



ОПТИЧЕСКАЯ ПАМЯТЬ

АГРЕГАТОВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

С. Карпов, д.ф.-м.н.,
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, karpov@iph.krasn.ru

Исследование нанокolloидов представляет практический интерес по многим причинам. Их можно использовать для повышения чувствительности спектральных методов анализа состава веществ, в устройствах оптической записи информации, для создания новых типов метаматериалов и синтеза самоорганизующихся сверхрешеток различной размерности, включая фотонные кристаллы, которые могут найти применение в наносенсорике и в задачах управления электромагнитным излучением на наномасштабах. В статье показано, что ключевую роль в оптических эффектах играет локальная анизотропия окружения частиц в агрегате другими его частицами.

В работе [1] были изложены некоторые представления об оптических свойствах металлических плазмонно-резонансных нанокolloидов, причинах их резкой цветовой изменчивости, эволюции спектров экстинкции в процессе агрегации дисперсной фазы и связанных с этим процессов. Объяснение всех этих явлений сводится к одному очень существенному вопросу: каково происхождение эффекта усиления локальных электромагнитных полей в сильно неупорядоченных, фрактальных агрегатах металлических наночастиц? Именно с этим эффектом связаны изменения спектров экстинкции нанокolloидов, проявление фотохромных реакций и наблюдение гигантских нелинейно-оптических откликов.

До недавнего момента времени авторы большинства известных работ проявление необычных оптических свойств неупорядоченных агрегатов металлических наночастиц и присутствие в них эффекта локального поля приписывали именно их фрактальной структуре. Фрактальная геометрия таких агрегатов, то есть их масштабная инвариантность, подтверждается дробным показателем степени в зависимости количества частиц в агрегате (N), охватываемых сферой гирации с радиусом R_g , от величины этого радиуса:

$N = (R_g / \langle r \rangle)^D$, где $\langle r \rangle$ - средний по агрегату радиус

частиц, $R_g = \sqrt{\langle |r_c - r_i|^2 \rangle}$, r_c - координаты центра масс агрегата, r_i - координаты i -ой частицы. Отсюда $D = \log N / \log [R_g / \langle r \rangle]$ - фрактальная размерность. В работе [2] показано, что образование рыхлых коллоидных агрегатов (как примера физических фракталов), в отличие от случайных и плотно упакованных коллоидных структур, является причиной резкого изменения оптических характеристик коагулирующих золь металлов. Это, в частности, наблюдается в их спектрах экстинкции.

В наших работах [3-5] мы впервые обратили внимание на то, что данный подход требует существенного уточнения. Более того, в этих работах мы утверждаем, что уникальность физических свойств фрактальных коллоидных структур базируется на другом их фундаментальном свойстве - локальной анизотропии окружения частиц в агрегате другими его частицами. Именно эта структурная особенность физических фракталов играет ключевую роль в оптических эффектах. Она наиболее универсальна применительно к описанию взаимодействия агрегатов сферических наночастиц с внешними полями. При этом показано [3, 4], что от фрактальной размерности

В агрегатов эффект усиления локального поля не зависит.

Анизотропия локального окружения присуща фрактальным коллоидным агрегатам из-за характерной для них цепочечной структуры (рис.1). Такой тип структуры является принципиально важным отличительным признаком фрактальных агрегатов. И в свою очередь, именно он становится первопричиной возникновения локально усиленных электромагнитных полей вблизи резонансных внешнему излучению частиц таких агрегатов. Возникновение локальных полей сопровождается появлением у объектов подобного типа целой гаммы уникальных физических свойств, среди которых особый интерес представляют оптические и нелинейно-оптические свойства.

Для того чтобы прояснить смысл понятия локальной анизотропии, используем качественные модели. Прежде всего обратим внимание на то, что в разветвленных цепочечных структурах коллоидных фрактальных агрегатов каждая их частица имеет сильно анизотропное окружение, состоящее из других частиц. Проиллюстрируем наглядно механизм влияния локальной анизотропии окружения частиц в коллоидных агрегатах на распределение в них локальных электромагнитных полей. Рассмотрим его как диполь-дипольное взаимодействие в системе малых металлических частиц сферической формы и одинакового размера, расположенных близко и помещенных во внешнее высокочастотное электрическое поле (рис.2).

