наведенных диполей будет иметь вид:

$$W_{dij} = \frac{(\vec{d}_i \vec{d}_j) r_{ij}^2 - 3(\vec{d}_i \vec{r}_{ij})(\vec{d}_j \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \quad (3)$$

Таким образом, рассчитать энергию взаимодействия между частицами можно, решив систему из N уравнений относительно наведенных дипольных моментов каждой частицы, определяемых выражением (1).

Отметим, что диполь-дипольное приближение широко используется для решения подобных задач. Так в работе [66] расчет спектра поглощения фрактального агрегата, содержащего металлические частицы, выполнен в этом приближении, и результаты расчета находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. В работе [67] показано, что влияние мультипольного взаимодействия может быть учтено в диполь-дипольном приближении введением эффективного расстояния между частицами меньшего реального. В данной работе этого не делается, поскольку расстояние между частицами, при котором возникает максимум взаимодействия, превышает расстояние, на котором необходимо учитывать мультиполи высших порядков.

Следует также отметить, что решение системы уравнений (1) для двух одинаковых частиц, приведенное в работе [65], является частным случаем взаимодействия частиц с различающимися параметрами (величина

электродипольного момента перехода, резонансная длина волны и ширина переходов).

2.2 Взаимодействие частиц с отличающимися величинами электродипольных моментов переходов, резонансных длин волн и ширин переходов

Рассмотрим общий случай – взаимодействие двух частиц, с разными частотами и ширинами и величинами электродипольных моментов переходов. Пусть поляризация внешнего светового поля направлена под углом α к прямой, соединяющей центры двух частиц и параллельной оси x (см. рис 4).

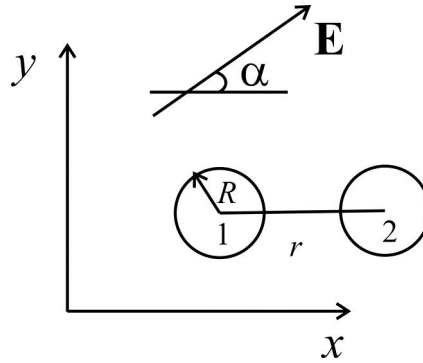


Рисунок 4. Схема расчетов

Согласно выражениям (1,2) получим систему для нахождения проекций наведенных дипольных моментов d_{1x} , d_{1y} частиц на ось X и Y :

$$\begin{cases} d_{1x} = \chi_{01}(E \cos \alpha + \frac{2d_{2x}}{r^3}), d_{1y} = \chi_{01}(E \sin \alpha - \frac{d_{2y}}{r^3}) \\ d_{2x} = \chi_{02}(E \cos \alpha + \frac{2d_{1x}}{r^3}), d_{2y} = \chi_{02}(E \sin \alpha - \frac{d_{1y}}{r^3}) \end{cases} \quad (4)$$

На основе данной модели в уже цитировавшейся работе [65] рассматривалось взаимодействие одинаковых металлических частиц. В этом случае решение системы уравнений имеет достаточно простой вид, позволяющий

проанализировать основные особенности рассматриваемого процесса. Более сложная ситуация возникает в случае рассмотрения взаимодействия частиц с различающимися величинами электродипольных моментов переходов, резонансных длин волн и ширин переходов. В этом случае решения системы (4), с учетом зависимости линейной поляризуемости изолированной частицы от квадрата модуля электродипольного момента перехода, отстройки от резонанса и ширины линии поглощения и введением выражения $\omega_{si} = |d_{12}|_i^2 / \hbar r^3$, соответствующего частотному сдвигу резонанса i -ой частицы за счет взаимодействия с соседней частицей, имеют вид:

$$\begin{aligned}
 d_{1x} &= r^3 E d_1 \cos \alpha \left[\frac{(\Omega_2 + 2\omega_{s2})(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - 4\omega_{s1}\omega_{s2}) + \Gamma_2(\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)}{(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - 4\omega_{s1}\omega_{s2})^2 + (\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)^2} + \right. \\
 &\quad \left. + i \frac{\Gamma_2(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - 4\omega_{s1}\omega_{s2}) - (\Omega_2 + 2\omega_{s2})(\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)}{(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - 4\omega_{s1}\omega_{s2})^2 + (\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)^2} \right] e^{i\omega t} + \text{к.с.} \\
 d_{1y} &= r^3 E d_1 \sin \alpha \left[\frac{(\Omega_2 - \omega_{s2})(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - \omega_{s1}\omega_{s2}) + \Gamma_2(\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)}{(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - \omega_{s1}\omega_{s2})^2 + (\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)^2} + \right. \\
 &\quad \left. + i \frac{\Gamma_2(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - \omega_{s1}\omega_{s2}) - (\Omega_2 - \omega_{s2})(\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)}{(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - \omega_{s1}\omega_{s2})^2 + (\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)^2} \right] e^{i\omega t} + \text{к.с.} \\
 d_{2x} &= r^3 E d_2 \cos \alpha \left[\frac{(\Omega_1 + 2\omega_{s1})(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - 4\omega_{s1}\omega_{s2}) + \Gamma_1(\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)}{(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - 4\omega_{s1}\omega_{s2})^2 + (\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)^2} + \right. \\
 &\quad \left. + i \frac{\Gamma_1(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - 4\omega_{s1}\omega_{s2}) - (\Omega_1 + 2\omega_{s1})(\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)}{(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - 4\omega_{s1}\omega_{s2})^2 + (\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)^2} \right] e^{i\omega t} + \text{к.с.} \\
 d_{2y} &= r^3 E d_2 \sin \alpha \left[\frac{(\Omega_1 - \omega_{s1})(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - \omega_{s1}\omega_{s2}) + \Gamma_1(\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)}{(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - \omega_{s1}\omega_{s2})^2 + (\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)^2} + \right. \\
 &\quad \left. + i \frac{\Gamma_1(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - \omega_{s1}\omega_{s2}) - (\Omega_1 - \omega_{s1})(\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)}{(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - \omega_{s1}\omega_{s2})^2 + (\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)^2} \right] e^{i\omega t} + \text{к.с.} \quad (5)
 \end{aligned}$$

Отметим, что полученное выражение для индуцированных дипольных моментов легко преобразуется в аналогичное выражение, приведенное в работе [65], для двух одинаковых частиц.

Полученное выражение для наведенных внешним полем на частицах

дипольных моментов (5) позволяет рассчитать зависимость энергии их диполь-дипольного взаимодействия от длины волны внешнего поля и его поляризации. При этом выражение для энергии диполь-дипольного взаимодействия частиц, удобно представить в виде, содержащем амплитуды и фазы наведенных дипольных моментов каждой из частиц. После усреднения по времени выражение (3) и вынесения общего множителя, содержащего угол α , примет вид:

$$W = \frac{|d_{1y}| |d_{2y}| \cos(\phi_{1y} - \phi_{2y}) \sin^2 \alpha - 2 |d_{1x}| |d_{2x}| \cos(\phi_{1x} - \phi_{2x}) \cos^2 \alpha}{4r^3} \quad (6)$$

где $|d_{1y}|, |d_{2y}|, |d_{1x}|, |d_{2x}|$ – модули,

$\phi_{1y}, \phi_{2y}, \phi_{1x}, \phi_{2x}$ – фазы у и х компонент наведенных дипольных моментов первой и второй частиц усредненных по времени, соответственно.

К сожалению, решение системы уравнений (4) для случая частиц с различающимися электродипольными моментами переходов, резонансными длинами волн и ширин переходов имеет сложный вид (5), простой анализ которого затруднен. Однако использование параметров на основе экспериментальных данных позволяет получить значения энергии диполь-дипольного взаимодействия (6), анализ которых позволяет говорить о принципиальной возможности или невозможности формирования структур в поле лазерного излучения.

2.3 Оценка параметров частиц на основе экспериментальных данных

Как уже говорилось ранее, случай взаимодействия частиц с различающимися электродипольными моментами переходов, резонансных длин волн и ширин переходов не имеет простого аналитического решения, поэтому в данной работе используются результаты численного расчета. Стоит отметить, что приводимые здесь расчеты являются оценкой возможности реализации метода формирования структур в резонансном поле и не дают точных численных значений. Это в первую очередь связано с использованием двухуровневой модели и данных только для первого, ярко выраженного перехода. На самом же деле, экспериментальные спектры поглощения квантовых точек явно указывают на многоуровневый характер спектра. Однако, неоднородное уширение пиков из-за полидисперсности частиц, не позволяет получить необходимые для расчетов параметры. Попытки учесть неоднородный спектр был предпринят в работе соавторов [68]. Было показано, что характер взаимодействия принципиально не изменяется. Учет дополнительных переходов лишь увеличивает величину энергии взаимодействия.

Для количественной оценки же энергии взаимодействия воспользуемся экспериментальными данными [51, 69], в которых приведены сечения и спектры поглощения наночастиц CdSe ($\sigma_s = 2,7 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$), уширенные за счет полидисперсности. При этом неоднородная за счет полидисперсности ширина спектра, наблюдаемая в эксперименте $\Delta\omega$, составляет величину порядка $2,2 \cdot 10^{14} \text{ Гц}$ ($\Delta\lambda = 40 \text{ нм}$). Эти данные позволяют оценить значения $|d_{12i}|^2$. Эффективное поперечное сечение поглощения фотона отдельной частицей в точном резонансе для лоренцевски уширенной линии при переходе между состояниями 1 и 2 имеет вид [70]

$$\sigma_s = \frac{1}{c} \omega \frac{16\pi^5}{\hbar\Gamma} |d_{12}|^2 \quad (7)$$

Учитывая неоднородный характер уширения, связанный с полидисперсностью частиц, а также ширину однородноуширенного спектра отдельной частицы равную приблизительно 3 нм ($\Gamma = 1,6 \cdot 10^{13}$ Гц), приведенную в работе [51], можно получить выражение для эффективного сечения поглощения отдельной частицы:

$$\sigma_s = \sigma_g \frac{\Gamma}{\Delta\omega} \quad (8)$$

Приведенные выше рассуждения позволяют оценить необходимые для расчетов оптические характеристики частиц:

-для полупроводниковых наночастиц CdSe мы ограничимся учетом наиболее ярко выраженного, длинноволнового экситинного перехода, резонансная длина волны, соответствующая $\omega_{01} - \lambda_{01} = 590$ нм, ширина линии – $\Delta\lambda_1 = 3$ нм, размер – $R_1 = 5$ нм и квадрат модуля электродипольного момента перехода $|d_{12}|_1^2 = 1.91 \cdot 10^{-31}$ эрг·см³ [51, 69], и для наночастиц гидрозолей серебра характерные экспериментальные значения – $\lambda_2 = 420$ нм, $\Delta\lambda_2 = 90$ нм, $R_2 = 6$ нм, $|d_{12}|_2^2 = 3.12 \cdot 10^{-30}$ эрг·см³.

Как показали расчеты для пары металлических наночастиц, проводимые в [65], энергия диполь-дипольного взаимодействия может превышать энергию теплового движения kT , при этом спектральная ширина ямы была широкой и сопоставимой с шириной резонансного перехода изолированной частицы. Сопоставимые значения электродипольного момента перехода у металлических и полупроводниковых частиц, а также очень узкие ширины резонансных переходов у последних, позволяют надеяться на увеличение величины энергии наведенного диполь-дипольного взаимодействия. При этом возможно уменьшение спектральной ширины потенциальной ямы, что должно вести к увеличению селективности по длине волны внешнего поля. Ниже приведены сравнения величин энергий наведенного диполь-дипольного взаимодействия для двух металлических в сравнении с парой металлической и полупроводниковой частиц.

2.4 Результаты численного моделирования энергии взаимодействия и спектров поглощения пары взаимодействующих частиц

2.4.1 Энергия взаимодействия пары частиц

Численные расчеты энергии диполь-дипольного взаимодействия пары частиц во внешнем лазерном поле проводились с использованием выражений (5) и (6). Параметры частиц выбирались в соответствии с разделом 2.3. Принимались следующие значения входящих в уравнения величин: внешнее поле $E=200$ ед. СГС, температура $T=300$ К, расстояние между частицами $r_{12}=14$ нм.

Зависимость энергии диполь-дипольного взаимодействия, отнесенная к тепловой энергии kT при комнатной температуре, двух металлических частиц от длины волны внешнего поля, приведена на рисунке 5, угол $\alpha=0^\circ$ (а) и угол $\alpha=90^\circ$ (б).

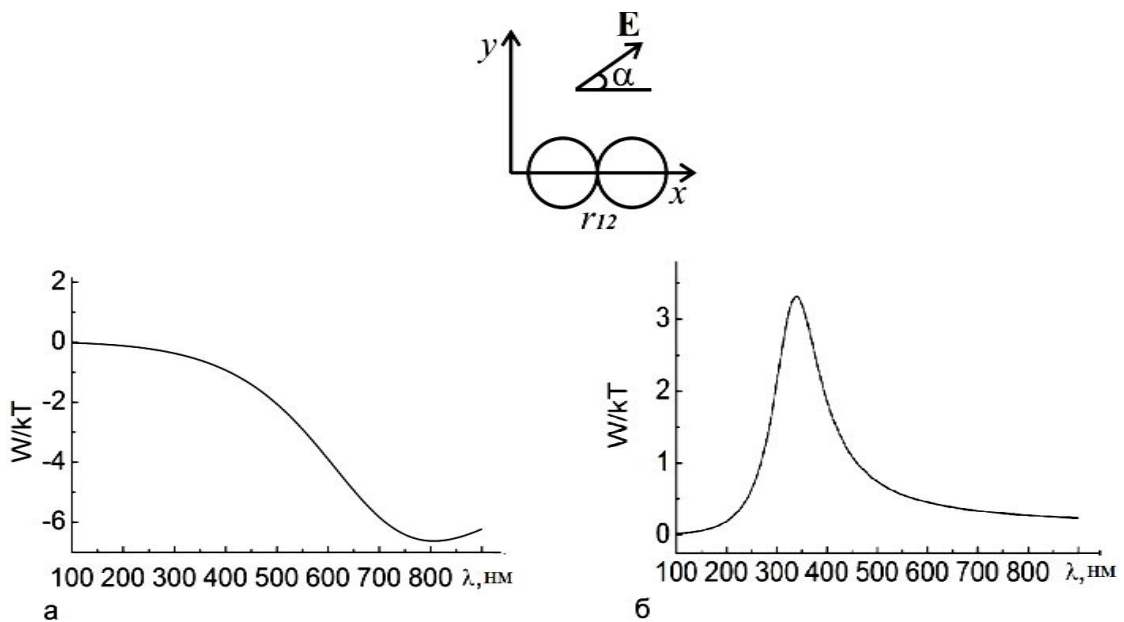


Рисунок 5. Энергии диполь-дипольного взаимодействия пары металлических частиц и схема расчетов: а – угол $\alpha=0^\circ$, б – угол $\alpha=90^\circ$

Как видно из рисунка 5 направление поляризации внешнего поля, так же как и его длина волны, сильно влияет на характер энергетического спектра. Так

для угла $\alpha=0^\circ$ (рисунок 5а) в области 800 нм наблюдается потенциальная яма в энергии взаимодействия частиц глубиной порядка $-6,6$ кТ, что означает образование устойчивого агрегата пары частиц. Спектральная ширина ямы на полувысоте составляет порядка 150 нм. Иную картину можно заметить для угла $\alpha=90^\circ$. В этом случае энергия взаимодействия имеет положительный знак, что соответствует отталкиванию частиц. Максимум отталкивания приходится на длину волны 350 нм.

Отметим, что невысокие значения энергии взаимодействия и большие ширины максимумов и минимумов связаны с большой шириной плазмонного резонанса металлических частиц. При этом увеличение глубин потенциальных ям за счет увеличения интенсивности для случая взаимодействия металлических частиц невозможно поскольку, используемая в расчетах величина интенсивности внешнего поля уже соответствует предельным значениям для металлических частиц [52]. Поэтому можно попытаться улучшить характер такого взаимодействия, используя частицы с узкими резонансами. Для подробного анализа влияния ширины спектра поглощения на спектральную зависимость энергии диполь-дипольного взаимодействия, рассмотрим пару, состоящую из металлической и полупроводниковой частиц (рисунок 6).

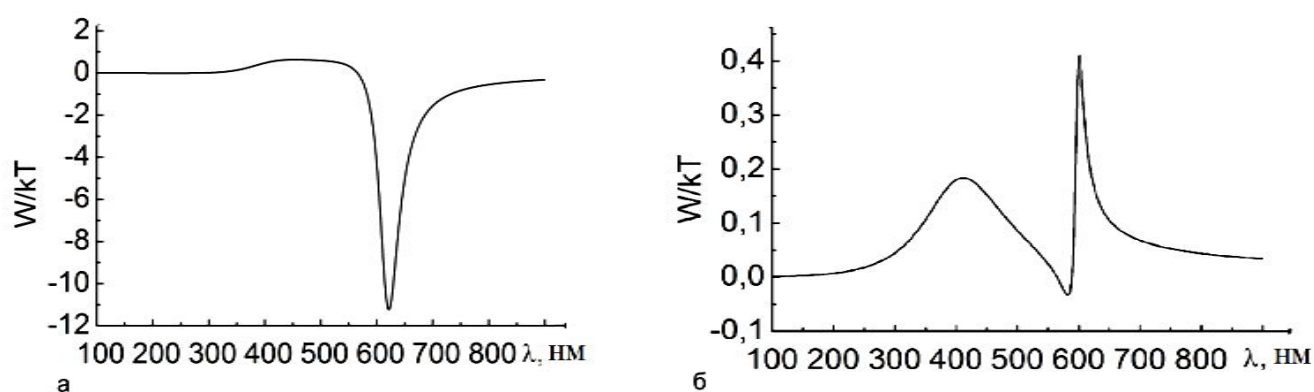


Рисунок 6. Энергии диполь-дипольного взаимодействия металлической и полупроводниковой частиц: а – угол $\alpha=0^\circ$, б – угол $\alpha=90^\circ$

Как видно из рисунка 6 взаимодействие частиц с различающимися электродипольными моментами переходов, длинами волн и ширинами

резонансных переходов разительно отличается от взаимодействия одинаковых частиц. Характер такого взаимодействия определяется разностью фаз колебаний наведенных дипольных моментов на разных частицах и подробно будет рассмотрен в главе 3. Отличие спектральных зависимостей пары одинаковых и различающихся частиц заключается в возникновении дополнительных минимумов и максимумов. Так в энергии взаимодействия металлической и полупроводниковой на длинах волн от 400 до 550 нм возникает максимум порядка 0,6 кТ, соответствующий отталкиванию частиц (рисунок 6а). В области 620 нм возникает потенциальная яма глубиной порядка 11,2 кТ, соответствующая притяжению частиц. Для $\alpha=90^\circ$ возникает дополнительный минимум, соответствующий притяжению, в области 590 нм и глубиной порядка 0,03кТ (рисунок 6б). Следует отметить, что наличие полупроводниковой частицы с более узкими, чем у металлической ширинами пика поглощения приводит как к увеличению глубины минимума в энергии взаимодействия, так и уменьшению его спектральной ширины. Кроме того, как будет показано ниже, взаимодействие наведенных на частицах внешним полем диполей приводит не только к возникновению притяжения или отталкивания между частицами, но и изменению спектральных свойств системы.

2.4.2 Мнимая часть линейной восприимчивости пары частиц

Диполь-дипольное взаимодействие приводит к изменению линейной восприимчивости системы, что ведет к трансформации спектров поглощения. Наиболее наглядно это можно продемонстрировать в рамках используемой авторами модели диполь-дипольного взаимодействия для случая одинаковых частиц. Решение системы (4) для этого случая имеет достаточно простой вид и позволяет получить перенормированную линейную восприимчивость, x и y компоненты которой будут различаться.

$$\begin{aligned}\chi_x &= \cos \alpha \cdot \omega_s r \frac{(\Omega - 2\omega_s) - i\Gamma}{(\Omega - 2\omega_s)^2 + \Gamma^2} \\ \chi_y &= \sin \alpha \cdot \omega_s r \frac{(\Omega + \omega_s) - i\Gamma}{(\Omega + \omega_s)^2 + \Gamma^2}\end{aligned}\quad (9)$$

где $\omega_{si} = |d_{12}|_i^2 / \hbar r^3$ – частотный сдвиг, обусловленный диполь-дипольным взаимодействием.

Как можно заметить, взаимодействие частиц приводит к возникновению сдвига резонанса. В случае x-компоненты линейной восприимчивости, резонанс оказывается сдвинут в низкочастотную область спектра на величину $2\omega_s$, а для y-компоненты в высокочастотную область на величину ω_s .

Таким образом, спектральные свойства пары частиц сильно зависят от направления поляризации возбуждающего света. Отметим, что результаты, получаемые в рамках диполь-дипольного приближения, качественно согласуются с экспериментальными данными по исследованию спектров поглощения пар наночастиц [71]. Похожие результаты были получены в работе [72], в которой была продемонстрирована возможность получения пар золотых дисков с контролируемым расстоянием между ними. Такие пары были получены с помощью электронно-лучевой литографии. Исследованы их оптические свойства в зависимости от расстояния между дисками и поляризацией возбуждающего излучения.

Также следует отметить ряд работ, в которых теоретически исследовалось парное межчастичное взаимодействие и оптические свойства, получаемых димеров [73-76]. Как и в экспериментальных исследованиях показана зависимость положения пика поглощения от взаимной ориентации пары частиц и поляризации внешнего поля.

В контексте данных рассуждений приведем зависимость энергии диполь-дипольного взаимодействия, отнесенную к тепловой энергии kT при комнатной температуре, и мнимой части восприимчивости металлической и полупроводниковых частиц от длины волны внешнего поля (рисунок 7), для углов $\alpha=0^\circ$ (а) и $\alpha=90^\circ$ (б).

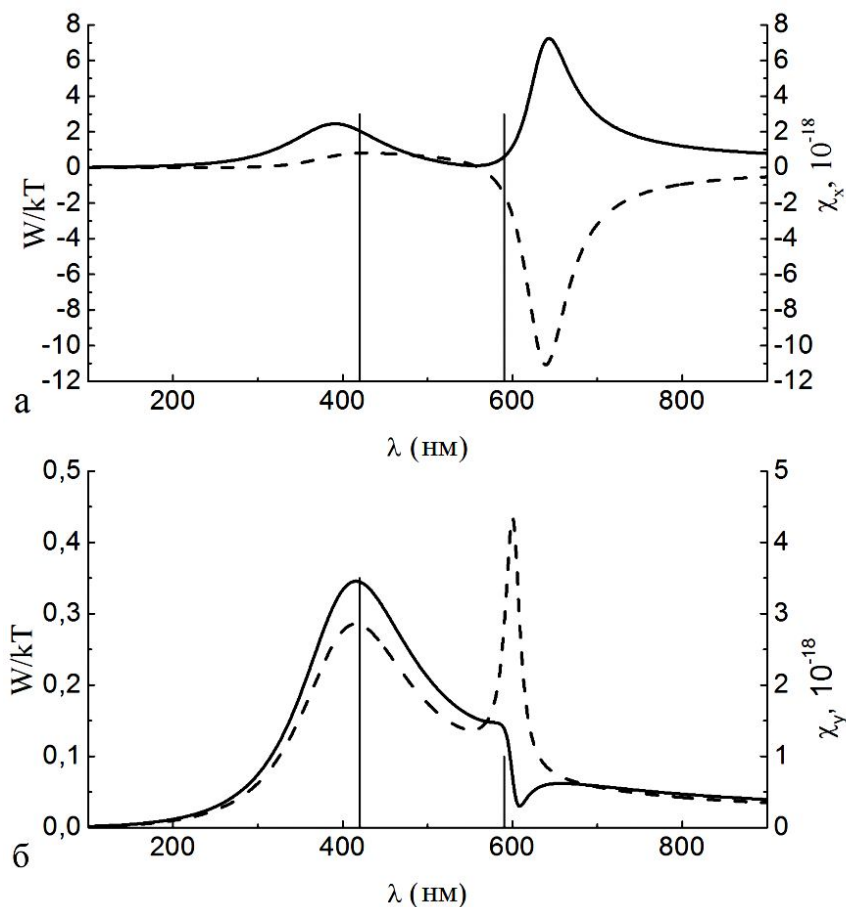


Рисунок 7. Зависимость мнимой части восприимчивости пары частиц (сплошная линия) – χ , ответственной за поглощение, и энергии диполь-дипольного взаимодействия частиц, отнесенной к энергии теплового движения, (штриховая линия) – W/kT от длины волны внешнего поля. Вертикальные линии соответствуют резонансным длинам волн невзаимодействующих частиц. Рисунок (а) – внешнее поле направлено под углом $\alpha=0^\circ$; (б) – внешнее поле направлено под углом $\alpha=90^\circ$

Как видно из рисунка 7 зависимость мнимой части восприимчивости, ответственной за поглощение, от длины волны внешнего излучения существенно отличается как от аналогичной зависимости невзаимодействующих частиц, так и для x ($\alpha=0^\circ$) и y ($\alpha=90^\circ$) компонент поля. Особенно хорошо это заметно для x компоненты. Она имеет два ярко выраженных максимума, частоты и ширины, которых существенно отличаются от аналогичных величин для невзаимодействующих частиц. Отметим, что сдвиг резонансных частот обусловлен взаимодействием между частицами и зависит от ширин Γ_1 и Γ_2 , резонансных частот невзаимодействующих частиц и от квадратов модулей

электродипольных моментов перехода $|d_{12}|^2_1$ и $|d_{12}|^2_2$. В случае у компоненты смещение резонансных частот не очень велико. Однако характерная особенность в виде провала в области 600 нм мнимой части восприимчивости для у компоненты поля (рисунок 7б), имеющая вид резонанса Фано, отражает интерференционную природу взаимодействия пары частиц с различными резонансными частотами и ширинами перехода [77,78]. Спектральная зависимость энергии взаимодействия между частицами при $\alpha=0^\circ$ имеет вид потенциальной ямы с глубиной, значительно превышающей энергию теплового движения. Аналогичная зависимость при $\alpha=90^\circ$ так же имеет минимум (рисунок 7б), но соответствующая ему энергия остается положительной.

Таким образом, взаимодействие частиц с различающимися электродипольными моментами переходов, резонансными длинами волн и ширинами переходов ведет к возникновению дополнительных минимумов и максимумов в энергии диполь-дипольного взаимодействия, и особенностей в оптических свойствах, не характерных для пары одинаковых частиц. Последнее связано с интерференционным характером взаимодействия и проявляется в виде резонанса Фано. Кроме того, взаимодействие частиц приводит к изменению их спектральных характеристик, которые различаются для разных поляризаций возбуждающего поля.

2.5 Выводы к Главе 2

В диполь-дипольном приближении представлена модель расчета спектральных зависимостей энергии взаимодействия наведенных на частицах дипольных моментов в поле резонансного лазерного излучения. В отличие от работы [65] рассматривалось взаимодействие частиц с различающимися электродипольными моментами переходов, резонансных длин волн и ширин переходов. На основе экспериментальных данных приведены оценки оптических параметров металлических и полупроводниковых наночастиц, представляющих собой коллоидные растворы.

Следует отметить, что проводимое здесь рассмотрение особенностей взаимодействия частиц в поле в рамках диполь-дипольного взаимодействия носит оценочный характер, и необходимо для анализа возможности получения потенциальных ям в энергии взаимодействия превышающих энергию теплового движения. Кроме того, было показано, что диполь-дипольное взаимодействие является широко распространенным инструментом для решения подобного рода задач и очень хорошо качественно описывает экспериментально полученные результаты.

Приведены расчетные значения энергий взаимодействий пары частиц в зависимости от длины волны внешнего поля и его ориентации относительно частиц. Очевидно, что в том случае если высота потенциального барьера, препятствующего агрегации частиц, оказывается меньше глубины потенциальной ямы, возможно образование устойчивой пары частиц, за счет сил Ван-дер-Ваальса и, возможно, кулоновских сил, возникающих в результате обмена электронами между полупроводниковой квантовой точкой и металлической наночастицей [79]. Приведенные оценочные расчеты показывают возможность формирования пар из наночастиц.

Показано, что при взаимодействии металлической и полупроводниковой частиц не только увеличивается энергия диполь-дипольного взаимодействия, но и появляются интересные особенности, заключающиеся в возникновении

дополнительных минимумов и максимумов. Последнее связано с возникновением разности фаз колебаний наведенных дипольных моментов и подробно будет рассмотрено в следующей главе. Кроме того, в спектрах поглощения пары частиц с различающимися параметрами обнаружено проявление резонанса Фано.

Также следует отметить, что взаимодействие пары полупроводниковых частиц во внешнем квазирезонансном поле было рассмотрено в работе соавторов [68]. В этом случае спектральная ширина минимумов и максимумов в энергии взаимодействия становится сопоставимой с шириной пика поглощения изолированных частиц (порядка 10 нм), при этом величина энергии взаимодействия может достигать сотен единиц kT . При этом глубина потенциальной ямы соизмерима с энергией химической связи. Это дает основание надеяться на то, предлагаемый метод формирования структур может быть реализован на практике, несмотря на оценочный характер проведенных расчетов.

Глава 3 Фазовые соотношения и формирование комплексных структур

В предыдущей главе в диполь-дипольном приближении было изучено взаимодействие металлических и полупроводниковых наночастиц (квантовых точек), с отличающимися электродипольными моментами переходов, резонансных длин волн и ширин переходов. В отличие от пары металлических частиц [65], предсказано возникновение дополнительных спектральных минимумов в энергии взаимодействия, появление которых может быть связано с фазовыми соотношениями колебаний наведенных дипольных моментов отдельных частиц.

Данная глава посвящена исследованию влияния разности фаз колебаний наведенных внешним полем дипольных моментов пары частиц на энергию их взаимодействия во внешнем световом поле. Кроме того, рассмотрена возможность формирования структур, состоящих из трех и более частиц. На примере структуры состоящей из комбинации 3 частиц показано, что не все возможные конфигурации структур могут быть реализованы на практике. Введен параметр угловой селективности, показывающий возможность реализации той или иной структуры.

3.1 Фазовые соотношения

Для выявления особенностей взаимодействия частиц с различающимися электродипольными моментами переходов, резонансными длинами волн и ширинами переходов рассмотрим фазовые соотношения. Для этого используя (5), получим выражение для фаз колебаний дипольных моментов:

$$\begin{aligned}
 \phi_{1x} &= \arctg \frac{\Gamma_2(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - 4\omega_{s1}\omega_{s2}) - (\Omega_2 + 2\omega_{s2})(\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)}{(\Omega_2 + 2\omega_{s2})(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - 4\omega_{s1}\omega_{s2}) + \Gamma_2(\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)} \\
 \phi_{2x} &= \arctg \frac{\Gamma_1(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - 4\omega_{s1}\omega_{s2}) - (\Omega_1 + 2\omega_{s1})(\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)}{(\Omega_1 + 2\omega_{s1})(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - 4\omega_{s1}\omega_{s2}) + \Gamma_1(\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)} \\
 \phi_{1y} &= \arctg \frac{\Gamma_2(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - \omega_{s1}\omega_{s2}) - (\Omega_2 - \omega_{s2})(\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)}{(\Omega_2 - \omega_{s2})(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - \omega_{s1}\omega_{s2}) + \Gamma_2(\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)} \\
 \phi_{2y} &= \arctg \frac{\Gamma_1(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - \omega_{s1}\omega_{s2}) - (\Omega_1 - \omega_{s1})(\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)}{(\Omega_1 - \omega_{s1})(\Omega_1\Omega_2 - \Gamma_1\Gamma_2 - \omega_{s1}\omega_{s2}) + \Gamma_1(\Omega_1\Gamma_2 + \Omega_2\Gamma_1)}
 \end{aligned} \tag{10}$$

Полученное выражение для фаз колебаний наведенных дипольных моментов позволяет проанализировать характер взаимодействия частиц во поле. Рассмотрим к чему может привести различие в фазах колебаний при взаимодействии пары частиц (рисунок 8).

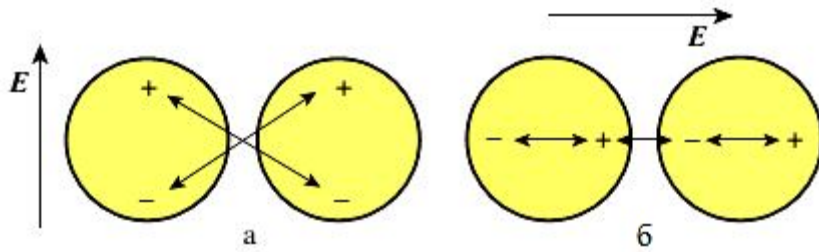


Рисунок 8. Электрическое взаимодействие наведенных диполей при ортогональном (а) и коллинеарном (б) направлении поля к парам частиц

Для пары одинаковых частиц согласно выражению (10) разность фаз колебаний для всех длин волн будет одинакова и равна нулю. Тогда, если поляризация внешнего поля направлена параллельно линии, соединяющей центры частиц (рисунок 8б), т.е. угол $\alpha=0^\circ$ в выражении (6), первое слагаемое становится

равным нулю, а второе отрицательно. Это означает, что в энергии взаимодействия образовывается потенциальная яма и, как следствие, возникает притяжение между частицами. Если же поляризация перпендикулярна линии, соединяющей частицы, т.е. угол $\alpha=90^\circ$, второе слагаемое в выражении (6) становится равным нулю, а первое положительно, тогда в энергии взаимодействия образуется максимум, и частицы отталкиваются (рисунок 8а). Эти рассуждения справедливы только в том случае если косинус разности фаз для всех длин волн внешнего поля остается положительным. Для пары одинаковых частиц [65] разность фаз колебаний дипольных моментов для всех длин волн равна нулю. В случае же если электродипольные моменты перехода, ширины линий или резонансные частоты у частиц различаются, фазы колебаний наведенных дипольных моментов в соответствии с (10) также будут отличаться. Поэтому может возникнуть ситуация когда разность фаз будет отлична от нуля и к тому же больше $\pi/2$, что приводит к возникновению дополнительных минимумов или максимумов в энергии взаимодействия (см. раздел 2.4.1).

Для понимания того к чему ведет возникновение разности фаз, рассмотрим два случая. В первом случае возьмем две одинаковых металлических частицы, во втором металлическую и полупроводниковую с параметрами указанными в разделе 4.3. Схема расчетов соответствует взаимному расположению частиц и плоскости поляризации поля, изображенному на рисунке 9а. На рисунках 9б, 9в приведены численные значения энергии диполь-дипольного взаимодействия пар частиц, отнесенной к энергии теплового движения, в зависимости от угла α и частоты внешнего поля. На рисунке 9б приведены расчеты энергии взаимодействия для угла $\alpha=0^\circ$, 9в – $\alpha=90^\circ$. Сплошная линия соответствует энергии взаимодействия двух металлических частиц, штриховая – металлической и полупроводниковой.

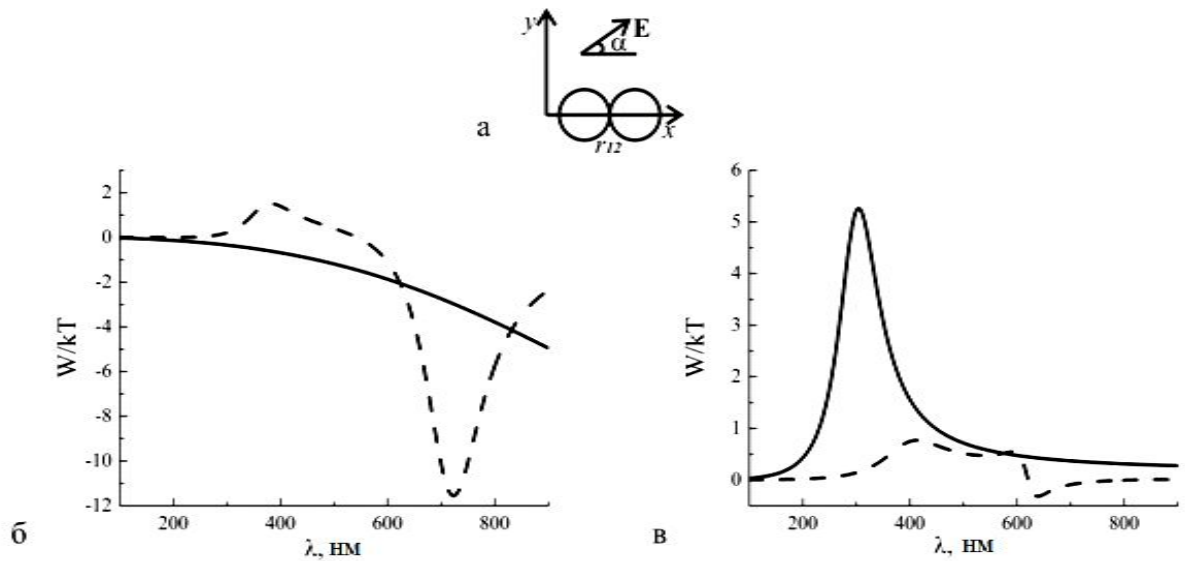


Рисунок 9. Схема расчетов (а) и спектральная зависимость и энергии диполь-дипольного взаимодействия двух металлических (сплошная линия), а также металлической и полупроводниковой (пунктирная линия) при угле $\alpha=0^\circ$ (б), и $\alpha=90^\circ$ (в)

Из рисунков 9б,в видно, что в случае взаимодействия частиц с отличающимися резонансными частотами, ширинами линий и электродипольными моментами перехода, возникают дополнительные минимумы и максимумы в энергии взаимодействия, связанные с отличием разности фаз колебаний дипольных моментов от нуля в соответствии с выражением (10). Для угла $\alpha=0^\circ$ в случае металлической и полупроводниковой частицы возникновение максимума связано со сдвигом фаз колебаний наведенных дипольных моментов, когда в области длин волн от 300 до 400 нм косинус разности фаз имеет отрицательный знак. Таким образом, второе слагаемое в выражении (6) становится положительным и возникает отталкивание между частицами. Для угла $\alpha=90^\circ$ в случае взаимодействия металлической и полупроводниковой частиц возникает минимум в области 630 нм, означающий притяжение частиц, нехарактерный для подобной взаимной ориентации пары металлических частиц и плоскости поляризации внешнего поля.

Как следует из приведенных выше выражений, взаимодействие частиц приводит к смещению их резонансных частот и также может влиять и на разность фаз колебаний наведенных дипольных моментов. Для примера проследим за

фазами колебаний наведенных дипольных моментов у пары полупроводниковых частиц с различающимися радиусами без учета и с учетом их взаимодействия. Известно, что резонансная длина волны [51] и электродипольный момент перехода полупроводниковых частиц зависит от их радиуса. На рисунке 10 показаны рассчитанные фазы колебаний для х-компоненты поляризации полупроводниковых частиц радиуса 2,9 (сплошная линия) и 5,4 (штриховая линия) нм, их резонансные длины волн равны 508 и 768 нм, соответственно.

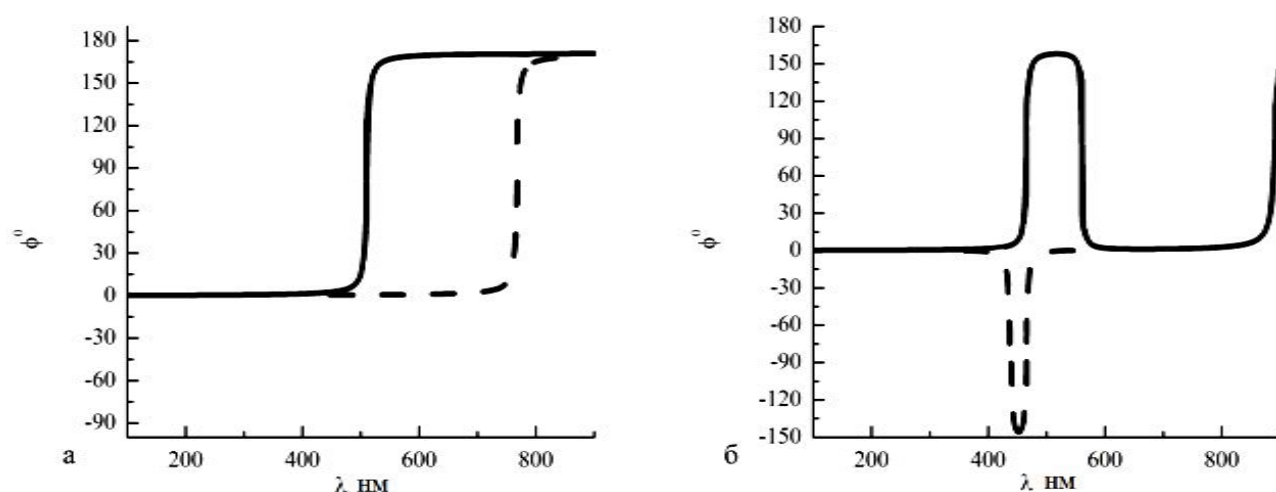


Рисунок 10. Фазы колебаний дипольных моментов для х-компоненты в случае пары невзаимодействующих (а) и взаимодействующих (б) полупроводниковых частиц

Рисунок 10а демонстрирует известное поведение фаз колебаний наведенных дипольных моментов изолированных частиц и приводится здесь для демонстрации влияния взаимодействия. При учете взаимодействия частиц с различающимися резонансными частотами и электродипольными моментами переходов (рисунок 10б), особенности фаз колебаний в области длин волн от 440 до 580 нм приводят к возникновению дополнительного максимума в энергии взаимодействия. Это происходит потому, что разность фаз достигает величины π , и наведенные дипольные моменты начинают колебаться в противофазе, согласно рисунку 6а это приводит к отталкиванию частиц.

Аналогичная ситуация возникает и для фаз колебаний наведенных дипольных моментов у-компоненты (рисунок 11), когда разность фаз достигает π

в области длин волн около 810 нм, что приводит к возникновению потенциальной ямы.

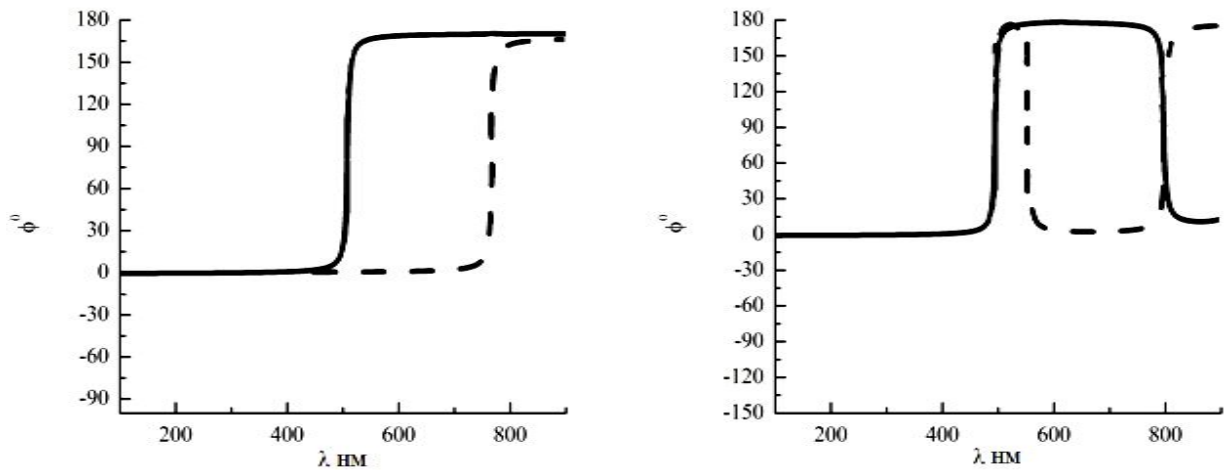


Рисунок 11. Фазы колебаний дипольных моментов для у-компоненты в случае пары невзаимодействующих (а) и взаимодействующих (б) полупроводниковых частиц

Различие в резонансных частотах частиц приводит к возникновению сил отталкивания для х-компоненты наведенных дипольных моментов и сил притяжения для у-компоненты, что не характерно для стационарного взаимодействия дипольных моментов и частиц с совпадающими резонансами.