Рассмотрим формирование самосогласованного поля в месте расположения пробной частицы (отмечена пунктирной окружностью) при диполь-дипольном взаимодействии частиц во внешнем переменном электрическом поле E (направление поляризации внешнего поля с вертикальным направлением поляризации обозначено вертикальной стрелкой). Конфигурации силовых линий полей

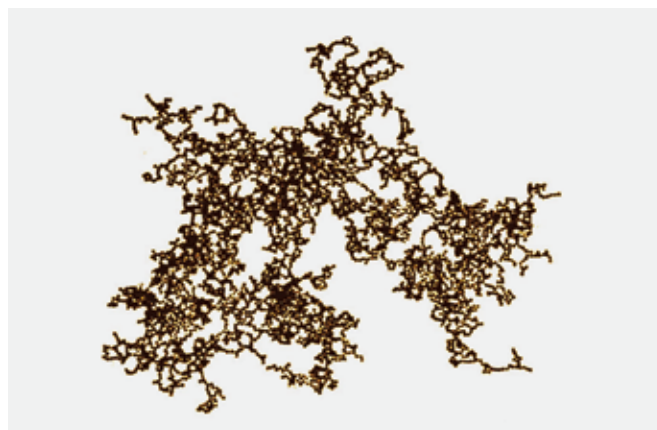


Рис.1. Коллоидный агрегат, состоящий из нескольких тысяч металлических наночастиц и его цепочечная структура

собственного наведенного диполя на частице (см. рис.2 а) отличаются от разных вариантов окружения отдельной (пробной) частицы другими частицами (см. рис.2 б-г). Прежде всего, рассмотрим случаи максимально анизотропного окружения пробной частицы. Рядом могут быть помещены поперечные по отношению к направлению внешнего поля E ($O1$, $O2$) (см. рис.2 г) или продольные ($C1$, $C2$) (см. рис.2 в) пары частиц. Свойством диполь-дипольного взаимодействия является то, что самосогласованное поле, создаваемое наведенными на соседних частицах диполями, обращается в нуль при усреднении по сферически симметричному распределению (см. рис.2 б). Видно, что силовые линии полей диполей, наведенных на частицах, поперечно и продольно ориентированных по отношению к направлению поляризации, входят в пробную частицу в противоположных направлениях. В такой геометрии при строгом усреднении вклада всех соседних частиц, окружающих пробную частицу, в трехмерном случае они взаимно компенсируются, при этом локальное поле не отличается от внешнего. Если оставить

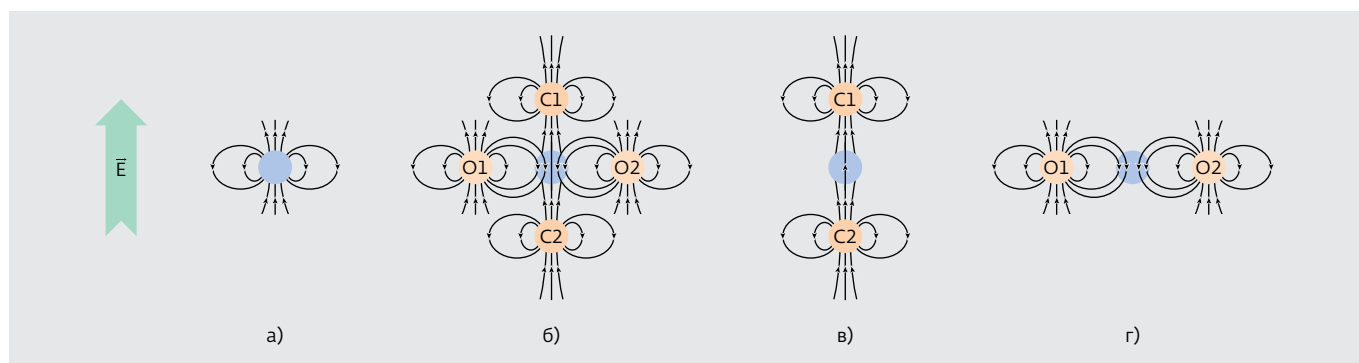


Рис.2. Формирование самосогласованного поля в месте расположения пробной частицы при диполь-дипольном взаимодействии частиц во внешнем переменном электрическом поле E с вертикальным направлением поляризации: а) – поле собственного наведенного диполя на частице; б) – поле при изотропном окружении пробной частицы, в) – поле от пары частиц, продольной направлению внешнего поля (C1, C2); г) – поле от поперечной пары частиц (O1, O2)