Рассмотрим влияние различия резонансных длин волн и электродипольных моментов перехода полупроводниковых частиц на глубину возникающей потенциальной ямы и разности фаз колебаний наведенных дипольных моментов для у-компоненты энергии и фаз. Как известно эти величины связаны с размерами квантовой точки. Зависимость резонансной длины волны от радиуса может быть аппроксимирована на основании экспериментальных данных [51], а зависимость величины квадрата модуля электродипольного момента перехода от резонансной длины волны может быть описана следующим выражением:

$$|d_{12}|^2 = \frac{3\hbar\sigma c\lambda_0}{4\pi \cdot \Delta\lambda} \quad (11)$$

где $\sigma=2,7 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ – сечение поглощения [69].

На рисунке 12 показана зависимость глубины потенциальной ямы от разности длин волн для у-компоненты поля, возникающей из-за разности фаз колебаний наведенных дипольных моментов. У первой частицы резонансная длина волны остается фиксированной, у второй частицы изменяется.

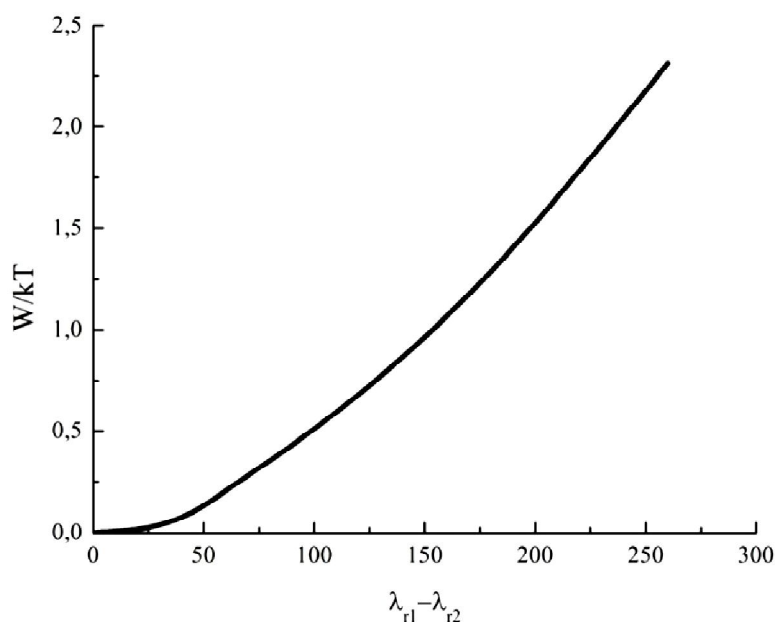


Рисунок 12. Зависимость глубины потенциальной ямы от разности резонансных длин волн частиц

Как следует из рисунка 12 с ростом разности резонансных длин волн, а также электродипольных моментов переходов, происходит увеличение глубины потенциальной ямы. Для интерпретации полученных данных приведем зависимость разности фаз от разности резонансных длин волн (рисунок 13).

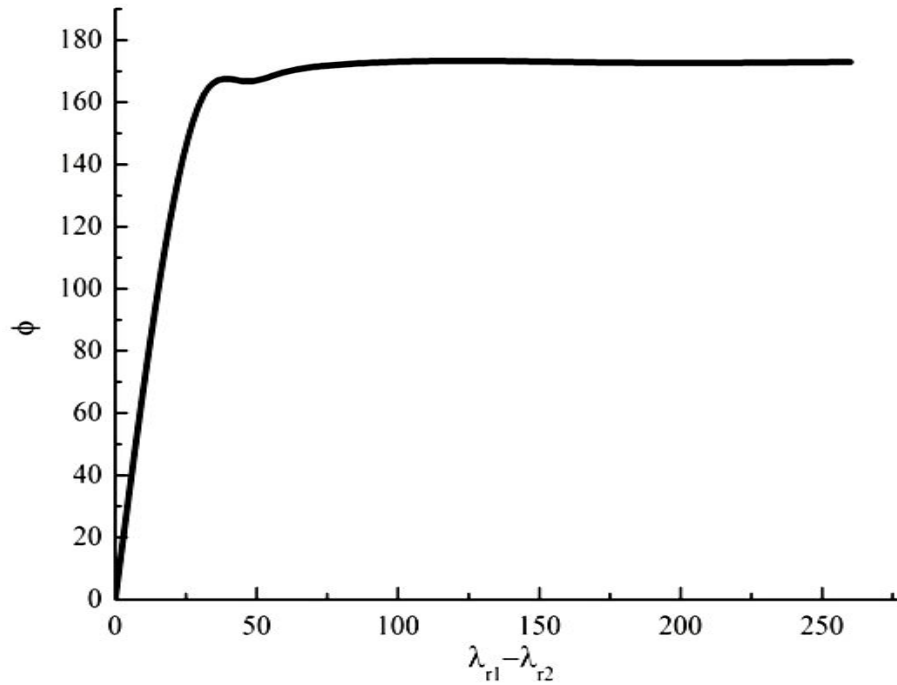


Рисунок 13. Зависимость разности фаз колебаний дипольных моментов от разности резонансных длин волн частиц

Согласно рисунку 13 и выражению (6) отличие резонансных длин волн ширины линий и электродипольных моментов переходов приводит, во-первых, к изменению знака косинуса разности фаз и возникновению притяжения между частицами, для у-компоненты, во-вторых, к увеличению этого слагаемого энергии за счет приближения косинуса разности фаз к единице. Отметим, что разность фаз меняется от нуля до значений близких к π при значениях $\lambda_{r1} - \lambda_{r2}$ примерно на порядок превышающих ширину резонансной линии $\Delta\lambda$.

Таким образом, взаимодействие неидентичных наночастиц приводит не только к смещению резонансов изолированных частиц, но и к спектральным особенностям разности фаз колебаний их наведенных дипольных моментов. Последнее является причиной возникновения дополнительных минимумов и максимумов в энергии взаимодействия. Возникновение потенциальной ямы при значении угла $\alpha=90^\circ$ обусловлено сдвигом фаз колебаний наведенных дипольных моментов частиц на величину близкую к π . Увеличение разности между резонансными длинами волн частиц приводит к увеличению глубины возникающей потенциальной ямы в спектральной зависимости энергии

взаимодействия. При этом разность фаз колебаний, в зависимости от разности резонансных длин волн частиц, быстро увеличивается от нуля до величины близкой к π и в дальнейшем слабо меняется.

Более сложный характер взаимодействия будет наблюдаться в случае трех и более частиц, в этом случае также большую роль будет играть разность фаз колебаний наведенных дипольных моментов. Однако, такое взаимодействие представляет большой интерес поскольку может стать основой для поэтапного процесса формирования структур, в котором к уже образовавшейся паре частиц, под заранее заданным углом присоединяется третья. Возможность получения различных комбинаций частиц и геометрий, получаемых структур, рассмотрена в следующем разделе.

3.2 Формирование структур, состоящих из трех частиц

Как уже говорилось ранее, разработка метода формирования наноструктур, состоящих из небольшого (не более десяти) числа частиц, представляет большой научный и практический интерес. Ранее была показана принципиальная возможность формирования в квазирезонансном лазерном поле пар из различных комбинаций металлических и полупроводниковых частиц, что может стать основой для поэтапного формирования более сложных структур.

Для проверки возможности реализации поэтапного метода формирования сложных структур, были построены спектральные зависимости энергий, в рамках приведенной в главе 2 модели для структуры из комбинации трех частиц, две из которых металлические и одна полупроводниковая, и двух полупроводниковых и одной металлической частицы, а также трех полупроводниковых. При этом предполагается, что частицы 1 и 2 представляют единое целое, их ориентация в пространстве может осуществляться дополнительным световым полем. В этом случае не представляется возможным получение выражений для наведенных дипольных моментов и энергии диполь-дипольного взаимодействия по аналогии со схожими выражениями для пары частиц (5,6). Поэтому решение задачи о

нахождении спектральной и угловой зависимости энергии взаимодействия трех частиц осуществлялось на основе численного решения системы (4) с учетом всех наведенных дипольных моментов и последующей подстановке этого решения в уравнение (3).

Таким образом, задача состоит в численном расчете энергии взаимодействия между третьей частицей и частицами 1 и 2 в зависимости от длины волны и поляризации внешнего поля, что позволило бы определить значения этих параметров для формирования потенциальной ямы с максимальной глубиной. Это в свою очередь означает, что возможна агрегация частиц с образованием устойчивых структур нанометрового масштаба, в которых положение частиц заранее задается. В расчетах пользовались параметрами частиц, приведенными в Главе 2, расстояние между парой частиц выбиралось равным $r_{12} = R_1 + R_2$, расстояние между второй и третьей частицами $r_{23} = 13$ нм, угол между прямыми r_{12} и r_{23} θ может быть выбран произвольно.

3.2.1 Две металлические и одна полупроводниковая частицы

Численное моделирование спектральной зависимости энергии диполь-дипольного взаимодействия для случая трех металлических частиц для различных конфигураций было проведено в работе [65]. Было показано формирование достаточно широких потенциальных ям (порядка 100 нм), глубины потенциальных ям при этом могут превышать энергию теплового движения. Ранее на примере взаимодействия металлической и полупроводниковой частиц было показано, что наличие частицы с узким резонансом позволяет, как увеличить глубину потенциальной ямы, так и уменьшить ее спектральную ширину, что напрямую влияет на возможность селективного создания определенных структур. Интересно проследить как наличие частиц с узкими резонансами при формировании структуры, состоящей из трех частиц, будет влиять на глубины потенциальных ям и их спектральную ширину. Ниже будут

приведены расчеты зависимости энергии диполь-дипольного взаимодействия при различных комбинациях частиц от частоты внешнего поля и его ориентации.

На рисунке 14 представлена спектральная зависимость энергии диполь-дипольного взаимодействия для комбинации двух металлических и одной полупроводниковой частиц (полупроводниковая частица заштрихована) при заданном угле $\theta=120^\circ$.

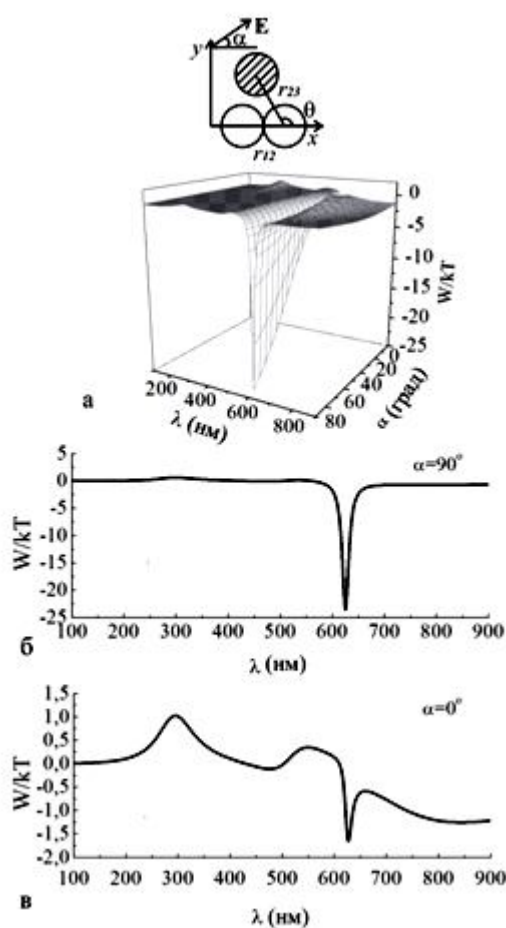


Рисунок 14. Зависимость энергии диполь-дипольного взаимодействия комбинации двух металлических и полупроводниковой частиц от длины волны и угла, под которым направлено внешнее поле. Рисунок (а) – общий вид; (б) – проекция энергии при угле внешнего поля $\alpha=90^\circ$; (в) – проекция энергии при угле внешнего поля $\alpha=0^\circ$

Из рисунков 14б и 14в видно, что существуют две потенциальные ямы, для углов $\alpha=90^\circ$ и $\alpha=0^\circ$, с глубиной 23.5 и 0.9 ед. kT , соответственно. Последнее означает, что при выбранных параметрах системы получение стабильного положения при поляризации внешнего поля $\alpha=90^\circ$ и комнатной температуре

возможно. При угле поляризации внешнего поля $\alpha=0^\circ$ энергия взаимодействия имеет два минимума на длинах волн 476 и 626 нм (рисунок 14в). При этом в области первого минимума (476 нм) глубина потенциальной ямы достигает $0.1 kT$, что явно недостаточно для образования устойчивой структуры. Глубина второй потенциальной ямы (626 нм) несколько больше и достигает $1 kT$.

В отличие от случая взаимодействия трех металлических частиц, глубина потенциальной ямы может на порядок превышать энергию теплового движения, кроме того для угла $\alpha=90^\circ$ возникает дополнительная яма, отсутствующая для случая одинаковых металлических частиц. По аналогии со случаем взаимодействия пары частиц с различающимися параметрами, это связано с возникновением разности фаз колебаний наведенных дипольных моментов. Очевидно, что наличие частиц с узкими ширинами переходов позволяет значительно увеличить глубину потенциальной ямы и уменьшить ее спектральную ширину.

3.2.2 Две полупроводниковые и одна металлическая частицы

Несколько иной характер аналогичных зависимостей для двух полупроводниковых частиц (заштрихованы) и одной металлической представлен на рисунке 15.

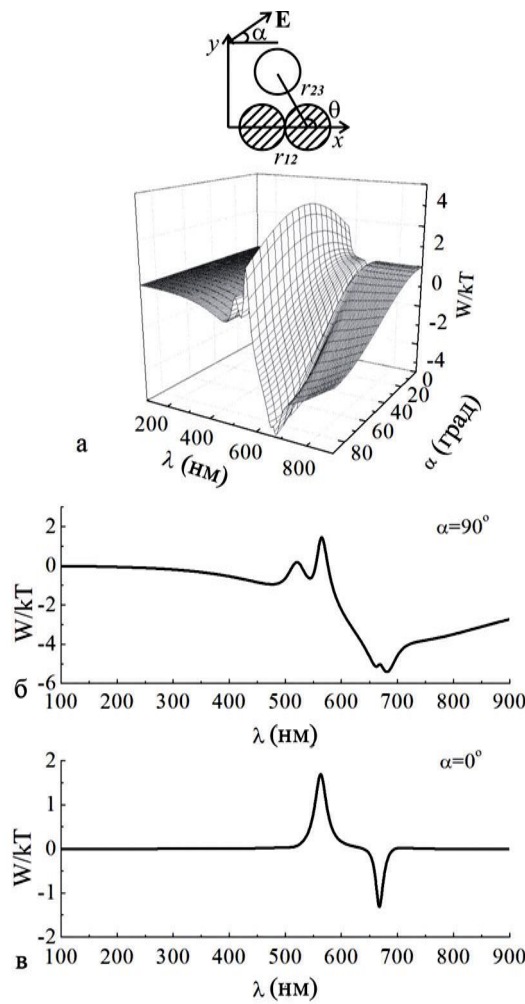


Рисунок 15. Зависимость энергии диполь-дипольного взаимодействия комбинации двух полупроводниковых и металлической частиц от частоты и угла, под которым направлено внешнее поле. Рисунок (а) – общий вид; (б) – проекция энергии при угле внешнего поля $\alpha=90^\circ$; (в) – проекция энергии при угле внешнего поля $\alpha=0^\circ$

Здесь, так же как и в предыдущем случае, в области близкой к 670 нм имеется потенциальная яма как для угла $\alpha=90^\circ$ (рисунок 15б) так и для $\alpha=0^\circ$ (рисунок 15в). Необходимо отметить, что глубины потенциальных ям в обоих случаях достаточны для образования устойчивых структур. Кроме того, для длины волны внешнего поля около 479 нм существует еще одна потенциальная яма (рисунок 15б) с глубиной 0.95. Очевидно, что такая конфигурация является не очень хорошо реализуемой в отличие от подобной конфигурации для двух металлических и одной полупроводниковой, что связано с фазовыми соотношениями колебаний индуцированных дипольных моментов.

Расчеты для различных конфигураций наночастиц в наноструктуры (для различных значений угла θ) показывают, что не все из них хорошо контролируются выбором длины волны, лазерной интенсивностью и поляризацией. Например, в случае 2х металлических и одной полупроводниковой наночастиц и угле $\alpha=0^\circ$, изменение величины θ от 120° до меньших значений приводит к уменьшению глубины потенциальной ямы, а ее спектральное положение смещается всего на несколько нанометров, что значительно меньше спектральной ширины потенциальной ямы. Это означает, что селективное формирование структуры с углом $\theta=120^\circ$ возможно при подборе интенсивности внешнего лазерного поля, в то время как формирование других конфигураций нельзя контролировать. Для угла $\alpha=90^\circ$ конфигурация с углом $\theta=120^\circ$ снова является хорошо контролируемой. Для 2х полупроводниковых и одной металлической наночастиц наиболее контролируемой является конфигурация при $\theta=0^\circ$ и $\alpha=0^\circ$ с глубиной потенциальной ямы больше чем $20kT$ и требуемой длиной волны в 678нм. Для угла $\alpha=90^\circ$ конфигурация с $\theta=120^\circ$ требует длины волны лазерного излучения в 680нм, в то время как $\theta=90^\circ$ требует выбрать длину волны равную 600нм. Суммирование результатов расчетов по различным конфигурациям и комбинациям частиц позволит определить, насколько наличие частиц с узкими резонансами улучшает реализацию процесса их самосборки в структуры с задаваемой геометрией.

3.2.3 Три полупроводниковые частицы

Для сравнения, рассмотрим результаты для гомогенной структуры, содержащей три полупроводниковые наночастицы. На рисунке 16 представлен общий вид зависимости энергии взаимодействия от длины волны и угла α для $\theta=120^\circ$.

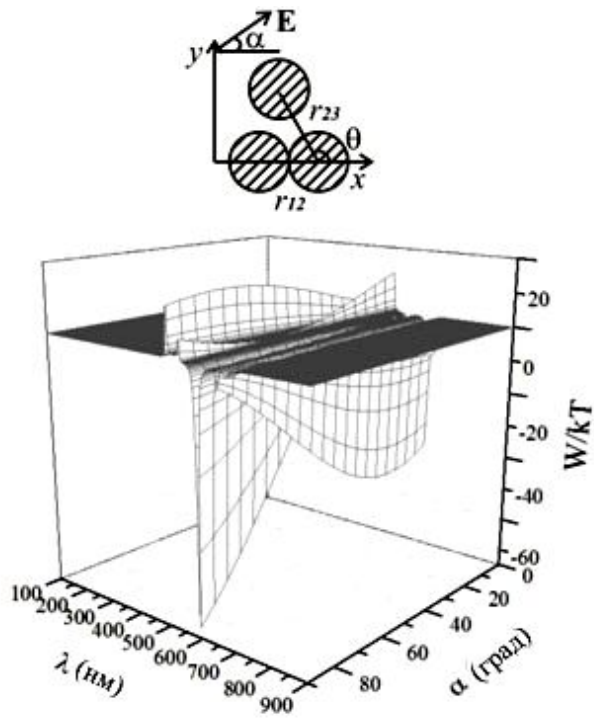


Рисунок 16. 3D зависимость энергии взаимодействия полупроводниковой наночастицы присоединенной к паре агрегированных полупроводниковых наночастиц в зависимости от длины волны лазерного излучения и угла α

Собственные резонансные длины волн первых двух агрегированных частиц одинаковы и равны 590 нм, собственная длина волны присоединяемой наночастицы равна 510 нм, что соответствует радиусу равному 3 нм. Ширины линий изолированных частиц и интенсивность лазерного поля такие же, как и в предыдущих расчетах. Как видно из рисунка 16, существует две потенциальные ямы для углов $\alpha=90^\circ$ и $\alpha=20^\circ$ с глубиной 63 kT и 43 kT при длинах волн 595 нм и 655 нм, соответственно. На рисунке 17 представлены сечения 3D зависимости для $\alpha=0^\circ$ и $\alpha=90^\circ$ при различных углах θ .