только поперечные пары окружающих частиц (O1, O2), то они создадут добавку к локальному полю вблизи пробной частицы, которая, в отличие от изотропного окружения, оказывается нескомпенсированной и приобретает отрицательный знак. В случае же только продольно расположенных пар такая добавка положительна. То есть под влиянием продольно расположенных конфигураций частиц (C1, C2) локальное поле вокруг пробной усиливается за счет их самосогласованного поля. Разумеется, при оценке вклада в локальное поле пар (C1, C2) и (O1, O2) необходимо учитывать их ориентацию по отношению к направлению поля: изменение угла вызовет соответствующее изменение вклада. Подчеркнем, что представленное рассмотрение является чисто качественным.

В реальных дисперсных системах, например в агрегированных золях серебра, локальные поля, создаваемые всеми окружающими частицами из продольных конфигураций частиц агрегатов, могут усиливаться в десятки и сотни раз. Это происходит на оптических частотах благодаря резонансному характеру взаимодействия и достаточно высокой добротности поверхностного плазмонного резонанса. Элементарные выражения, позволяющие в дипольном приближении выполнить приблизительные количественные оценки фактора усиления локального поля ($\Lambda_i = E_i / E$) вблизи произвольной i -ой металлической частицы агрегата, приводятся, в частности, в работе [3]. Фактор Λ связан с ϵ' – действительной и ϵ'' – мнимой частями диэлектрической проницаемости материала частицы. В дипольном приближении можно показать, что вблизи резонанса в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра с учетом изменения поляризуемости частиц

вследствие их дипольного взаимодействия в агрегате выполняется условие $\Lambda = (\epsilon' - 1)^2 / 3\epsilon''$.

Соотношение для фактора усиления локального поля в парных агрегатах (димерах), погруженных в среду с диэлектрической проницаемостью ϵ_h , получается из следующих рассуждений. Локальное поле вблизи частиц парного агрегата состоит из внешнего поля (E) и поля, создаваемого наведенным на соседней частице диполем: $E_i = E + d_i / r_{12}^3$, где r_{12} – расстояние между частицами, $d_i = \chi_0 E_i$ – наведенный на частицах дипольный момент, χ_0 – поляризуемость частиц [1,2]. Тогда выражение для напряженности локального поля приобретает вид $E_i = E / |1 - \chi_0 r_{12}^{-3}| \sim (\epsilon'^2 / 3\epsilon'' \epsilon_h) E$. Для получения последней части этого выражения использовано соотношение $|\epsilon'| \gg \epsilon'', \epsilon_h$ и условие резонанса ($\omega = \omega_{pl}$ – частота поверхностного плазмонного резонанса), при котором знаменатель в выражении для отношения E_i / E стремится к нулю $\text{Re}(1 - \chi_0 r_{12}^3) = 0$. Учитывая, что для частиц серебра в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра $|\epsilon'| \gg 1$ и возрастает с увеличением длины волны λ , а $\epsilon'' \sim 1$, получаем значение Λ_i порядка 50–100 и более.

Отметим, что в реальных условиях картина взаимодействия частиц оказывается гораздо более сложной из-за мультипольного характера взаимодействий. Тем не менее, тенденция к уменьшению локального поля вблизи частиц с изотропным окружением проявляется и в этом случае.

Каковы причины изменения резонансной частоты частиц внутри агрегата и как этот эффект связан с изменением локального поля? Увеличение локального поля вблизи отдельных частиц агрегата, как уже отмечалось, сопровождается сдвигом их резонансной частоты. В основополагающих работах по оптике фрактальных наноагрегатов [2, 7]



эффект уширения полосы поглощения был продемонстрирован как наиболее существенный при учете межчастичного взаимодействия.

Для объяснения этого эффекта ограничимся качественным рассмотрением на моделях элементарного димера (пары связанных частиц) и тримера. В простейшем случае дипольного приближения деполяризующее поле возникает между разноименными полюсами соседних частиц, которые непосредственно примыкают к пробной частице с противоположных сторон (рис.3). Так например, в продольном окружении вблизи как положительного, так и отрицательного полюса произвольной пробной частицы в каждый момент времени находится противоположный по заряду полюс соседней частицы (см. рис.3 а). Синхронное взаимодействие с этими полюсами осциллирующего дипольного момента пробной частицы ослабляет притяжение полюсов собственного диполя пробной частицы. Это заметно при появлении низкочастотного сдвига его резонансной частоты (частоты плазмонного резонанса металлической частицы). Качественно это можно интерпретировать как уменьшение эффективного

коэффициента упругости осциллятора Лоренца (K_L), вызывающего изменение резонансной частоты в соответствии с ранее приведенным выражением $\omega_{pl} = \sqrt{K_L} / m_e$. В определенном смысле данный эффект аналогичен действию деполяризующего поля в полости диэлектрической матрицы, в которую помещена металлическая частица.

В поперечном же окружении (см. рис.3 б) деполяризующее поле от соседних частиц меняет знак и совпадает с внешним полем, но направлено противоположно самосогласованному. Это происходит потому, что при поперечном расположении частиц как положительный, так и отрицательный полюсы диполя пробной частицы испытывают на себе притяжение не только со стороны противоположного полюса собственного диполя, но и противоположных полюсов близкорасположенных соседних частиц (на рис. 3 б, действующие силы отмечены стрелками). Такое взаимодействие (без учета зарядов изображения) приводит к возрастанию коэффициента и сопровождается высокочастотным сдвигом резонансной частоты пробной частицы. Количественно же эффект сдвига

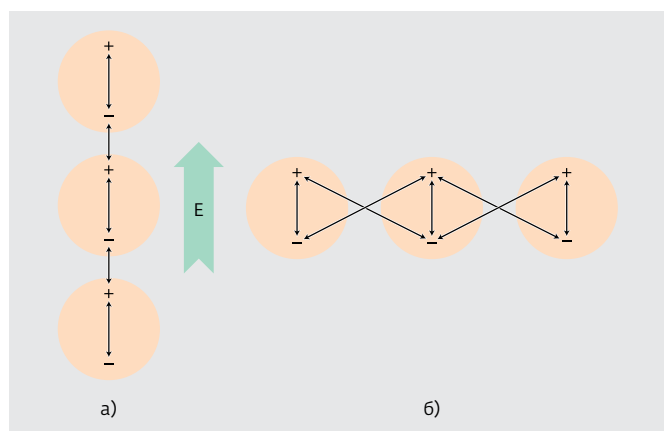


Рис.3. Электрические взаимодействия наведенных диполей на металлических наночастицах в продольных (а) и поперечных (б) тримерах из частиц

резонансной частоты частиц внутри агрегата можно рассчитать с помощью метода связанных диполей или метода связанных мультиполей (рис.5 в работе [1]). На рис.4 показано изменение спектра плазмонного поглощения димера из наночастиц серебра при различном его положении по отношению к направлению поляризации.

Локальные амплитуды самосогласованного и деполаризующего полей различны, но взаимосвязаны.