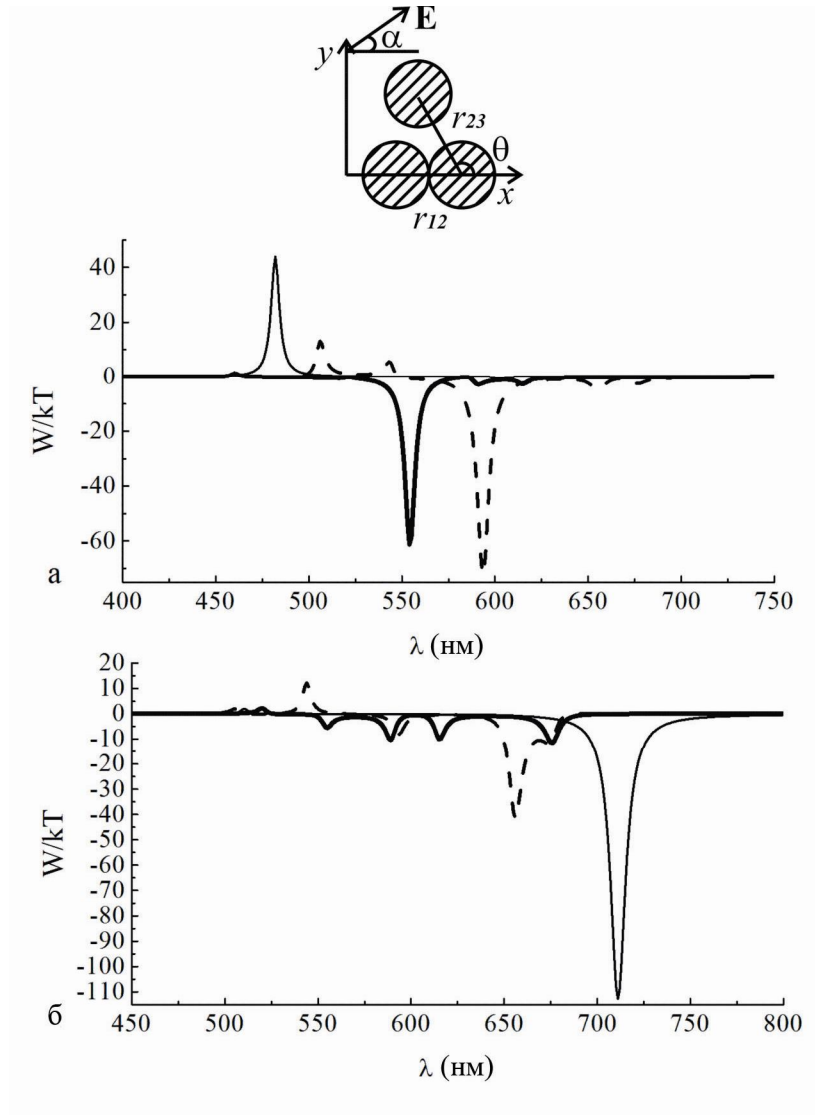


Рисунок 17. Зависимость энергии диполь-дипольного полупроводниковой частицы с двумя агрегированными полупроводниковыми частицами от длины лазерного излучения для различных конфигураций наноструктур: $\theta=120^\circ$ (штриховая), 90° (толстая сплошная), 0° (тонкая сплошная). а) $\alpha=90^\circ$ б) $\alpha=0^\circ$

Для угла $\alpha=90^\circ$ формирование конфигураций с $\theta=120^\circ$ (при длине волны 593 нм) или $\theta=90^\circ$ (при 554 нм) возможно, для $\theta=0^\circ$ и $\theta=45^\circ$ потенциальная яма отсутствует. При угле поляризации лазерного поля $\alpha=0^\circ$ селективное формирование конфигураций при $\theta=120^\circ$, $\theta=90^\circ$, $\theta=45^\circ$, $\theta=0^\circ$ становится возможным, спектральные положения ям 655, 615, 685 и 710 нм, соответственно.

Таким образом, не все конфигурации структур могут быть получены при использовании различных комбинаций частиц. Наличие частиц с широкими пиками поглощения приводит к уменьшению глубин потенциальных ям и их

уширению. Последнее в свою очередь ухудшает возможность селективного воздействия внешним полем. Для более подробного анализа возможности формирования той или иной структуры был введен параметр угловой селективности.

3.3 Параметр угловой селективности

Возможность селективного формирования структур с заранее заданной конфигурацией (θ) может быть количественно описана параметром угловой селективности. Данный параметр определяется как угловая ширина $\Delta\theta$ потенциальной ямы на уровне $1\ kT$ больше минимального значения глубины потенциальной ямы. Измерения на уровне $1\ kT$ от минимума потенциальной позволяет определить насколько устойчивой является та или иная конфигурация в условии термодинамического равновесия с окружающей средой.

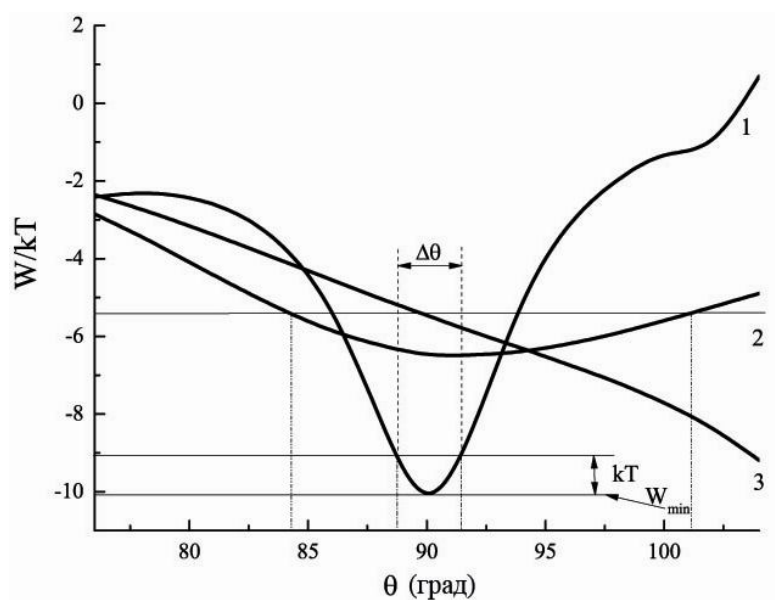


Рисунок 18. Зависимость потенциальной энергии взаимодействия от угла θ для $\alpha=90^\circ$. 1) три полупроводниковых частицы, 2) две полупроводниковых и одна металлическая частицы, 3) две металлических и одна полупроводниковая частицы

Как видно из рисунка 18 для $\theta=90^\circ$ $\Delta\theta=2,7^\circ$ для трех полупроводниковых частиц ($\alpha=90^\circ$), для двух полупроводниковых и 1 металлической частиц $\Delta\theta=16,9^\circ$.

В случае 2 металлических и 1 полупроводниковой частиц минимум при $\alpha=90^\circ$ отсутствует. Наилучшая селективность ($\Delta\theta$ менее 1°) ожидается для 3 полупроводниковых частиц для $\alpha=90^\circ$ и $\alpha=0^\circ$. Угловая селективность и соответствующая глубина потенциальной ямы $|W_{\min}|$ (в единицах kT) для 2 металлических и 1 полупроводниковой (mms), 2 полупроводниковых и 1 металлической (ssm) и 3 полупроводниковых частиц(sss) представлены в таблице 1, при интенсивности лазерного излучения 10^6 Вт/см^2 .

Таблица 1. Угловая ширина $\Delta\theta$ и глубина потенциальной ямы для различных наборов частиц, конфигураций структур и поляризаций внешнего поля α

θ_0	α	mms		ssm		sss	
		0°	90°	0°	90°	0°	90°
0°	$\Delta\theta$	7.4°	-	12.5°	-	4.7°	-
	$ W_{\min} $	4.1	-	20.8	-	109	-
90°	$\Delta\theta$	-	-	-	16.7°	2.7°	1.0°
	$ W_{\min} $	0.59	5.5	1.4	6.5	10.04	61.2
120°	$\Delta\theta$	3.4°	-	-	2.1°	0.19°	0.22°
	$ W_{\min} $	1.6	23.4	1.3	5.4	41.6	71.8

Как можно заметить из таблицы, для угла $\alpha=90^\circ$ стабильной конфигурации с углом $\theta=0^\circ$ не существует для любого набора частиц, поскольку потенциальная яма отсутствует для всех возможных длинах волн внешнего излучения. Для mms набора частиц, для $\alpha=90^\circ$ и $\alpha=90^\circ$, а также ssm набора и $\alpha=90^\circ$ конфигурация $\theta=0^\circ$ обладает потенциальными ямами, однако такие конфигурации не стабильны, точно так же как и mms90 и ssm0 при $\theta=120^\circ$. Также следует отметить, что наличие частиц с узкими резонансами, такие как полупроводниковые, значительно расширить количество возможных конфигураций.

Введенный нами параметр спектральной селективности $\Delta\theta$, зависит как от характеристик выстраиваемой структуры и характеристик частиц, из которых она формируется, так и от интенсивности внешнего лазерного излучения, поэтому этот параметр может быть уменьшен при увеличении последней. Очевидно, что

сравнивать эти параметры для различных конфигураций возможно только при одной и той же интенсивности. Несмотря на некоторую условность этого параметра, введение его является целесообразным, поскольку он хорошо коррелирует со спектральной шириной потенциальной кривой взаимодействия частиц в выбранной конфигурации, что имеет существенное значение при оценке возможности создания той или иной структуры.

Проведенные выше оценки для различных комбинаций и геометрий структуры, состоящей из трех частиц, показывают принципиальную возможность получения, если не всех из них, то, по крайней мере, большинство. Таким образом, можно реализовать переход от сформированных пар к тройкам частиц и тем самым осуществить поэтапное создание сложных структур. В связи с этим интерес представляет возможность создания более сложных структур на базе уже готовых структур, состоящих из трех частиц.

3.4 Формирование структур из 4-х и более частиц

Естественный интерес вызывает возможность формирования структур с заранее задаваемой геометрией, состоящих из 3-х и более частиц с узкими резонансами. Для получения спектральной зависимости энергии диполь-дипольного взаимодействия сложных структур необходимо получить решение системы уравнений (4) с учетом всех наведенных внешним полем диполей. Как уже говорилось ранее, решение данной системы для трех частиц не имеет простого доступного для качественного анализа вида и выполняется численными методами. Это справедливо и для расчетов более сложных структур. Численное решение системы (4) для трех, четырех и пяти частиц позволяет определить значения наведенных дипольных моментов, а подстановка их в уравнение (3) – получить значения энергии диполь-дипольного взаимодействия. Вид потенциальной поверхности энергии взаимодействия в зависимости от угла α и длины волны внешнего поля для 3-х конфигураций 3-х, 4-х и 5-ти частиц, изображенных на рисунке 19.

Процесс формирования агрегатов из большого числа частиц в данной работе рассматривается как поэтапный. Сначала подбором частоты и поляризации внешнего светового поля формируется пара частиц, затем уже к готовой паре добавляется третья частица подбором необходимых частоты и поляризации внешнего поля. Аналогичным образом рассчитывается потенциальная поверхность энергии взаимодействия для заранее заданной конфигурации из 4-х и более частиц.

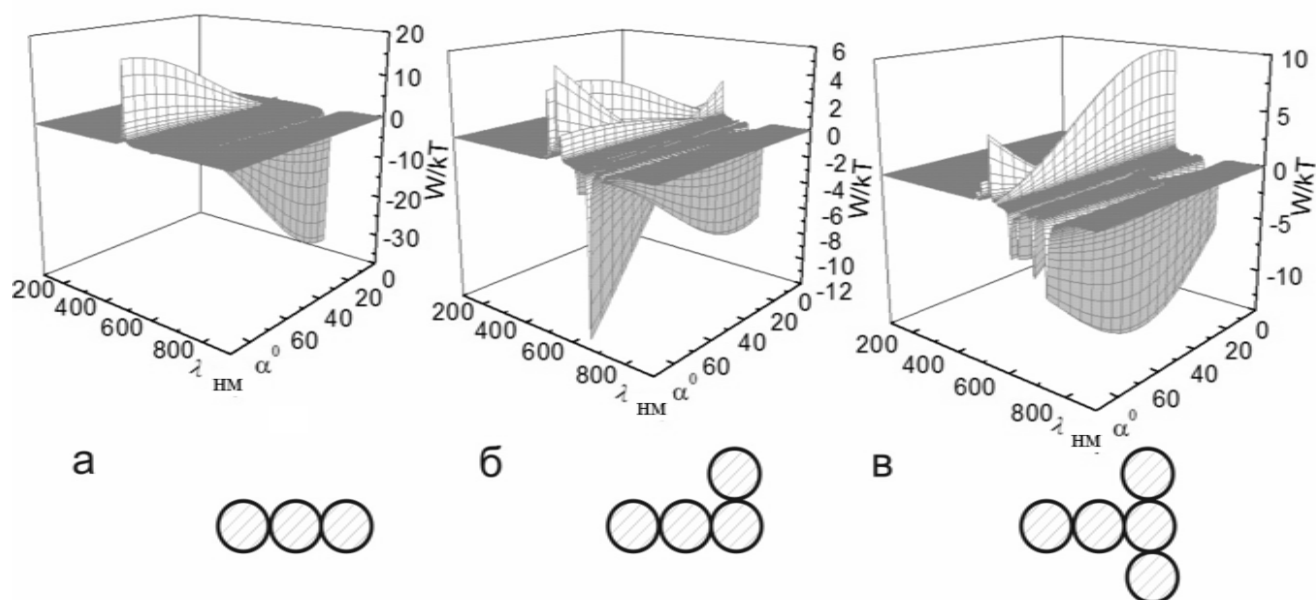


Рисунок 19. Вид потенциальной поверхности энергии взаимодействия в зависимости от угла α и длины волны внешнего поля для а – 3-х, б – 4-х и в – 5-ти частиц.

Как видно из приведенных рисунков наиболее простой конфигурации из 3-х частиц соответствует единственный минимум в потенциальной поверхности энергии взаимодействия. Добавление 4-ой и 5-ой частиц в конфигурации, изображенной на рисунках 19 б, в приводит к возникновению дополнительных минимумов и максимумов в энергии взаимодействия, связанному с различными фазовыми соотношениями колебаний дипольных моментов частиц, даже для случая одинаковых частиц. Как видно из рисунков 19 б, в для выбранных конфигураций из четырех и пяти частиц существуют потенциальные ямы, которые в несколько раз превышают энергию теплового движения и могут быть

получены соответствующим подбором длины волны внешнего поля и его ориентации относительно частиц. Спектральные ширины потенциальных достаточно узкие (десятки нанометров), что позволяет также говорить и о большой селективности процесса формирования таких структур. Поскольку такие структуры обладают резонансами, отличающимися от резонансов изолированных частиц, становится возможным отделение их от непрореагировавших частиц градиентным резонансным полем.

3.5 Выводы к главе 3

В главе 2 было показано, что взаимодействие пары частиц с различающимися параметрами (резонансная длина волны, ширина перехода и величина дипольного момента перехода) имеет некоторые особенности, не характерные для одинаковых частиц. Они могут проявляться в возникновении дополнительных минимумов и максимумов в энергии взаимодействия, а также в возникновении резонанса Фано. Результаты расчетов проведенных в данной главе показывают, что эти особенности связаны с возникновением разности фаз колебаний наведенных дипольных моментов. Было показано, что разность фаз может достигать значений около π . Подробно проанализировано влияние этого эффекта на изменения количества минимумов и максимумов в энергии взаимодействия и их величину.

На примере пары полупроводниковых частиц с различающимися электродипольными моментами переходов и резонансными длинами волн показано, что отстройка резонансной длины волны на величину, примерно на порядок превышающую ширину резонансного перехода изолированной частицы, приводит к возникновению разности фаз близкой к π . При этом растет глубина потенциальной ямы, возникшей для угла $\alpha=90^\circ$, и не характерной для одинаковых частиц.

Кроме того, показана принципиальная возможность формирования более комплексных структур на основе металлических и полупроводниковых частиц. На примере структуры из трех частиц подробно рассмотрена возможность формирования различных их конфигураций. Было показано, что не все они могут быть реализованы на практике. Для более точной характеристики возможности получения той или иной конфигурации из трех частиц, был введен параметр угловой селективности. Данный параметр хорошо коррелирует со спектральной шириной потенциальной кривой взаимодействия частиц в выбранной конфигурации, что имеет существенное значение при оценке возможности создания той или иной структуры.

Расчет спектральной зависимости энергии диполь-дипольного взаимодействия для трех, четырех и пяти частиц, показал возможность получения таких структур, в ходе поэтапного формирования начиная со структуры, состоящей из пары частиц.

Глава 4 Самоорганизованное формирование пары частиц CdTe. Результаты экспериментов

В главах 2, 3 был рассмотрен метод самоорганизации наночастиц в структуры с заранее заданной геометрией в поле резонансного лазерного излучения. Было показано, что при соответствующем подборе длины волны и ориентации внешнего лазерного поля, энергия взаимодействия индуцированных на коллоидных частицах дипольных моментов, может превышать энергию теплового движения. Данный метод позволяет в ходе поэтапного процесса самосборки формировать структуры с заранее заданной топологией из нескольких наночастиц состоящих из разных материалов, обладающих переходами резонансными лазерному излучению. При этом очевидно, что размеры структур, как и образующих их частиц, будут намного меньше длины волны индуцирующего лазерного излучения. Таким образом, появляется уникальная возможность контролируемого формирования оптическим излучением объектов с размерами, лежащими за границей дифракционного предела оптического разрешения. Однако, проведенных ранее оценок и расчетов недостаточно для планирования эксперимента по формированию таких структур. В частности, необходимо определить скорость формирования структур для выбора режима работы лазера, частоту и интенсивность излучения, необходимую для преодоления барьера препятствующего спонтанной агрегации частиц, а так же ряд других параметров, ответственных за процесс самосборки.

В данной главе в рамках броуновской динамики с учетом наведенного внешним полем диполь-дипольного взаимодействия рассматривается модель агрегации наночастиц в поле лазерного излучения. Получены значения вероятности и скорости образования пары полупроводниковых наночастиц, а так же оптимального значения частоты лазерного излучения, необходимого для преодоления барьера препятствующего спонтанной агрегации, в рамках модели описанной в Главе 2. Это позволило оценить требуемые параметры среды и поля для проведения экспериментов по самосборке частиц. Результаты экспериментов

с коллоидными растворами квантовых точек, полученных в ходе стажировки в Техническом Университете г. Дрезден (Германия), показали возможность формирования на их основе пар в квазирезонансном лазерном поле.

4.1. Динамическая модель взаимодействия резонансных частиц в поле

4.1.1 Классификация процессов, определяющих время формирования пар частиц

Ранее проведенные расчеты показали (Главы 2 и 3), что величина энергии электродинамического диполь-дипольного взаимодействия может на один – два порядка превышать энергию теплового движения, и в ряде случаев может быть сравнимой как с энергией Ван-дер-Ваальса, так и с энергией химической связи. Однако, это взаимодействие является короткодействующим и сильно зависит от ширины спектра поглощения резонансных наночастиц, интенсивности лазерного излучения, расстояния между частицами и ряда других параметров среды и поля. Здесь мы ограничимся двумерным рассмотрением процесса образования пары состоящей из двух одинаковых резонансных квантовых точек, что позволит оценить как среднее время образования такой пары в зависимости от концентрации, так и длину волны лазерного излучения под воздействием, которого этот процесс происходит.

Очевидно, что рассматриваемый процесс может быть разбит на два этапа. Поскольку электродинамическое взаимодействие является короткодействующим, на расстояниях больше 20 нм главным фактором, определяющим характер движения наночастиц, является случайная сила или броуновское движение наночастиц. В том случае, если расстояние между частицами становится достаточно малым, для того чтобы силы диполь-дипольного взаимодействия начинали играть существенную роль в их движении, возникает необходимость их учитывать. Это означает, что возможно ввести некоторую величину, называемую расстоянием взаимодействия, на котором суммарный потенциал парного

межчастичного взаимодействия по величине сравним с энергией теплового движения kT . Поэтому время образования структуры можно представить в виде

$$\tau_{\text{фор}} = \tau_{\text{броун}} + \tau_{\text{парн}} \quad (12)$$

где $\tau_{\text{парн}}$ – время, прошедшее с момента нахождения частиц на расстоянии взаимодействия до формирования структуры.

$\tau_{\text{броун}}$ – время, за которое частицы пройдут от среднего до расстояния взаимодействия.

Отметим, что среднее расстояние определяется концентрацией частиц в среде. Подобный подход позволяет значительно сократить время необходимое для вычислений. Действительно, время диффузии можно легко оценить с помощью формулы Эйнштейна-Смолуховского:

$$\tau_{\text{броун}} = \frac{R_{\text{cp}}^2}{2D} \quad (13)$$

где R_{cp} – среднее расстояние между частицами,

D – коэффициент диффузии, который зависит от вида среды, в которую помещены наночастицы, и ее характеристик, а также от характеристик наночастиц.

В рассматриваемом здесь двумерном случае R_{cp} выражается через среднюю площадь, приходящуюся на одну частицу (S_{aver}), следующим образом

$$R_{\text{cp}} = \sqrt{\frac{S_{\text{aver}}}{\pi}} \quad (14)$$

Таким образом, появляется возможность оценить время, за которое пара частиц сблизится до расстояния взаимодействия, которое здесь принимается значительно меньшим, чем R_{cp} . Отметим, что аналогичный подход использовался

при интерпретации результатов экспериментов по фотостимулированной агрегации коллоидов серебра [80].

4.1.2 Потенциал парного взаимодействия

Более сложная задача состоит в расчете времени, за которое частицы, находящиеся на расстоянии взаимодействия, образуют структуру. Очевидно, что время необходимое чтобы сформировать структуру, когда частицы уже находятся на расстоянии взаимодействия, будет определяться формой суммарного парного потенциала. В нее входят потенциал электродинамического взаимодействия, энергия ванн-дер-ваальса и потенциал барьера препятствующего спонтанной агрегации, который определяется способом агрегативной стабилизации коллоида. Отметим, что существуют различные методы стабилизации: пассивирование поверхности частиц, двойной электрический слой и другие. При этом методы, позволяющие управлять величиной барьера, препятствующего спонтанной агрегации в каждом из рассматриваемых случаев известны [81]. Последнее позволяет понизить энергию барьера до величины, при которой агрегативная устойчивость сохраняется, но при включении лазерного излучения, энергия наведенного им диполь-дипольного взаимодействия между частицами позволит этот барьер преодолеть, что приведет к образованию заданной структуры, удерживаемой силами ванн-дер-ваальса.

В данной работе в качестве примера рассматривается способ стабилизации с помощью двойного электрического слоя, описываемого теорией Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО) [82]. Таким образом, при построении расчетной модели необходимо рассмотреть вклад в потенциал парного взаимодействия названных выше механизмов.

Следует отметить, что при взаимодействии пары частиц, задача цилиндрически симметрична при направлении оси z вдоль поля \vec{E} , и вероятность при заданном r_{12} и θ не зависит от угла φ . Поэтому рассмотрение будем проводить

для 2D случая при $\varphi=0^\circ$, имея ввиду, что вычисленное значение вероятности справедливо для любого угла φ и будет соответствовать также и 3D случаю.