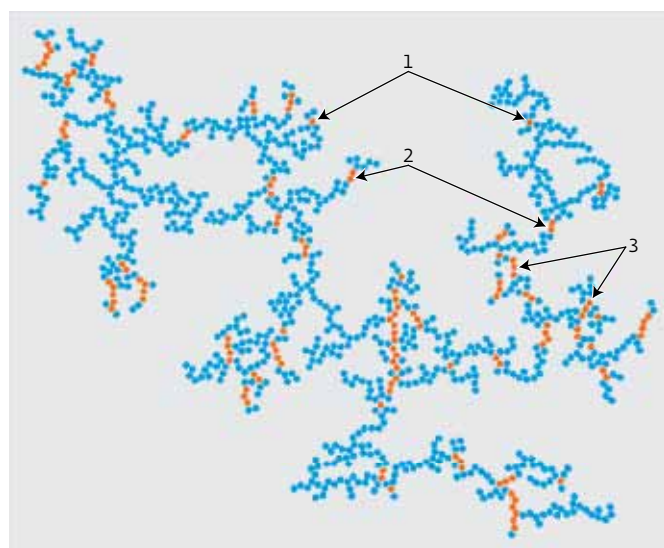


Рис.5. Цепочная структура коллоидного Ag-агрегата с расположенными в ней резонансными доменами для фиксированной длины волны в длинноволновом крыле спектра плазмонного поглощения (белым выделены домены продольных конфигураций по отношению к направлению внешнего поля с вертикальной поляризацией; отмечены конфигурации различного типа: 1 – одиночные частицы, 2 – димеры, 3 – тримеры и более многочастичные домены)

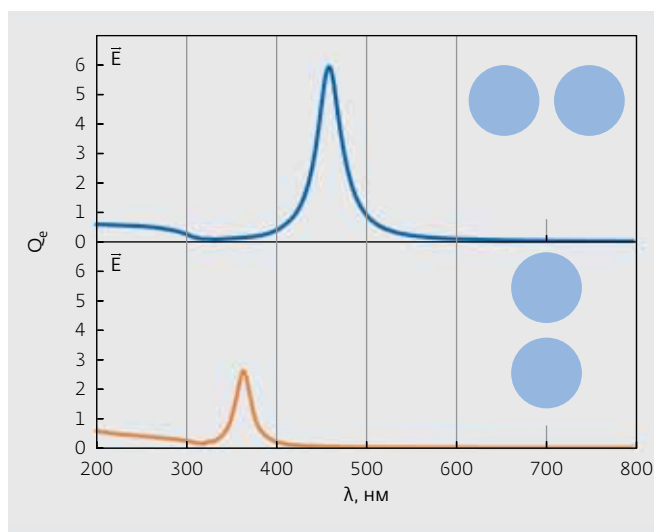


Рис.4. Изменение спектра димера из Ag-наночастиц при его различных ориентациях по отношению к внешнему полю (дипольное приближение)

Причина в том, что доминирующий вклад в усиление локального поля вблизи пробной частицы и деполаризующее поле создаются одними и теми же дипольными (мультипольными) моментами, наведенными на соседних частицах, которые входят в ближайшую координационную сферу. То есть, чем больше самосогласованное поле в агрегатах связанных частиц, тем больше и деполаризующее поле, следовательно, тем большим будет сдвиг резонансной частоты пробной частицы. Соответственно, чем больше разброс значений локального поля вблизи частиц агрегата, определяемый разнообразием конфигураций окружения частиц, тем большим оказывается разброс сдвигов их собственных резонансов. Именно дисперсии сдвигов резонансов соответствует величина уширения полосы плазмонного поглощения агрегатов наночастиц благородных металлов. При этом полоса неоднородного уширения спектра поглощения агрегата охватывает в 5-10 раз более широкий спектральный диапазон, чем ширина контура поглощения отдельной, невзаимодействующей частицы.

Рассмотренная модель позволяет ввести понятие резонансного домена неупорядоченного агрегата наночастиц для данной длины волны (рис.5). Он представляет собой произвольную частицу агрегата с ее индивидуальным локальным окружением другими частицами, определяющим величину сдвига резонанса каждой отдельной частицы внутри агрегата.

При этом любая частица окружения в свою очередь также является резонансным доменом, но с



другой резонансной частотой, определяемой уже ее собственным индивидуальным окружением. Различие локального окружения даже у соседних частиц объясняет локальный характер оптического возбуждения в агрегате во внешнем монохроматическом поле: взаимодействие со светом нерезонансных частиц ослабляется. Именно в резонансном домене локализуется оптическое возбуждение на той же частоте. С учетом быстрого затухания поля диполя основная энергия возбуждения в дипольной моде (более 90%) локализуется в пределах 2-3 диаметров соседних частиц, при этом локализация в пределах первой координационной сферы превышает 80%. Область пространственной локализации энергии возбуждения в модах высших мультиполей резко уменьшается.