Для построения электродинамического потенциала в первую очередь необходимо воспользоваться выражением для энергии диполь-дипольного взаимодействия, представленной в Главе 2. Здесь мы ограничимся лишь конечным выражением для энергии диполь-дипольного взаимодействия, поскольку подробный вывод этого выражения дан в Главе 2.

$$W = \frac{|d_{1y}| |d_{2y}| \cos(\phi_{1y} - \phi_{2y}) \sin^2 \alpha - 3 |d_{1x}| |d_{2x}| \cos(\phi_{1x} - \phi_{2x}) \cos^2 \alpha}{4r_{12}^3} \quad (15)$$

где $|d_{1y}|, |d_{2y}|, |d_{1x}|, |d_{2x}|$ – модули,

$\phi_{1y}, \phi_{2y}, \phi_{1x}, \phi_{2x}$ – фазы у и х компонент наведенных дипольных моментов первой и второй частиц усредненных по времени, соответственно.

Кроме того, парное взаимодействие включает в себя энергию ванн-дер-ваальса и электростатического отталкивания, используемого в данной работе.

Для описания взаимодействия ванн-дер-ваальса воспользуемся приближением теории Гамакера и де-Бура, согласно которой энергия взаимодействия двух сферических частиц из одинакового материала радиусом r_i описывается следующим выражением [82]

$$W_v = \frac{-A_H}{6} \left(\frac{2r_i^2}{h^2 + 4r_i h} + \frac{2r_i^2}{h^2 + 4r_i h + 2r_i^2} + \ln \frac{h^2 + 4r_i h}{h^2 + 4r_i h + 2r_i^2} \right), \quad (16)$$

где A_H – эффективная постоянная Гамакера (ее значение для частиц гидрозольа серебра $A_H \approx 50k_B T$, здесь $T = 300K$, k_B – постоянная Больцмана),

r_i – радиус частицы,

$h = r_{ij} - 2r_i$ – межчастичный зазор,

r_{ij} – расстояние между центрами частиц.

В общем случае электростатическое взаимодействие двух сферических наночастиц описывается на основе теории ДЛФО (Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека). Согласно этой теории, каждая частица в растворе электролита окружена двойным электрическим слоем (ДЭС). При расстоянии между поверхностями двух частиц, превышающем эффективный размер этих слоев — λ_0 (он же — радиус Дебая-Хюккеля, размер диффузной части слоя противоионов), электростатическое взаимодействие практически отсутствует, а при меньшем — происходит перекрытие этих слоев.

Потенциальная энергия W_e кулоновского взаимодействия перекрывающихся двойных электрических слоев сферических частиц радиусом r_i задается известным выражением:

$$W_e = 2\pi\epsilon_0\epsilon r_i\phi_0^2 \ln[1 + \exp(-hk_0)], \quad (17)$$

где $k_0 = 1/\lambda_0$ — константа экранирования;

ϵ, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость окружающей среды и электрическая постоянная;

ϕ_0 — потенциал на границе слоя Гельмгольца, толщина которого (δ) не превышает размера гидратированных ионов, его составляющих.

На рисунке 20 приведены зависимости энергии парного взаимодействия в единицах kT от расстояния между центрами частиц r_{ij} в нм, с учетом энергии ванн-дер-ваальсова взаимодействия и электростатического отталкивания для различных значений ϕ_0 , величина которого может меняться в зависимости от концентрации свободных ионов в растворе.

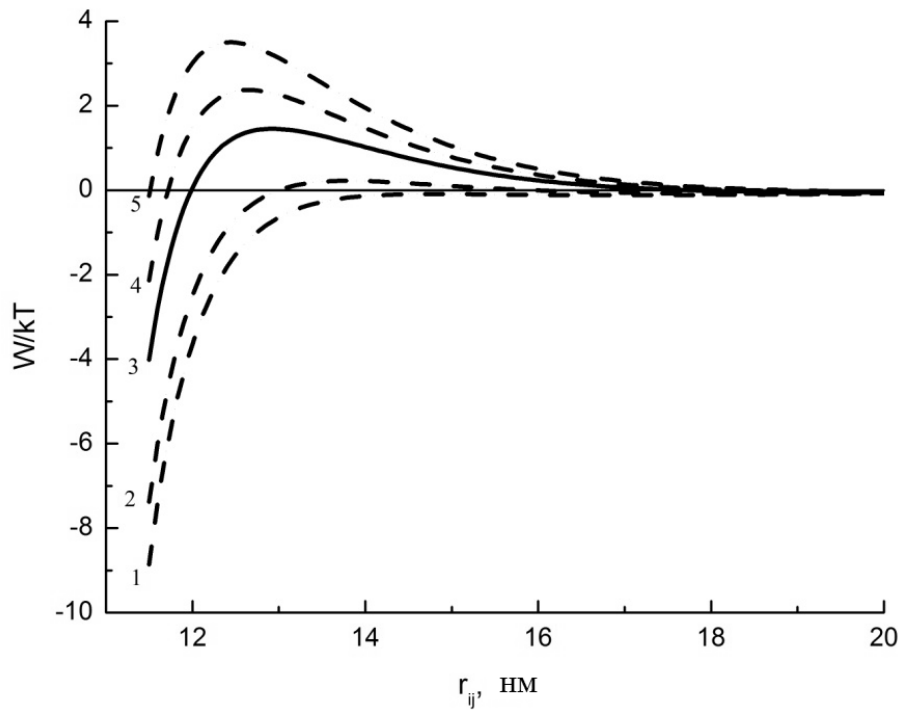


Рисунок 20. Зависимости энергии парного взаимодействия в единицах kT от расстояния между центрами частиц r_{ij} в нм, с учетом энергии ванн-дер-ваальсова взаимодействия и электростатического отталкивания для различных значений ϕ_0 . Кривые 1–5 получены при значениях ϕ_0 равных 2.4, 2.6, 2.8, 3.0, 3.2 эрг^{1/2}см^{-1/2}, соответственно

Как видно из рисунка 20, кривые 1 и 2 соответствуют низкой концентрации свободных ионов в растворе и спонтанная агрегация возможна. При повышении ϕ_0 высота барьера препятствующего спонтанной агрегации возрастает, что соответствует агрегативной устойчивости коллоидного раствора. Как отмечалось выше, величиной ϕ_0 можно управлять, меняя концентрацию свободных ионов. Очевидно, что при высокой агрегативной устойчивости формирование структур под действием лазерного излучения вряд ли возможно. Поэтому в данной работе предполагается, что параметры среды подобраны таким образом, чтобы сила электростатического отталкивания превышала силы ванн-дер-ваальса, однако воздействие лазерного излучения могло бы приводить к агрегации только в резонансные структуры. Суммарный потенциал такого парного взаимодействия, который используется в дальнейших расчетах, приведен на рисунке 20 (кривая 3). Похожие потенциалы широко используется исследователями для моделирования

процессов агрегации частиц в структуры [83]. Отметим также, что ранее механизмы фотостимулированной агрегации при низких интенсивностях облучающего света исследовались в ряде работ на примере металлических частиц [80, 84, 85].

4.1.3 Модель броуновской динамики для описания процесса взаимодействия частиц с учетом парного потенциала

Метод броуновской динамики позволяет рассчитать траектории частиц ансамбля, движение каждой из которых в поле равнодействующей сил описывается уравнением Ланжевена:

$$(d\mathbf{r} / dt)_i = \mathbf{v}_i \quad (18)$$

$$m_i (dv / dt)_i = F_i - F_f + F_c$$

$$F_i = -grad W_{tot}$$

где $W_{tot} = W_v + W_e + W$,

F_f – сила вязкого трения,

F_c – стохастическая гидродинамическая сила,

W_v – потенциальная энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия,

W_e – потенциальная энергия электростатического взаимодействия,

W – потенциальная энергия диполь-дипольного взаимодействия.

Равнодействующая сил рассчитывается в каждый момент времени t из полной энергии межчастичного взаимодействия (W_{tot}) для всех пар частиц, включающих в себя рассматриваемую i -ю частицу. Сила вязкого трения, являющаяся основным фактором диссипации кинетической энергии, для сферических частиц радиуса r_i определяется формулой Стокса

$$F_f = 6\pi\eta r_i v, \quad (19)$$

где η – динамическая вязкость среды; v – скорость движения частиц.

Взаимодействие частиц с окружающей средой с флуктуирующей 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 $F_c(t)$ имеет гауссово распределение и является δ – коррелированным случайным процессом. В течение временного шага Δt частица постоянно подвергается действию случайной силы. Перед каждым шагом интегрирования величина проекций случайной силы $F_{c,i}$ ($i = x, y, z$) на оси координат выбирается из гауссова распределения с нулевым средним значением и отклонением

$$\langle F_{c,i}^2 \rangle = \frac{12\pi\eta r_i k_b T}{\Delta t}, \quad (20)$$

Учет всех сил, действующих на частицы в поле квазирезонансного излучения, позволяет осуществить моделирование данного процесса с помощью броуновской динамики и оценить необходимые параметры среды и поля.

4.2 Оценка параметров среды и поля, необходимых для формирования пары частиц

4.2.1 Влияние частоты излучения на процесс формирование пары частиц

Согласно приведенной в Главе 2 модели, при облучении наночастиц лазерным излучением определенной длины волны и поляризации на них наводится дипольный момент, который позволяет формировать структуры с определенной геометрией. Одна из задач заключается в исследовании влияния длины волны этого излучения на процесс образования пары частиц и выбор ее оптимального значения, при котором энергия диполь-дипольного взаимодействия позволяет преодолеть потенциальный барьер, создаваемый электростатическим отталкиванием.

Проведенные ранее расчеты показали сильную спектральную зависимость энергии взаимодействия полупроводниковых наночастиц, как от расстояния между частицами, так и от конфигурации формируемой структуры. Это связано с тем, что полупроводниковые частицы обладают очень узким оптическим резонансом. Такая сильная спектральная зависимость, с одной стороны, позволяет получить определенные структуры, однако требует строгого учета расстояния между частицами для подбора необходимой резонансной частоты. Для учета влияния резонансной длины волны на форму потенциальной кривой, были рассчитаны потенциальные кривые с учетом диполь-дипольного взаимодействия при разных длинах волн внешнего поля, которые соответствуют различным значениям межчастичного расстояния (рисунок 21).

В расчетах используются следующие значения величин. Интенсивность лазерного излучения $I=10^6$ Вт/см². Спектральные параметры частиц аналогичны использованным в Главах 2 и 3. Значения электродипольного момента перехода, резонансной частоты перехода, ширины резонанса линий и размеры

полупроводниковых наночастиц (квантовая точка) для квантовой точки CdSe

$$|d_{12}|^2 = 1.91 \cdot 10^{-31} \text{ эрг} \cdot \text{см}^3, \lambda_r = 590 \text{ нм}, \Delta\lambda = 3 \text{ нм}, r = 5 \text{ нм}.$$

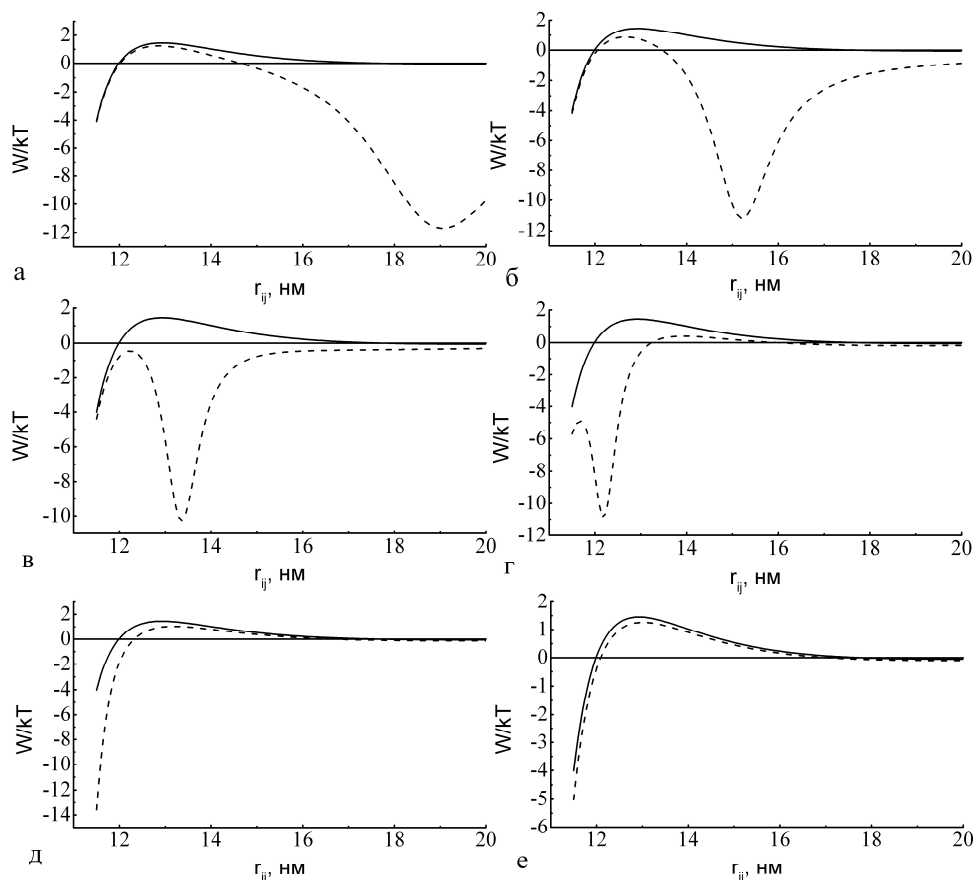


Рисунок 21. Суммарные потенциалы парного взаимодействия без учета внешнего лазерного поля (сплошные кривые) и с учетом (пунктирные кривые) для разных длин волн внешнего поля

На рисунках 21а и 21б приведены зависимости парного взаимодействия в единицах kT для значений длин волн лазерного излучения 600 и 610 нм, соответственно. Как видно из этих рисунков излучение на длине волны 600 нм соответствует резонансной длине волны системы из пары наночастиц, находящихся на расстоянии 19 нм. Хотя в данном случае и образуется достаточно глубокая потенциальная, но она практически никак не влияет на высоту барьера, препятствующего спонтанной агрегации. Такая структура будет стабильной только при включенном лазерном излучении. Излучение на длине волны 610 нм соответствует резонансной длине волны системы при расстоянии между частицами равным 15,2 нм. При таких характеристиках внешнего поля не только

формируется минимум в энергии взаимодействия, в который будут собираться частицы, но и высота барьера становится меньше kT . Это в свою очередь означает, что за счет теплового движения возможно преодоление барьера и формирование устойчивой структуры.

Аналогичные зависимости приведены на рисунок 21в для длины волны внешнего поля равного 620 нм, что примерно соответствует резонансной длине волны структуры, в которой частицы расположены на расстоянии 13,4 нм. В данном случае барьер, препятствующий спонтанной агрегации, полностью пропадает и становится возможным формирование устойчивой структуры. При дальнейшем увеличении длины волны внешнего до величин 630, 640 и 650 нм (рисунок 21г, 21д и 21е) происходит смещение потенциальной ямы в сторону уменьшения межчастичного зазора, при этом снова возникает потенциальный барьер, который препятствует приближению частиц на расстояние взаимодействия за счет броуновского движения. Таким образом, приведенные расчеты демонстрируют критичность к выбору длины волны лазерного излучения при формировании структур из резонансных наночастиц.

Однако, результаты, полученные из анализа графиков на рисунке 21, хотя и позволяют оценить возможность формирования структур при перестройке длины волны внешнего лазерного поля, не позволяют оценить ее вероятность. Это происходит потому, что необходимо учитывать полную вероятность образования структуры с учетом броуновского и движения за счет парного взаимодействия. Для этого необходимо проводить моделирование с использованием броуновской динамики.

Расчеты вероятности формирования пары производились следующим образом: изначально частицы располагались на расстоянии, соответствующему расстоянию на котором энергия парного взаимодействия превышала kT для длины волны 610 нм. При этом линия соединяющая центры этих частиц совпадала с плоскостью поляризации, что соответствует наибольшей вероятности образования пары, поскольку сила электродинамического взаимодействия в таком положении будет максимальной. Зависимость вероятности случайного процесса

агрегации пары частиц от длины волны представлена на рисунке 22. Точками на рисунке указаны средние по 100 реализациям значения вероятности образования пары для фиксированных длин волн лазерного излучения в области 600–624 нм с шагом 2 нм. Если при этом формировалась структура, состоящая из пары частиц (частицы сближались на межцентровое расстояние равное $2,2r_i$), то вероятность равнялась 1, если расходились на расстояние равное двойному расстоянию взаимодействия – 0. Таким образом, вероятность формирования структуры (P_i) считалась как среднее арифметическое по всем реализациям.

В расчетах использовались следующие характерные величины: температура среды $T=300$ К, $\eta=0,8902$ мПа·с.

На рисунке 22 приведена сплайн аппроксимация вероятности формирования структуры в зависимости от длины волны внешнего лазерного поля, нормированная на максимальное значение (P_i). Точками обозначены значения вероятности, полученные в ходе моделирования на 13 длинах волн. Направление вектора электрического поля совпадает с прямой, соединяющей центры частиц.

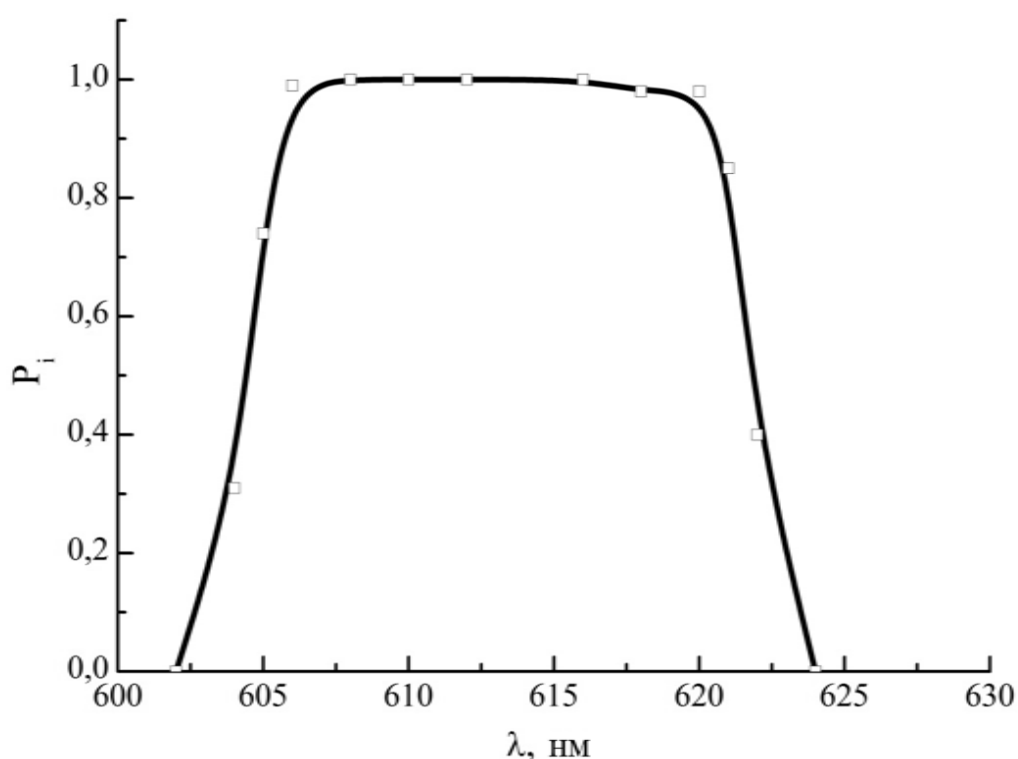


Рисунок 22. Сплайн аппроксимация вероятности формирования структуры в зависимости от длины волны внешнего лазерного поля, нормированная на максимальное значение (P_i)

Из рисунка 22 видно, что при фиксированном расстоянии между частицами вероятность формирования сильно зависит от длины волны внешнего поля. При этом в области от 606 до 620 нм вероятность агрегации близка к 1 и практически не зависит от длины волны. В длинно- и коротковолновой областях спектра вероятность резко падает, и становится близкой к нулю для длин волн меньших 604 и больших 622 нм.

Отметим, что полученные данные говорят о спектральной селективности формирования структуры и во многом схожи с параметром угловой селективности, введенным для случая трех частиц.

4.2.2 Вероятность и время формирования структур от их взаимной ориентации

Выбранное нами расположение частиц относительно плоскости поляризации, соответствует максимальной вероятности образования структуры. Очевидно, что в ходе броуновских блужданий две частицы могут располагаться относительно друг друга и внешнего лазерного поля случайным образом. Если одну частицу считать центром окружности, радиус которой равен радиусу взаимодействия, то вторая частица в ходе броуновского движения равновероятно может расположиться на любой точке данной окружности.

С учетом этого проводились расчеты вероятности агрегации пары частиц, которые находятся на расстоянии взаимодействия, в зависимости от положения второй частицы на дуге, результаты которых изображены на рисунке 23, длина волны внешнего поля равнялась 610 нм.

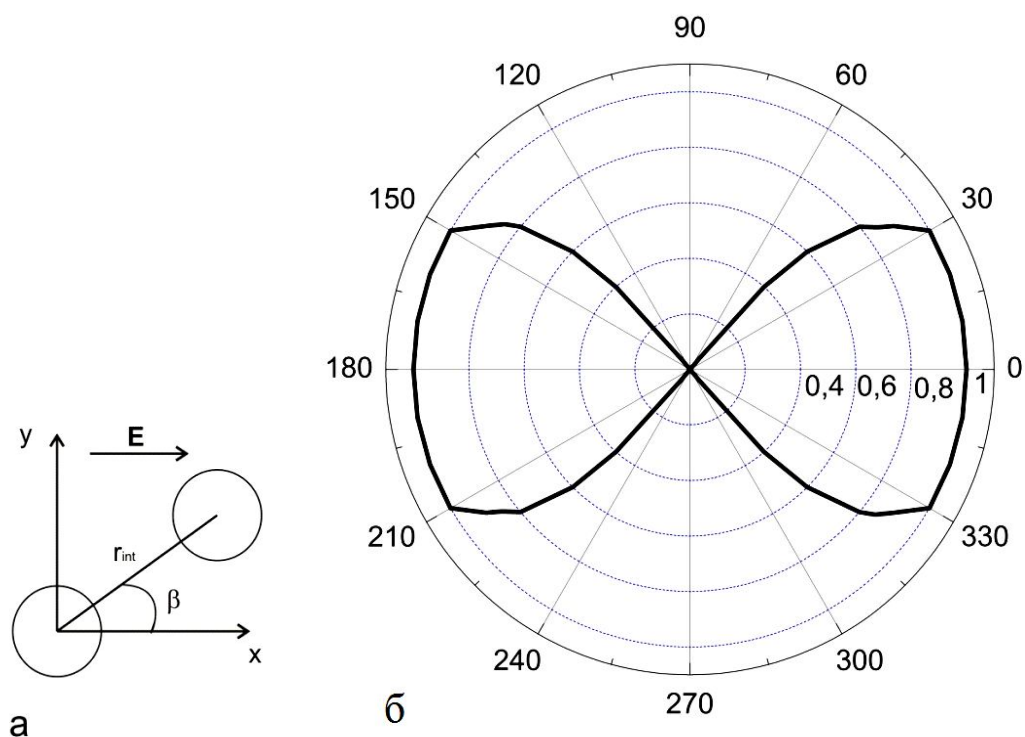


Рисунок 23. Расчет вероятности агрегации пары частиц в зависимости от их взаимной ориентации, относительно поля

На рисунке 23 приведены расчеты вероятности агрегации пары наночастиц в структуру, когда она расположены на расстоянии взаимодействия, в зависимости от угла β . Направление поляризации внешнего поля постоянно и параллельно оси x . Расчеты показывают, что при углах до 20° вероятность образования структуры достигает 100%, при дальнейшем увеличении угла вероятность быстро уменьшается и уже для угла в 45° практически равна нулю. При росте величины угла от 90° до 180° наблюдается рост вероятности формирования пары, симметричный относительно оси y величинам вероятности от 0° до 90° . Поскольку система из двух частиц цилиндрически симметрична, кривая также симметрична и относительно оси x . Проинтегрировав по всем углам β , мы получим площадь под кривой, которая равна полной вероятности формирования пар по всем возможным конфигурациям. Таким образом, средняя вероятность формирования пар может быть найдена из отношения этой площади к 360° и ее величина составляет 0,49.

Очевидно, что полная вероятность формирования структур, будет также зависеть от концентрации частиц в растворе. Поскольку именно средним расстоянием между частицами, будет определяться вероятность подхода двух частиц на расстояние взаимодействия.

Кроме вероятности формирования структуры существует такой важный параметр, как время этого формирования, позволяющее оценить необходимые параметры лазерного излучения.

Расчеты времени образования структуры в зависимости от их взаимной ориентации, относительно внешнего поля при его длине волны равной $\lambda=610\text{нм}$, приведены на рисунке 24.

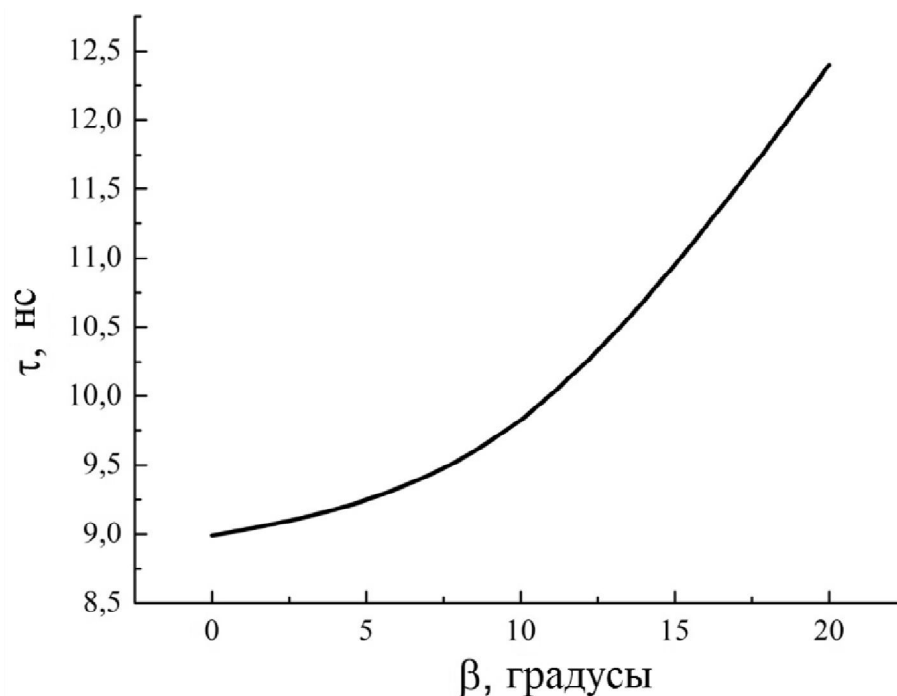


Рисунок 24. Зависимость времени формирования структуры от угла β (рисунок 23а)

Очевидно, что с уменьшением вероятности образования структуры время агрегации будет расти, что и показывает численное моделирование этого процесса. Измерение времени образования структуры при других углах не имеет смысла, поскольку оно стремится к бесконечности. Расчетное время для угла $\beta=30^\circ$ составляет $5,23 \cdot 10^{-7}$ с, что более чем на порядок превышает значения времен для углов меньших 20° и на графике не приводится.

При характерных концентрациях частиц в среде: объемной доли 10^{-6} или в нашем случае для поверхностной доли 10^{-4} ($R_{\text{aver}}=1\text{мкм}$), среднее время диффузии частиц до расстояния взаимодействия между ними составляет порядка 10^{-4} с. Это время на 4-5 порядков превышает время, за которое частицы, находящиеся на расстоянии взаимодействия, самоорганизуются в требуемую структуру. Для того, чтобы изначально среднее расстояние между частицами равнялось расстоянию взаимодействию, необходимо увеличивать объемную концентрацию, по крайней мере, до величин порядка 10^{-2} . В этом случае время формирования структур уменьшится, и составит величину порядка 10-20 нс, что позволит использовать при проведении эксперимента импульсный лазер, работающий в режиме модуляции добротности. При этом желательно довести частоту повторения

импульсов до 10^4 - 10^5 Гц. Однако при таких концентрациях принятое нами приближение локального поля вряд ли будет выполняться, и в этом случае необходимо будет учитывать не только парное, но и многочастичное электродинамическое взаимодействие.

Использованный здесь расчетный метод формирования пары частиц может быть также просто распространен на моделирование процесса формирования структур с заданной конфигурацией, состоящих из 3-х и более частиц. Это может осуществлено при освещении ансамбля частиц лазерным излучением с длиной волны, соответствующей минимуму энергии этой структуры, что уже заложено в существующей модели. Выбранный здесь объект исследования (пара частиц) представляет собой наиболее простой пример, для которого возможно получить численные значения описанных выше параметров. Кроме того на его примере можно осуществить экспериментальную проверку, предложенного авторами метода формирования структур из наночастиц.

4.3 Экспериментальные результаты

4.3.1 Синтез квантовых точек CdTe стабилизированных тиогликолевой кислотой и триэтаноламином (CdTe@TGA+TEA)

В предыдущем разделе, при моделировании процесса формирования пар из квазирезонансных внешнему полю наночастиц с использованием броуновской динамики, были получены необходимые параметры среды и поля. Так в частности, формирование пары одинаковых полупроводниковых частиц CdTe в водном коллоидном растворе возможно при использовании перестраиваемого по частоте импульсного лазера с длительностью импульса порядка десятка наносекунд, обеспечивающего интенсивность 10^6 Вт/см².

В качестве объекта экспериментальных исследований использовались водорастворимые частицы CdTe@TGA+TEA (стабилизированные тиогликолевой кислотой и триэтаноламином). Отметим, что исследованию свойств и различных приложений квантовых точек посвящено большое количество работ, выполненных в последние годы [86-89]. Выбор коллоидных квантовых точек в качестве объекта для экспериментальных исследований обусловлен их высокой фотостабильностью в интересующей нас спектральной области, и малой шириной резонанса, по сравнению с металлическими частицами. Это позволяет обеспечить глубину потенциальной ямы в пределах 10 кТ, при умеренной интенсивности лазерного поля порядка 10^6 Вт/см², и расстояниях r около 10 нм.

Квантовые точки CdTe@TGA+TEA были синтезированы в Технологическом университете Дрездена по широко распространенной методике синтеза водорастворимых квантовых точек CdTe [90]. Выбор именно таких стабилизаторов обусловлен малыми размерами требуемых нам квантовых точек и необходим для улучшения их стабильности.

Методика синтеза водорастворимых стабилизированных тиолами квантовых точек состоит из 3 основных шагов:

- Формирование метало-тиольных комплексов при растворении соли металла в воде с определенным уровнем pH и добавление тиолов.
- Введение источника халькогенов (обычно для этого используется инертный газ, поток которого захватывает халькогеновые комплексы) в раствор, содержащий металл и тиолы, и образование прекурсора MeX.
- Процесс нуклеации и роста квантовых точек при нагреве или микроволновом облучении, в обычной воздушной среде.

Схематический вид такого процесса синтеза представлен на рисунок 25 [90].

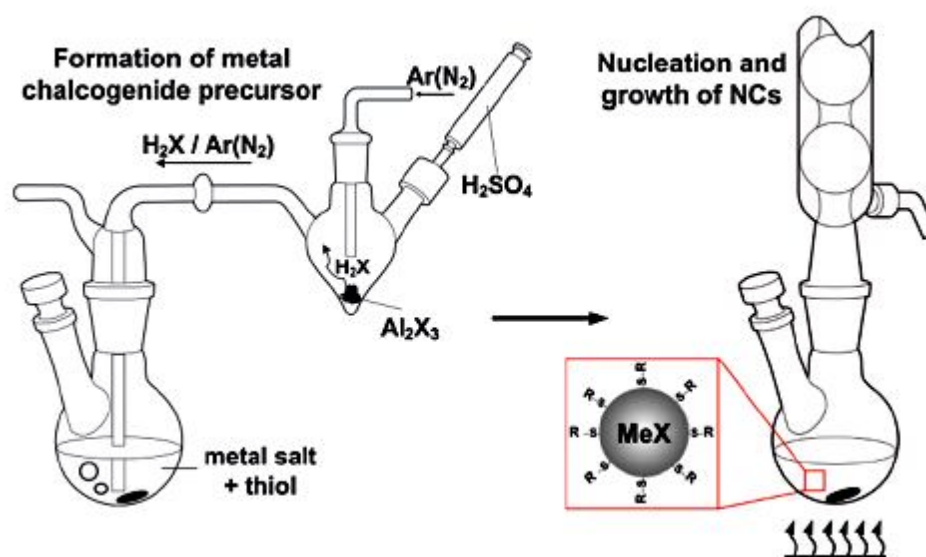


Рисунок 25. Схематическое представление процесса синтеза водорастворимых квантовых точек, стабилизированных тиолами [90]

Для синтеза CdTe@TGA+TEA химические реагенты брались в следующих минимальных молярных пропорциях Cd/TGA/TEA=1/0.65/0.65 и Cd/Te=2/1.

Исходя из этих пропорций, выбирались следующие массы:

- $m(\text{Al}_2\text{Te}_3)=0,2$ г
- $m(\text{Cd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})=1,15$ г
- $m(\text{TGA})=0,164$ г
- $m(\text{TEA})=0,266$ г

Синтез проводился в водном растворе с pH среды 11,8. Объем бидистиллированной воды был равен 125 мл, 5M H_2SO_4 – 5 мл.

Водный раствор перхлората кадмия, тиогликолевой кислоты и триэтанолamina помещался в двугорлую колбу (рисунок 25), соединенной с трехгорлой колбой и в течение 30 минут продувался аргоном. После этого в трехгорлую колбу помещался теллурид алюминия (Al_2Te_3), все это продувалось аргоном еще в течение 30 минут. Серная кислота инжестировалась на теллурид алюминия малыми дозами в течение 5 минут в присутствии тока аргона. Полная реакция теллурида алюминия и серной кислоты проходила около 30 минут, после этого раствор в двухгорлой колбы начали нагревать уже без аргона в воздушной среде. Для синтеза квантовых точек с требуемыми спектральными характеристиками потребовалось 5 минут, после этого нагреватель был выключен, а двухгорловая колба была помещена в смесь воды со льдом для охлаждения и прекращения дальнейшего роста наночастиц.

Для получения более концентрированного раствора и уменьшению распределения частиц по размерам, исходный раствор был помещен в роторный испаритель на 30 минут. После этого было проведено центрифугирование в течение 3 минут на 14500 об/мин. Осевшая на дно пробирки фракция была перерастворена в 2 мл бидистиллированной воды, плотно запакована и помещена в холодильник.

Дальнейшие исследования образцов квантовых точек CdTe@TGA+TEA и эксперименты по формированию пар в поле лазерного излучения проводились в Красноярске после двух месяцев от даты приготовления раствора.

4.3.2 Физические свойства синтезированных квантовых точек CdTe@TGA+TEA

Спектры поглощения и люминесценции исследуемых квантовых точек приведены на рисунке 26. Измерения спектров поглощения проводились на приборе Lambda 35 (PerkinElmer), спектров флуоресценции – Fluorolog (HoribaJobinYvon).

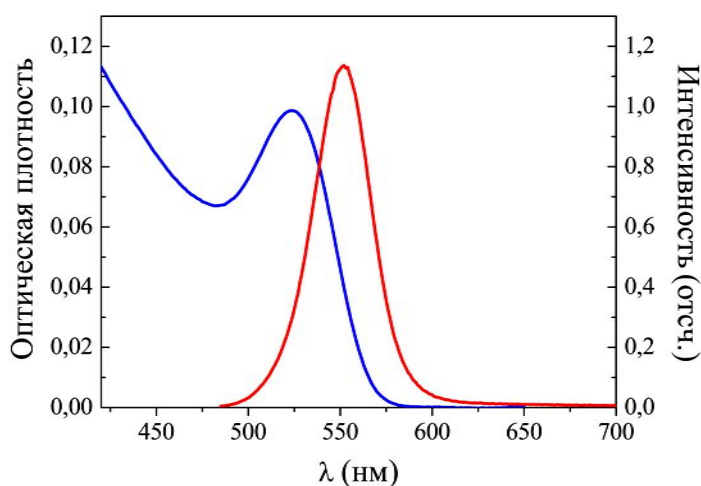


Рисунок 26. Спектры поглощения и флуоресценции CdTe@TGA+TEA

Исходя из данных, приведенных в [91], можно утверждать, что диаметр квантовых точек CdTe@TGA+TEA составляет величину около 2,9 нм. Отметим, что полученные нами спектры исследуемых образцов соответствуют спектрам поглощения изолированных (неагрегированных) частиц [51].

Кроме того, для данных частиц была проведена аттестация по размерам. Данные динамического светорассеивания, приведены на рисунке 27, и указывают на то, что в коллоидном растворе преобладают структуры с размер с распределением по размерам, близким к Гауссову с максимумом около 108 нм и шириной 30 нм на полувысоте (измерения проводились с использованием прибора Zetasizer Nano фирмы Malvern).

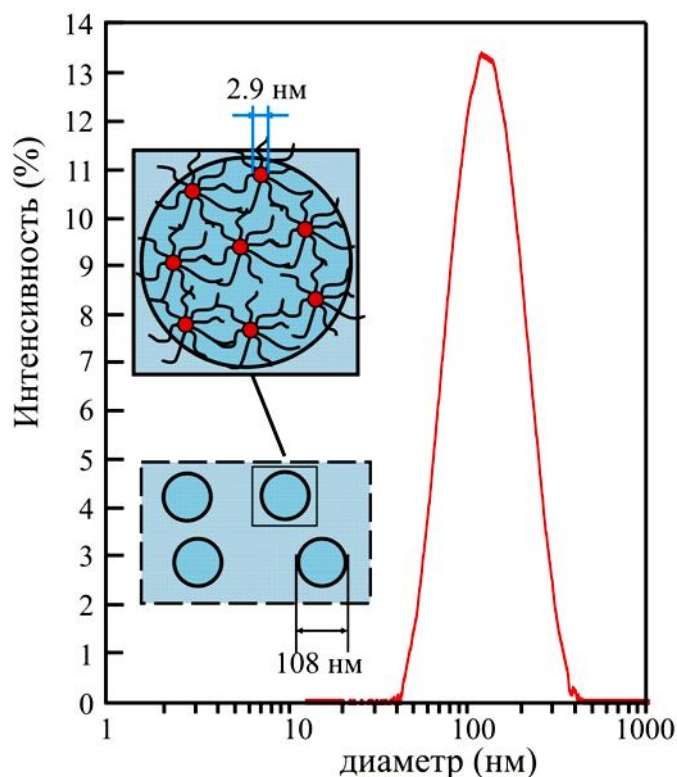


Рисунок 27. Распределение квантовых точек CdTe@TGA+TEA по размерам

Последнее означает, что квантовые точки CdTe@TGA+TEA в воде с $\text{pH}=12$ со временем образуют конгломераты с указанными выше размерами. Поскольку спектр поглощения соответствует невзаимодействующим частицам, это дает возможность дать оценку минимального среднего расстояния между частицами в конгломерате. Исходя из того, что при взаимодействии частиц спектр поглощения в зависимости от расстояния между частицами будет испытывать уширение можно показать, что это расстояние не может быть меньше 20 нм, поскольку спектр поглощения не уширен.

Отметим, что наличие конгломератов в нашем случае оказывается положительным для проведения экспериментов, поскольку даже при характерных объемных долях 10^{-6} , что соответствует средним расстояниям между частицами в 1 мкм, расстояния между частицами в конгломерате могут быть сопоставимы с расстоянием взаимодействия.

4.3.3 Экспериментальная установка и ее параметры

Эксперименты по формированию структур во внешнем поле проводились с использованием перестраиваемого по частоте параметрического генератора света. Блок-схема экспериментальной установки приведена на рисунке 28.

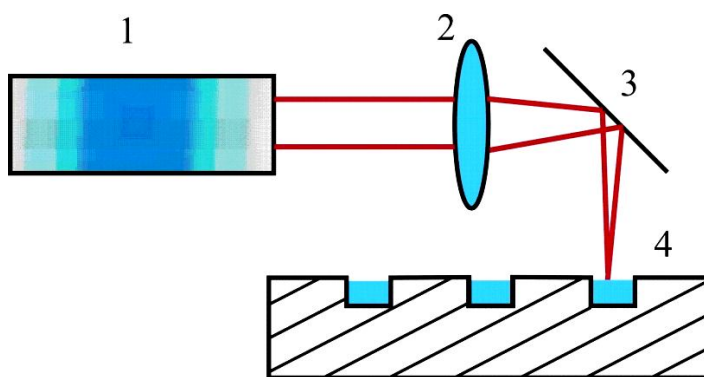


Рисунок 28. Блок-схема экспериментальной установки

Здесь 1–параметрический генератор света (Vibrant 365 фирмы Opotec), позволяющий получить перестраиваемое по частоте излучение в интересующей нас области с 500 до 600 нм; 2– линза с фокусным расстоянием 75 мм; 3 – поворотное зеркало; 4– набор фторопластовых кювет, содержащих образцы. Перемещение линзы 3 позволяло менять интенсивность облучающего излучения в области кюветы с квантовыми точками.

Параметры излучения можно оценить исходя из характеристик параметрического генератора света, выдаваемых производителем.

Энергия в импульсе для длин волн, генерируемых ПГС, задается перестроечной кривой приведенной на рисунке 29.

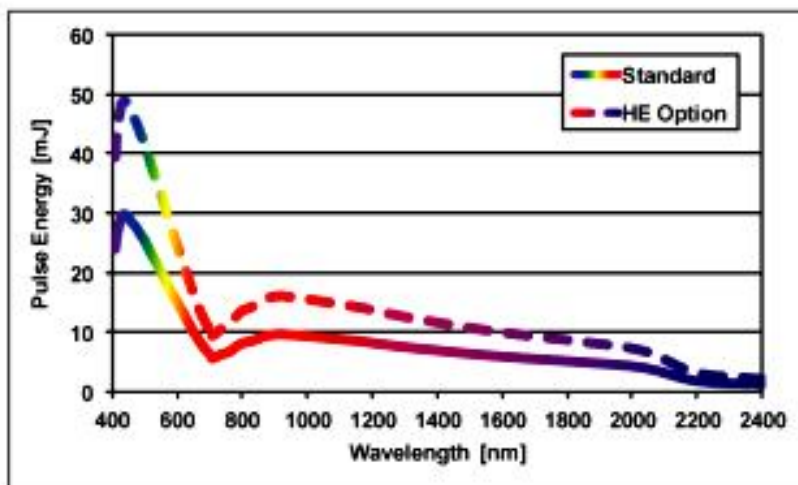


Рисунок 29. Зависимость излучаемой энергии от длины волны ПГС Vibrant 355(данные производителя)

Длительность импульса составляла величину 10 нс, что позволяет, исходя из энергии в импульсе близкой к 15 мДж, оценить мощность излучения в импульсе на длинах волн облучения ($15 \cdot 10^5$ Вт). Частота повторения 10 Гц, время экспозиции составляло 5 мин, что соответствует 3000 импульсов. Для проведения экспериментов по облучению коллоидный раствор квантовых точек разводился до молярной концентрации $C = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Для оценки размера пятна и соответственно интенсивности излучения будем считать, что генерируемый ПГС пучок гауссов.

Зная фокусное расстояние линзы ($f = 75$ мм) и угол расходимости ($\theta = 20$ мрад), исходя из паспортных данных прибора, можно оценить размер пятна в фокусе, величина которого составляет 1,5 мм. Расстояние от линзы до поворотного зеркала составляло 3 см, от зеркала до образца 12 см. Зная размер пятна в фокусе можно оценить размер пятна на образце, величина которого составляла 6 мм.

Таким образом, эксперименты проводились при средней интенсивности на образце около $4,2 \cdot 10^6$ Вт/см², что вполне соответствует расчетным данным. На самом деле генерируемое пятно имеет очень сложную структуру, но для оценок можно воспользоваться и таким приближением.

4.3.4 Спектры поглощения образцов, полученных в ходе экспериментов по формированию пар из квантовых точек в квазирезонансном поле

Для анализа полученных образцов желательно было использовать достаточно простой экспресс метод. Поскольку частицы изначально находились в связанном состоянии в форме глобул, использование электронно-микроскопических методов исследования для анализа произошедших изменений в образце не представляется возможным. Поэтому необходимо было искать альтернативные подходы. Ранее, на примере расчетной модели и экспериментальных данных [71, 72] было показано, что при формировании структуры, состоящей из пары частиц, ее усредненный по ориентациям спектр поглощения будет иметь две резонансные длины волны, смещенные относительно резонансной длины волны изолированных частиц, которые проявляются при разных поляризациях внешнего излучения.

Таким образом, при формировании в ходе эксперимента пар в растворе мы должны увидеть на спектрах поглощения два дополнительных пика, смещенных относительно максимума поглощения изолированных частиц. Поэтому, использование метода оптической спектроскопии позволяет зарегистрировать возникновение пар частиц в коллоидном растворе по изменению спектра экстинкции. Кроме того, этот метод обладает несомненными преимуществами, заключающимися в быстрой интерпретации изменений в полученных образцах и тем, что не влияет на их свойства.

Спектры поглощения образцов после облучения на различных длинах волн приведены на рисунке 30а. Измерения спектров поглощения проводились на приборе Lambda 35 (PerkinElmer), паспортная погрешность измерения составляет $\pm 0,5$ нм. Усредненный по случайным ориентациям спектр поглощения пары частиц, для первого резонансного перехода при его лоренцевской аппроксимации, в зависимости от расстояния приведен на рисунок 30б. Кривая 1 соответствует спектру поглощения изолированных частиц.

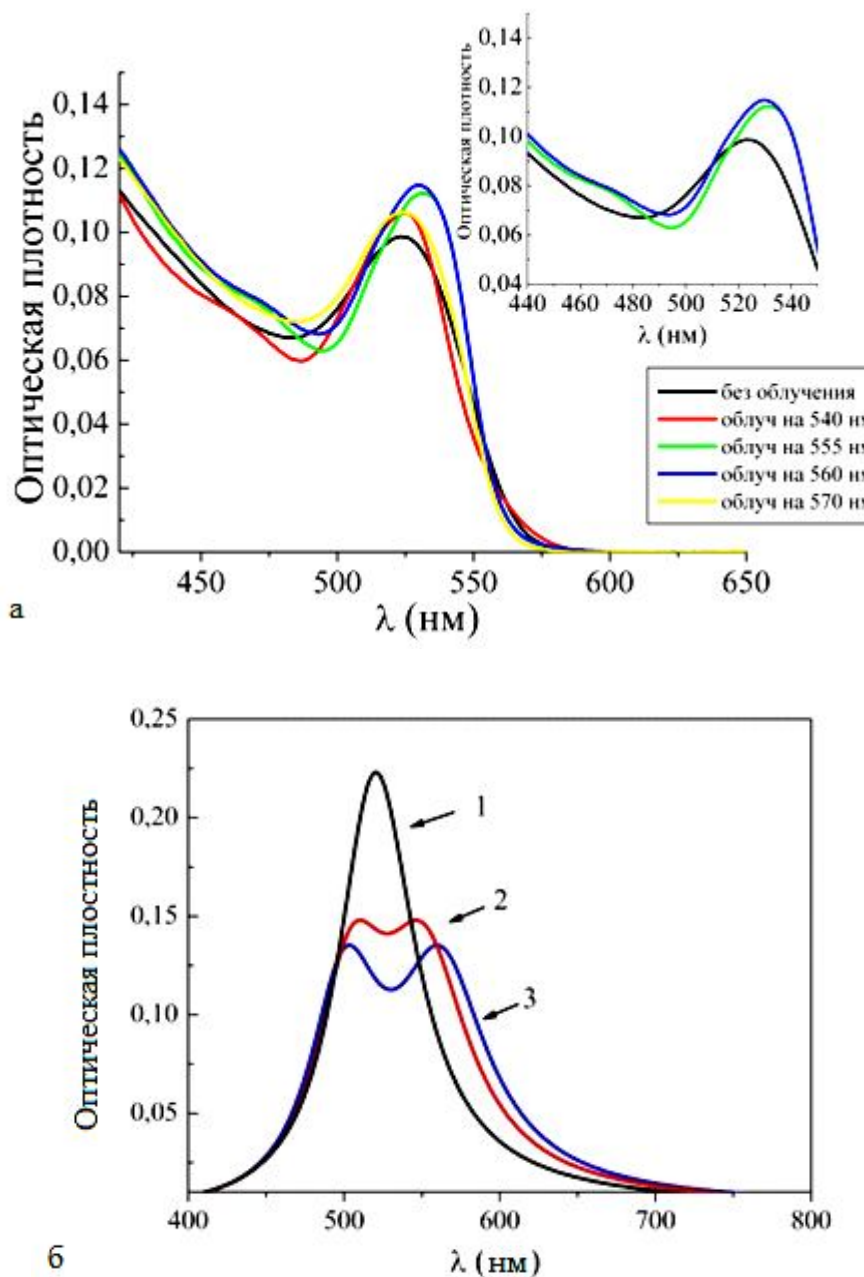


Рисунок 30. а– Спектры поглощения коллоидных растворов CdTe@TGA+TEA после облучения на различных длинах волн, б – Усредненные спектры поглощения пар монорезонансных наночастиц в зависимости от расстояния r между частицами в парах. Кривая 1 соответствует исходному спектру невзаимодействующих частиц. Кривая 2 – $r=12$ нм, 3 – $r=10$ нм

Как видно из рисунка 30а, воздействие лазерного излучения на длинах волн 555 и 560 нм приводит к сдвигу максимума полосы поглощения в красную область спектра и возникновению дополнительного максимума поглощения в синей области. Отметим, что изменения спектра поглощения лежат в области

далекой от длины волны лазерного излучения. Наличие этих особенностей хорошо описывается на основе следующих соображений. При наличии в исследуемом образце структуры, состоящей из пары частиц, спектр его поглощения будет иметь сложный характер, обусловленный тремя полосами поглощения (рисунок 30б). Центральная полоса поглощения будет соответствовать непроагрегировавшим изолированным частицам, а две крайние полосы – агрегатам, состоящим из пар частиц. Таким образом, анализ спектров образцов до и после облучения позволит охарактеризовать структурный состав образцов.

4.3.5 Метод оптической спектроскопии для анализа спектров поглощения экспериментальных образцов

Изменения в спектрах поглощения коллоидных растворов квантовых точек после облучения хорошо описываются в рамках используемой нами теоретической модели диполь-дипольного взаимодействия и экспериментальных данных других авторов [71, 72]. Возникновение дополнительных максимумов в спектре поглощения раствора, смещенных относительно максимума изолированных частиц, в синюю и красную области спектра говорит о наличии в образце структуры, состоящей из пары частиц. Однако, как уже говорилось ранее подтвердить наличие таких структур в образце методами микроскопии практически невозможно, поскольку изначально частицы находились в связанном состоянии (в виде глобул). Кроме того, очевидно, что в процессе подготовки образца к микроскопическому исследованию происходит испарение раствора и возможно формирование структур, состоящих из двух и более частиц, за счет капиллярных эффектов. Таким образом, структуры, наблюдаемые с помощью микроскопии, не всегда соответствуют структурам в растворе.

Метод оптической спектроскопии позволяет охарактеризовать структурный состав образца, не изменяя его физических свойств. Используемый нами метод основан на следующих рассуждениях. При облучении лазерным излучением с

соответствующей длиной волны, число изолированных частиц будет уменьшаться, а число пар будет расти. При вычитании из спектра поглощения образца после облучения внешним квазирезонансным полем спектра необлученного образца мы получим разностный спектр. Экспериментальный разностный спектр после облучения на длине волны 555 нм представлен на рисунке 31 (пунктирная кривая). В областях спектра 440 и 540 нм мы видим пики, отстоящие от максимума поглощения изолированных частиц (рисунок 26), что должно соответствовать сформировавшейся паре. Минимум в области 500 нм связан с уменьшением числа изолированных частиц. Положение максимумов, соответствующих паре частиц, будет определяться расстоянием между частицами в паре, а величина минимума будет зависеть от числа прореагировавших частиц. Таким образом, мы имеем два независимых параметра, характеризующих характер разностного спектра поглощения.

Чтобы окончательно подтвердить наличие пар в облученном образце, построим модельный разностный спектр поглощения на основе модели диполь-дипольного взаимодействия, который будет иметь следующий вид:

$$F(\alpha, r) = (\alpha \operatorname{Im}(\chi(r)_{\text{пары}}) + (1 - 2\alpha) \operatorname{Im}(\chi_{\text{один}})) - \operatorname{Im}(\chi_{\text{один}}) = \alpha \operatorname{Im}(\chi(r)_{\text{пары}}) - 2\alpha \operatorname{Im}(\chi_{\text{один}}) \quad (21)$$

где $\chi(r)_{\text{пары}}$ – усредненная по всем возможным ориентациям пары линейная восприимчивость, мнимая часть которой ответственна за поглощение;

$\chi_{\text{один}}$ – линейная восприимчивость изолированной частицы (1);

α – число сформировавшихся пар (изменяется от 0 до 0,5).

Для подбора числа проагрегировавшихся частиц и расстояния между ними в паре использовали метод наименьших квадратов. Суть метода заключается в следующем: варьируя такие модельные параметры как расстояния между частицами в сформированной паре и вклад спектров одиночных частиц и пар, добивались минимальной разницы квадратов экспериментального и теоретического значения оптической плотности для всего диапазона значений. Полученные таким образом значения числа прореагировавших пар и расстояния

между ними, позволяют получить теоретические кривые разностного спектра, характер поведения которых хорошо согласуется с экспериментальными данными.

4.3.6 Анализ спектров поглощения облученных образцов

На рисунке 31 приведены экспериментальные (штрихованная кривая) и разностные спектры, полученные путем вычитания из спектра образца спектра изолированных частиц (рисунок 30) для длины волны облучения 555 нм. Сплошная кривая на рисунке 31 соответствует разностному спектру пар и одиночных частиц полученному на основе модели диполь-дипольного взаимодействия (рисунок 30б). Для длины волны облучения 555 нм число прореагировавших одиночных частиц соответствует примерно 46,8% от их начального количества. Модельные кривые соответствуют расстоянию между частицами в паре r близкому к 11 нм.

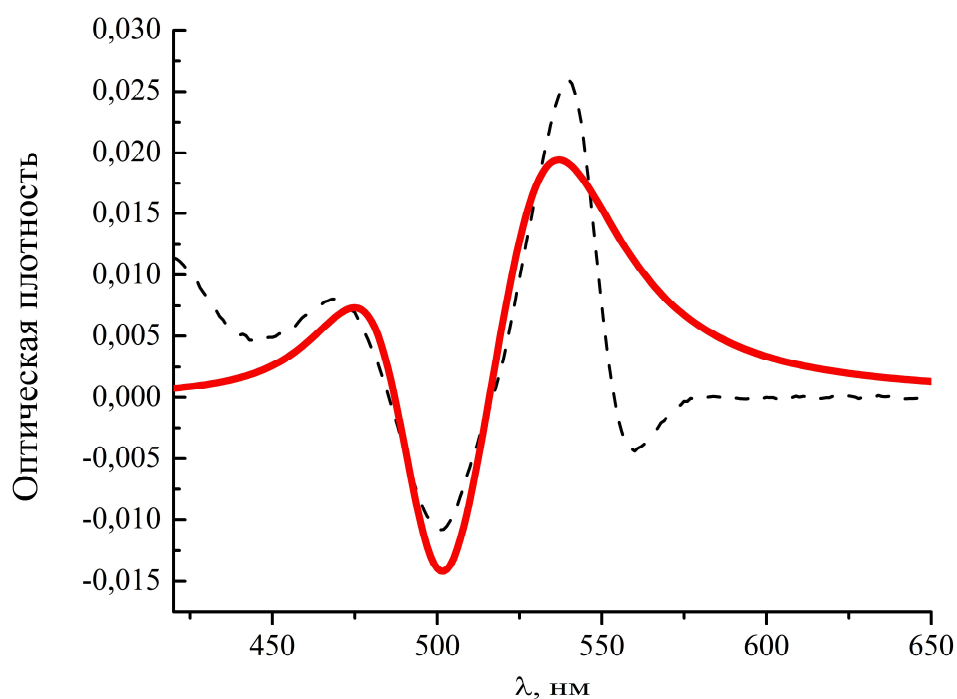


Рисунок 31. Экспериментальные и модельные разностные спектры для образцов, облученных на длине волны 555 нм

Как видно из рисунка экспериментальный разностный спектр в области от 450 до 520 нм хорошо коррелирует со спектром, полученным в рамках модели диполь-дипольного взаимодействия. Некоторые отличия спектров могут быть объяснены следующим образом. Экспериментально полученные пики в области 540 нм несколько превышают пики, полученные на основании модели. Это, по-видимому, связано с использованием в модели монодисперсности частиц, в то время как в эксперименте мы имеем дело с полидисперсной средой. Минимум области 560 нм тоже связан с полидисперсностью и аналогичен провалам в спектрах поглощения золей наночастиц серебра при их облучении резонансным лазерным излучением. Отметим, что исследование данного эффекта для золей серебряных наночастиц подробно рассмотрено в ряде работ [50, 92]. В них было продемонстрировано, что образование провалов возможно как в случае выгорания частиц, так и изменения свойств адсорбционного слоя, приводящего к сближению частиц и последующей спонтанной агрегации. Однако, в случае облучения лазерным пучком квантовых точек наряду с похожими механизмами, вызывающими возникновение провалов в спектрах поглощения, существуют специфические механизмы, связанные с сильным квантованием в полупроводниковых наночастицах. В ряде экспериментальных работ наблюдалось выжигание очень узких линий в спектрах золей квантовых точек, ширины которых совпадают с шириной полосы поглощения изолированной частицы [93-95], при этом в ряде случаев через несколько часов после облучения наблюдается затягивание этих провалов. Теоретические расчеты [96] показали, что одним из механизмов обратимого выжигания провалов является переход электрона из электрон-дырочной пары, образованной в результате облучения резонансным светом, в окружающую частицы среду. Электрон в таком состоянии при стабильной температуре окружающей среды может находиться до нескольких часов, в это время квантовые точки потерявшие электрон не поглощают, что на спектре поглощения проявляется в виде узкого спектрального провала.

Таким образом, наличие провалов в спектрах поглощения образцов, полученных в ходе проведения экспериментов по формированию пар из

квантовых точек, в области 560 нм после облучения на длинах волн 550–570 нм может быть обусловлено несколькими факторами. Во-первых, переходом возбужденного электрона во внешнюю среду, как уже было показано в ряде работ [96]. Во-вторых, как показали оценки в ходе облучения коллоидного раствора квантовых точек, температура отдельной частицы может подниматься почти на 800 К. Это может проводить как к выгоранию отдельных частиц, так и разрушению поверхностной пассивации частиц, ответственной за их оптические свойства.

Экспериментальные данные по спектрам поглощения квантовых точек CdTe после облучения на длинах волн, отличных от 555 нм, также были проанализированы с помощью метода наименьших квадратов. Полученные значения процента проагрегировавших частиц представлены в таблице 2.

Таблица 2. Процент прореагировавших частиц CdTe, после облучения на разных длинах волн

Длина волны облучения, нм	Процент прореагировавших частиц, %	Абсолютная погрешность
540	32	6,4
550	42	4,12
555	46,8	2,99
560	45,4	2,68
565	40,6	3,08
570	30,4	6,08

Как показали измерения необлученных частиц, максимум поглощения соответствует длине волны 525 нм, ширина на полувысоте составляет величину около 25 нм. Все длины волн облучения в соответствии с теорией в длинноволновой области спектра относительно максимума поглощения. Из таблицы 2 видно, что в достаточно широком диапазоне длин волн облучения процент прореагировавших частиц составляет величину от 30 до 46 %, что, по-видимому, связано с полидисперсностью частиц. В ходе облучения длинами волн

близкими к 525 нм происходит агрегация частиц, размеры которых меньше 2,9 нм в диаметре (что соответствует длине волны поглощения в 525 нм), при увеличении же длины волны облучаемого света в процесс размеры частиц также увеличиваются.

Как видно из представленных экспериментальных результатов, гипотеза о возникновении пар частиц качественно соответствует результатам эксперимента. Кроме того, представленные зависимости позволяют получить, как процентное соотношение самособранных пар, так и среднее расстояние между частицами в паре. Следует так же отметить, что увеличение времени экспозиции и интенсивности не приводит к значительному улучшению результатов экспериментов. Это, по-видимому, связано с тем, что частицы, находясь в глобулах, достаточно сильно связаны и не могут за счет броуновского движения подходить на расстояние взаимодействия. То есть процесс формирования структуры возможен лишь для тех частиц, которые изначально находились на расстоянии взаимодействия и за счет электродинамического взаимодействия смогли сагрегировать. Отметим, что энергия ванн-дер-ваальсова взаимодействия между частицами в паре при расстоянии между их центрами равному 10 нм по оценкам составляет величину около $2,5 \text{ } kT$, что позволяет говорить о термодинамической устойчивости образовавшейся структуры, с одной стороны, и оценить жесткость геля ($3,45 \cdot 10^{-5} \text{ Н/м}$), находящегося в межчастичном промежутке, с другой.

4.4 Выводы к главе 4

Совместные молекулярно-динамические и электродинамические расчеты лазерно-контролируемого формирования пары резонансных наночастиц выполнены с учетом потенциального барьера, образованного двойным электрическим слоем. Проведенное рассмотрение показывает, что процесс формирования структур определяется формой потенциальной кривой парного взаимодействия. Подбор параметров коллоидной среды (высота барьера), длины волны и интенсивности лазерного излучения позволяет осуществлять самосогласованное формирование наноструктур. Рассчитаны вероятность и время агрегации под действием лазерного излучения. Для объемной концентрации частиц 10^{-2} это время составляет величину около десятков наносекунд, что позволяет использовать импульсный лазер, для контролирования агрегации. При более низких концентрациях вероятность агрегации уменьшается, что может быть компенсировано увеличением частоты повторения импульсов.

Впервые экспериментально показано, что при воздействии лазерного излучения с необходимой длиной волны и интенсивностью на коллоидные растворы квантовых точек возможна управляемая светом самосборка пар частиц. Значения длин волн (555 - 560 нм) и интенсивность около 10^6 Вт/см² при которых происходит формирование пар частиц соответствуют модели, на основе которой были сделаны предварительные оценки вероятности самоорганизованной сборки. Увеличение экспозиции воздействия лазерного излучения не приводило к увеличению числа прореагировавших частиц, поскольку они изначально находились в глобуле, связи в которой не позволяют им перемещаться без внешнего воздействия. Оценки показывают, что при заданной интенсивности лазерного излучения образование пары возможно при расстоянии между частицами меньшим чем 19 нм.

Использованный здесь для анализа спектров поглощения метод позволил не только подтвердить наличие в облученном образце сформировавшихся пар, но и оценить процент прореагировавших частиц. Было продемонстрировано, что в

достаточно широком диапазоне длин волн облучения процент прореагировавших частиц составляет величину от 30 до 46 %. Это, по-видимому, связано с полидисперсностью частиц. Таким образом, высказанная ранее авторами идея о возможности формирования наноструктур с заданными параметрами и размерами меньше длины волны нашла экспериментальное подтверждение.

Заключение

1. В рамках диполь-дипольного взаимодействия и двухуровневой схемы показана принципиальная возможность формирования структур с заранее заданной геометрией во внешнем квазирезонансном поле из полупроводниковых и металлических наночастиц при интенсивностях поля ниже порога разрушения.

2. Показано, что уменьшение ширины резонанса изолированной частицы на порядок приводит к увеличению энергии взаимодействия также на порядок. При этом, спектральная селективность формирования структуры, состоящей из пары частиц, также увеличивается за счет уменьшения спектральной ширины потенциальной ямы.

3. При переходе через резонанс разность фаз колебаний наведенных дипольных моментов может изменяться на величину близкую к π , что является причиной возникновения дополнительных минимумов или максимумов в энергии взаимодействия.

4. Существует принципиальная возможность получения структуры, состоящей из трех и более частиц, в ходе поэтапного процесса их самосборки из уже сформированной пары при соответствующем подборе длины волны и ориентации внешнего поля.

5. Для объемной концентрации частиц в растворе 10^{-2} , вязкости среды $\eta=0,8902$ мПа·с и комнатной температуре время формирования пары частиц в поле лазерного излучения интенсивностью близкой к 10^6 Вт/см² составляет величину около десяти наносекунд. Это позволяет для осуществления процесса образования пары использовать коммерческий параметрический генератор света.

6. Спектрально-абсорбционный анализ позволяют утверждать, что в ходе эксперимента по формированию пар от 30 до 50% изначально одиночных частиц агрегируют в пары с межчастичным расстоянием около 11 нм.

7. Полученные в эксперименте результаты находятся в хорошем согласии с ранее проведенными расчетами самоорганизованной агрегации частиц в поле квазирезонансного лазерного излучения.

Список литературы

1. Chen, Y. Luminescent CdS quantum dots as selective ion probes/ Y. Chen, Z. Rosenzweig// *Anal. Chem.*–2002. –V.74. –P. 5132–5138.
2. Gan, T. Hydrothermal synthetic mercaptopropionic acid stabled CdTe quantum dots as fluorescent probes for detection of Ag⁺/ T. Gan, Y. Zhang, N. Zhao, et. al.// *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.*–2012.–V. 99.–P. 62–68.
3. Vaishnavi, E. “Turn-on-off-on” fluorescence switching of quantum dots– cationic porphyrin nanohybrid: a sensor for DNA/ E. Vaishnavi, R.m Renganathan// *Analyst.*– 2014.–V.139.– P. 225–234.
4. Frasco, M. F. Semiconductor Quantum Dots in Chemical Sensors and Biosensors/ M. F. Frasco, N. Chaniotakis// *Sensors.*– 2009.–V.9.– P. 7266-7286.
5. Mirkin, C. A. A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials// C.A. Mirkin, L. Robert, R.C. Mucic, J.J. Storhoff// *Nature.*– 1996.– V.382.– P.607.
6. Schofield, C. L. Glyconanoparticles for the Colorimetric Detection of Cholera Toxin/ C. L. Schofield, R. A. Field, D. A. Russell// *Anal. Chem.*–2007.– V.79.– P.1356.
7. Liu, J. Accelerated Color Change of Gold Nanoparticles Assembled by DNazymes for Simple and Fast Colorimetric Pb²⁺ Detection/ J. Liu, Y. Lu// *J. Am. Chem. Soc.*–2004.– V.126.– P.12298.
8. Liu, J. Formation of an ozonide by electron-transfer photooxygenation of tetraphenylloxirane. Cosensitization by 9,10-dicyanoanthracene and biphenyl/ J. Liu, Y. Lu// *J. Am. Chem. Soc.*–2003.– V.125.– P.6642.
9. Lin, S. Y. A Cooperative Effect of Bifunctionalized Nanoparticles on Recognition: Sensing Alkali Ions by Crown and Carboxylate Moieties in Aqueous Media/ S. Y. Lin, C. h. Chen, M. C. Lin, H. F. Hsu/ *Anal. Chem.*–2005.–V.77.– P. 4821.

10. Stewart, M. E. Nanostructured Plasmonic Sensors/ M. E. Stewart, C. R. Anderton, L. B. Thompson // *Chem. Rev.*– 2008.–V.108.– P. 494-521.
11. Klinkova, A. Self-assembled plasmonic nanostructures/ A. Klinkova, R. M. Choueiri, E. Kumacheva// *Chem. Soc. Rev.*– 2014.– V.43.– P. 3976-3991.
12. Xue, M. Hydrogen bond breakage by fluoride anions in a simple CdTe quantum dot/gold nanoparticle FRET system and its analytical application/ M. Xue, X. Wang, H. Wang// *Chem. Commun.*– 2011.–V.47.– P. 4986–4988.
13. Lal, S. Nanoshell-Enabled Photothermal Cancer Therapy: Impending Clinical Impact/ S. Lal, S. E. Clare, N. J. Halas// *Accounts of chemical research.*– 2008.– V.41.– No.12.– P. 1842-1851.
14. Fang, M. Quantum Dots for Cancer Research: Current Status, Remaining Issues, and Future Perspectives/ M. Fang, C.-W. Peng, D.-W. Pang, et.al.// *Cancer Biol Med.*– 2012.– V.9.– P. 151-163.
15. Kim, M.R. Semiconductor and Metallic Core–Shell Nanostructures: Synthesis and Applications in Solar Cells and Catalysis/ M. R. Kim, Z. Xu, G.Chen, and D. Ma// *Chem. Eur. J.*– 2014.– V.20.– P. 11256 – 11275.
16. Tang, J. Schottky Quantum Dot Solar Cells Stable in Air under Solar Illumination/ J. Tang, X. H. Wang, L. Brzozowski, et.al.// *Adv. Mater.*–2010.–V.22.–P. 1398 –1402.
17. Chen, J. Fabrication of TiO₂ nanocrystals/nanorods composites thin film electrode: Enhanced performance of dye-sensitized solar cells/ J. Chen, W. Fu, G. Yuan, et.al.// *Materials Letters.*–2014.– V. 135.– P. 229-232.
18. Habibi, M.H. Photocatalytic degradation of Brilliant Red M5B using four different nanocomposites (ZnFe₂O₄, porous ZnFe₂O₄, ZnFe₂O₄–TiO₂, FeTiO₃) coated on glass/ M. H. Habibi, A. H. Habibi// *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.*–2014.– V.20.– P. 2964–2968.
19. Yamada, Y. Nanocrystal bilayer for tandem catalysis/ Y. Yamada, C.-K. Tsung, W. Huang et.al.// *Nature Chemistry.*–2011.– V.3.– P. 372-376.

20. Schuller, J. A. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation/ J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai// *Nature materials*.–2010. – V.9.– P. 193-204.
21. Choy, W.C.H. Recent Advances in Transition Metal Complexes and Light-Management Engineering in Organic Optoelectronic Devices/ W. C. H. Choy, W. K. Chan, Y. Yuan// *Adv. Mater.*–2014.– DOI: 10.1002/adma.201306133
22. Ozbay, E. Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions/ E. Ozbay// *Science*.–2006.–V.311.–N.5857.– P. 189-193.
23. Zabet-Khosousi, A. Charge Transport in Nanoparticle Assemblies/ A. Zabet-Khosousi, Al-Amin Dhirani// *Chemical Reviews*.–2008.– V.108.– N.10.– P. 4072-4124.
24. Yamazaki, K. 5-nm-Order Electron-Beam Lithography for Nanodevice Fabrication/ K. Yamazaki, H. Namatsu// *Jpn. J. Appl. Phys.*–2004.– V.43.– P. 3767.
25. Gierak, J. Optimization of experimental operating parameters for very high resolution focused ion beam applications/ J. Gierak, C. Vieu, M. Schneider, // *Vac. Sci. Technol. B*.– 1997.– V.15– P.2373.
26. Haynes, C. L. Nanosphere Lithography:□ A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics/ C. L. Haynes, R. P. Van Duyne// *J. Phys. Chem. B*.–2001.–V.105. P. 5599.
27. Hulteen, J. C. Surface-Enhanced Hyper-Raman Scattering (SEHRS) on Ag Film over Nanosphere (FON) Electrodes:□ Surface Symmetry of Centrosymmetric Adsorbates/ J. C. Hulteen, M. A. Young, R. P. Van Duyne// *Langmuir*.–2006.– V.22.– P. 10354.
28. Aizpurua, J. Optical Properties of Gold Nanorings/ J. Aizpurua, P. Hanarp, D.S. Sutherland// *J.Phys. Rev. Lett.*–2003.– V.90– P. 057401.
29. Hanarp, P. Control of nanoparticle film structure for colloidal lithography/ P. Hanarp, D. S. Sutherland, J.Gold, et.al.// *Colloids Surf., A*.– 2003.–V.214.– P. 23.
30. Xu, L. Gold nanorod ensembles as artificial molecules for applications in sensors/ L. Xu, H. Kuang, L. Wang, C. Xu// *J. Mater. Chem.*– 2011.–V.21.– P. 16759–16782.

31. Mahlambi, M. M. Layer-by-Layer Self-Assembled Metal-Ion- (Ag-, Co-, Ni-, and Pd-) Doped TiO₂ Nanoparticles: Synthesis, Characterisation, and Visible Light Degradation of Rhodamine B/ M. M. Mahlambi, A. K. Mishra, S. B. Mishra et.al// Journal of Nanomaterials.– 2012.– Article ID 302046.
32. Akcora, P. Anisotropic self-assembly of spherical polymer-grafted nanoparticles/ P. Akcora, H. Liu, S. K. Kumar et.al// Nature Materials. – 2009.– V.8.– P. 354-359.
33. Boal, A. K. Self-assembly of nanoparticles into structured spherical and network aggregates/ A. K. Boal, F. Ilhan, J. E. DeRouchey, et.al/ Nature.– 2000.– V.404.– Is.6779.– P. 746-748.
34. He, H.X. Fabrication of Designed Architectures of Au Nanoparticles on Solid Substrate with Printed Self-Assembled Monolayers as Templates/ H. X. He, H. Zhang, Q. G. Li, et.al// Langmuir.–2000.–V.16.– P.3846–3851.
35. Li, X.M. Reactive self-assembled monolayers on flat and nanoparticle surfaces, and their application in soft and scanning probe lithographic nanofabrication technologies/X. M. Li, J. Huskens, D. N. Reinhoudt// J. Mater. Chem.– 2004.– V.14.– P.2954–2971.
36. Kinge, S. Self-Assembling Nanoparticles at Surfaces and Interfaces/ S. Kinge, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt// Chemphyschem.– 2008.– V. 9.– Is. 1.– P. 20-42.
37. Leibowitz, F. A. Structures and Properties of Nanoparticle Thin Films Formed via a One-Step Exchange–Cross-Linking–Precipitation Route/ F. A. Leibowitz, W. X. Zheng, M. M. Maye, C. J. Zhong// Anal. Chem.–1999.– V.71.– P.5076–5083.
38. Katz, E. Integrated Nanoparticle–Biomolecule Hybrid Systems: Synthesis, Properties, and Applications/ E. Katz, I. Willner// Angew. Chem.–2004.– V.116.– P.6166–6235.
39. Niemeyer, C. Self-assembled nanostructures based on DNA: towards the development of nanobiotechnology/ C. Niemeyer// Curr. Opin. Chem. Biol.–2000.– V.4.– P.609–618.

40. Gong, J. Self-assembly of noble metal nanocrystals: Fabrication, optical property, and application/ J. Gong, G. Li, Z. Tang// *Nano Today*.–2012.–V.7.– Is. 6.– P. 564–585.
41. Prasad, B. L. V. Gold Nanoparticle Superlattices/ B. L. V. Prasad, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde// *Chem. Soc. Rev.*– 2008.–V.37.–P. 1871–1883.
42. Ding, T. Fabrication of 3D Photonic Crystals of Ellipsoids: Convective Self-Assembly in Magnetic Field/ T. Ding, K. Song, K. Clays, et.al.//*Adv. Mater.*– 2009.–V.21.– P.1936–1940.
43. Motornov, M. Field-Directed Self-Assembly with Locking Nanoparticles/ M. Motornov, S. Z. Malynych, D. S. Pippalla// *Nano Lett.*– 2012.– V.12.– P. 3814–3820.
44. Bahns, T. Optically Directed Assembly of Continuous Mesoscale Filaments/ T. Bahns, S. K. R. S. Sankaranarayanan, S. K. Gray, et.al.// *Physical Review Letters*.– 2011.– V.106.– P. 095501.
45. Srivastava, S. Light-Controlled Self-Assembly of Semiconductor Nanoparticles into Twisted Ribbons/ S. Srivastava, A. Santos, K. Critchley, K. Kim, et.al.// *Science*.–2010.– V.327.– N.5971.– P.1355-1359.
46. Park, J. Self-assembly of nanoparticles into heterogeneous structures with gradient material properties/ J. Park, W. Lu// *Physical Review E*.–2011.– V.83.– N. 3.– P.031402.
47. Klajn, R. Light-controlled self-assembly of reversible and irreversible nanoparticle suprastructures/ R. Klajn, K. J. M. Bishop, B. A. Grzybowski// *PNAS*.– 2007.– V.104.– N.25.– P. 10305–10309.
48. Summers, M. D. Directed assembly of optically bound matter/ M. D. Summers, R. D. Dear, J. M. Taylor, and G. A.D. Ritchie// *OPTICS EXPRESS*.–2012.– V.20.– N.2.– P. 1001.
49. Zhang, Y. Optical trapping and light-induced agglomeration of gold nanoparticle aggregates/ Y. Zhang, C. Gu// *PHYSICAL REVIEW B*.– 2006.– V.73.– P. 165405.

50. Карпов, С.В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов/ С.В. Карпов, В.В. Слабко.– Новосибирск: Издательство СО РАН, 2003.– 265с.
51. Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots/ ed. A. L. Rogach.– New York: SpringerWienNewYork, 2008.– 372 p.
52. Гапоненко, С. В. Оптика наноструктур/ С. В. Гапоненко, Н. Н. Розанов, Е. Л. Ивченко и др.; под редакцией А. В. Федорова.– СПб «Недра», 2005.– 326 с.
53. Polarons and excitons / eds C.G. Kuper, G.D. Whitfield.– New York: Plenum, 1963.
54. Many-particle physics/ G.D. Mahan.– New York: Plenum, 1990.
55. Букаемский, А. А. Физико-химические свойства порошка Al_2O_3 взрывного синтеза/ А. А. Букаемский, А. Г. Белошапко, А. П. Пузырь// Физика горения и взрыва.– 2000.– Т.36.– № 5.– С. 119–125.
56. Лямкина, Н.Э. Легированный хромом ультрадисперсный Al_2O_3 взрывного синтеза/ Н.Э. Лямкина, Г.А. Чиганова, В.В. Слабко и др.// Неорганические материалы.– 2005.– Т.41.– № 8.– С. 948-954.
57. Куликин, А.Б Люминесценция примесных 3d- и 4f- ионов в различных кристаллических формах Al_2O_3 / А.Б.Куликин, С.П. Феофилов, Р.И. Захарченя// Физика твердого тела.– 2000.– Т.42– вып.5.– С. 838.
58. Миногин, В.Г. Давление лазерного излучения/ В.Г. Миногин, В.С. Летохов.– М.: Наука, 1986.
59. Balykin, V.I. Electromagnetic trapping of cold atoms/ V.I. Balykin, V.G. Minogin, V.S. Letokhov// Rep. Progr. Phys.– 2000.– V.63.– P. 1429.
60. Krasnov, I. V. All-optical trapping of strongly coupled ions/ I. V. Krasnov, L. P. Kamenshchikov// Optics Communications.– 2014.– V. 312.– P. 192-198.
61. Krasnov, I. V. Three-dimensional localization of atoms in the polychromatic optical superlattice/ I. V. Krasnov// Physics Letters A.– 2011.– V.375.– Is.24.– P. 2471-2478.

62. Жукова, Н.И. Взаимодействие атомов в световом поле/ Н.И. Жукова, А.П. Казанцев, Э.Ф. Казанцев, и др.// ЖЭТФ.– 1976.– Т.76.– №3.– С. 896-907.
63. Гадамский, О.Н. Размерные резонансы в двухатомных наноструктурах и характеристики их голограмм/ О. Н. Гадамский, А. С. Куницын // Ж. прикл. спектр.–2000.– Т.67.– С. 777.
64. Гадамский, О.Н. Принцип конструирования атомных связей в лазерном поле/ О.Н. Гадамский, А.Г. Глухов // Письма в ЖЭТФ– 2005.– Т. 82.– вып. 2.– С. 63.
65. Слабко, В.В. Управляемая внешним световым полем самоорганизованная агрегация малых металлических частиц /В.В. Слабко, Г.Г. Хачатрян, А.С. Александровский// Письма в ЖЭТФ.– 2006.– Т.84.– С. 360.
66. Markel, V. A. Small-particle composites. I. Linear optical properties /V. A. Markel, V. M. Shalaev, E. B. Stechel, et.al// Phys. Rev. B.– 1996.– V.53.–I.5.– P. 2425-2436.
67. Zhao, L. The Extinction Spectra of Silver Nanoparticle Arrays:□ Influence of Array Structure on Plasmon Resonance Wavelength and Width/ L. Zhao, K.L. Kelly, and G.C. Schatz// J. Phys. Chem. B.– 2003.– V.107.– P. 7343-7350.
68. Slabko, V.V. Laser-induced interaction of multilevel quantum dots/ V.V Slabko, A. A. Glushkov, A.S. Tsipotan, et.al.// to be published.
69. Marcelo, A.-S. Dielectric Functions of Semiconductor Nanoparticles from the Optical Absorption Spectrum: The Case of CdSe and CdS/ A.-S. Marcelo, F. R. Di, G. Guido// J. Phys. Chem.– 2010.– V.114.– P. 3776-3780.
70. Ельяшевич, М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия/ М.А. Ельяшевич– 2-е изд.– М.: Эдиториал УРСС, 2001 – 896 с.
71. Rechberger, W. Optical properties of two interacting gold nanoparticles/ W. Rechberger, A. Hohenau, A. Leitner, et.al.// Optics Communications.– 2003.– V. 220.– P. 137–141.
72. Härtling, T. Optically controlled interparticle distance tuning and welding of single gold nanoparticle pairs by photochemical metal deposition/ T. Härtling, Y. Alaverdyan, A. Hille et.al.// Optics Express.– 2008.– V.16.– N.16.– P. 12362.

73. Li, Z. Optical forces on interacting plasmonic nanoparticles in a focused Gaussian beam/ Z. Li, M. Käll, H. Xu// *Physical Review B*.– 2008.– V.77.– P.085412.
74. Van Vlack, C. Optical forces between coupled plasmonic nanoparticles near metal surfaces and negative index material waveguides/ C. Van Vlack, P. Yao, S. Hughes// *Physical Review B*.– 2011.– V.83.– P. 245404.
75. Liu, L. Comparison investigation of near- and far-field properties for plasmon resonance of silver nanosphere dimmers/ L. Liu, B. Wang, X. Cao, X. Xu, et.al.// *Photonics and Nanostructures–Fundamentals and Applications*.– 2012.– V.10.– P. 16–24.
76. Zelenina, A. S. Enhanced optical forces between coupled resonant metal nanoparticles/ A. S. Zelenina, R. Quidant, M. Nieto-Vesperinas// *Optics Letters*.– 2007.– V. 32.– Is.9.– P. 1156-1158.
77. Аверьянов, Е. М. Смешивание молекулярных возбуждений в одноосном жидком кристалле/ Е. М. Аверьянов// *ЖЭТФ*. –1995. – Т.108. – С. 258.
78. Luk'yanchuk, B. The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials/ B. Luk'yanchuk, N. I. Zheludev, S. A. Maier// *Nature materials*.–2010.– V.9– P. 707-715.
79. Yan, J.Y. Optical properties of coupled metal-semiconductor and metal-molecule nanocrystal complexes: Role of multipole effects/ J.Y. Yan, W. Zhang, S. Duan, et.al.// *Phys. Rev. B*. –2008.– V.77– P. 165301.
80. Slabko, V.V. Photostimulated aggregation of ultradispersoidal silver particles into fractal clusters/ V. V. Slabko, S. V. Karpov, V. I. Zaitsev, et al.// *Journal of Physics-Condensed Matter*.– 1993.– V.5.– I.39.– P. 7231-7238.
81. Studart, A.R. Colloidal stabilization of nanoparticles in concentrated suspensions/A.R. Studart, E. Amstad, and L. J. Gauckler// *Langmuir*.– 2007.– V.23.– I.3.– P. 1081–1090.
82. Karpov, S.V. General principles of the crystallization of nanostructured disperse systems / S.V. Karpov, I.L. Isaev, A.P. Gavriluk, et.al.// *Colloid Journal*.– 2009.– V.71.– I.3.– P. 313-328.

83. Bouhaik, I.S. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of TiO₂ nanoparticles: Application to the modeling of their aggregation kinetics/ I.S. Bouhaik, P. Leroy, P. Ollivier, et.al// *Journal of Colloid and Interface Science*.– 2013.– V.406.– P. 75-85.
84. Karpov, S. V. Physical Principles of the Photostimulated Aggregation of Metal Sols/ S. V. Karpov, V. V. Slabko, G. A. Chiganova// *Colloid Journal*.–2002.– V.64.– I.4.– P. 425-441.
85. Karpov, S.V. Observation of the two-photon photoelectric effect in low-intensity optical fields during photostimulated fractal aggregation of colloidal silver/ S.V. Karpov, A.K. Popov, V.V. Slabko// *JETP LETTERS*.– 1997.– V.66.– I.2.– P. 106-110.
86. Bui, H. Programmable Periodicity of Quantum Dot Arrays with DNA Origami Nanotubes/ H. Bui, C. Onodera, C. Kidwell, et.al// *Nano Lett.*– 2010.– V.10.– P. 3367–3372.
87. Zhitomirsky, D. Colloidal Quantum Dot Photovoltaics: The Effect of Polydispersity/ D. Zhitomirsky, I. J. Kramer, A. Labelle, et.al// *Nano Lett.*– 2012.– V.12.– P. 1007–1012.
88. Gaponik, N. Progress in the Light Emission of Colloidal Semiconductor Nanocrystals/ N. Gaponik, S.G. Hickey, D. Dorfs, et.al// *Small*.– 2010.– V.6.– N.13.– P. 1364–1378.
89. Chen, H. Self-Assembly of TGA-Capped CdTe Nanocrystals into Three-Dimensional Luminescent Nanostructures/ H. Chen, V. Lesnyak, N. C. Bigall// *Chem. Mater.*–2010.– V.22.– P. 2309–2314.
90. Lesnyak, V. Colloidal semiconductor nanocrystals: the aqueous approach/ V. Lesnyak, N. Gaponik and A. Eychmuller// *Chem. Soc. Rev.*– 2013. V.42.– P. 2905-2929.
91. Yu, W.W. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals/ W.W. Yu, L. Qu, W. Guo, et.al// *Chem. Mater.*– 2003.– V.15.– P. 2854-2860.

92. Ershov, A. E. Optodynamic phenomena in aggregates of polydisperse plasmonic nanoparticles/ A. E. Ershov, A. P. Gavriluk, S. V. Karpov, P. N. Semina// Appl. Phys. B. – 2014.– V. 115.– I. 4.– P. 547-560.
93. Masumoto, Y. Persistent hole burning in semiconductor nanocrystals/ Y.Masumoto// J. Lumin.– 1996.– V. 70.– P. 386–399.
94. Naoe K. Persistent spectral hole burning in semiconductor nanocrystals /K. Naoe, L. G. Zimin, Y. Masumoto// Phys. Rev. B.– 1994.– V. 50.– I. 18.– P. 200–210.
95. Masumoto Y. Observation of persistent spectral hole burning in CuBr quantum dots /Y. Masumoto, T. Kawazoe, T.Yamamoto// Phys. Rev. B.– 1995.– V. 52.– P. 4688–4691.
96. Кручинин С.Ю. Спектроскопия выжигания долгоживущих провалов в системе квантовые точки--матрица: квантово-размерный эффект Штарка и электропоглощение /С.Ю.Кручинин, А.В.Федоров// ФТТ.–2007.–Т. 49.– В. 5.– С. 917–924.