Таким образом, эффекты, связанные со значительным усилением локальных электромагнитных полей, свойственны фрактальным структурам по причине присущей фрактальным агрегатам локальной анизотропии окружения их частиц. Чем выше локальная анизотропия в окружении данной частицы агрегата (рис.6)

относительно направления поляризации внешнего поля (S стремится к 1), тем больше в нем усиление локального поля. Наглядной демонстрацией этого являются результаты, представленные на рис.7, которые выявляют данную корреляцию. Количественное определение параметра локальной анизотропии и экспериментальная проверка концепции изложены в работах [3, 4].

Таким образом, в связи с обнаруженными закономерностями, а также на основании выводов, сделанных в работах [3-5], по крайней мере применительно к коллоидным системам, возникает необходимость уточнения термина "оптика фрактальных наноструктур" и замены его более универсальным термином "*оптика локально анизотропных наноструктур*", отражающим физическую картину явлений в данном типе объектов.

Неупорядоченные плазмонно-резонансные коллоидные структуры обладают целым рядом нетривиальных оптических свойств. К ним, в частности, относится **эффект оптической памяти**, суть которого состоит в следующем. При облучении лазерным импульсом гидрозолей, содержащих сильно

неупорядоченные агрегаты из наночастиц серебра, обнаруживается фотохромный эффект – в спектре экстинкции агрегатов "выжигается" относительно узкий долгоживущий провал вблизи длины волны лазерного излучения (рис.8). Спектральная ширина провала соответствует однородной ширине контура отдельной частицы, что составляет лишь малую часть полосы поглощения агрегата. Провал возникает в спектре экстинкции той же самой линейной поляризации, что у лазерного импульса. В спектре ортогональной поляризации провал отсутствует. Однако поляризационная селективность фотохромного эффекта наблюдается лишь в полимерных матрицах с внедренными в них и пространственно зафиксированными коллоидными агрегатами. В гидрозолях из-за вращательной диффузии агрегатов поляризационный эффект исчезает за микросекунды.

Визуально в проходящем свете в области облучения образца (полимерной пленки или кюветы с гидрозолем) обнаруживается пятно, имеющее тот же цвет, что и цвет падающего излучения (рис.9). Важно отметить, что и визуальные спектральные изменения в ортогональной поляризации в области облучения (полимерной матрицы) отсутствуют. Наблюдаемое явление связано с фотомодификацией неупорядоченных коллоидных агрегатов (фотоиндуцированным изменением их структуры), возникающей при локальном (пространственно-селективном) поглощении ими излучения заданной частоты

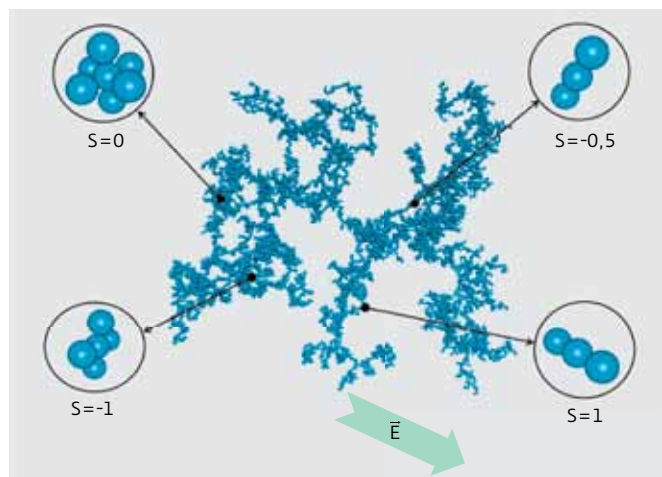


Рис.6. Значения параметра локальной анизотропии ($0 \leq |S| \leq 1$), соответствующие различным выделенным конфигурациям окружающих частиц в разных участках большого агрегата ($N=2000$ частиц). Выделенное направление определяется межчастичным вектором между наиболее удаленными частицами агрегата

и поляризации. Фотохромные процессы в наноконкомпозитах серебра, содержащих такие агрегаты, впервые были обнаружены в работе [8] и более детально исследованы, в частности, в работах [6, 9, 10]. Спектральная селективность эффекта фотомодификации подтверждает неоднородный характер уширения полосы плазмонного поглощения неупорядоченного многочастичного агрегата.

Фотомодификация неупорядоченных плазмонно-резонансных коллоидных агрегатов наиболее ярко проявляется в средах со степенью агрегации, близкой к предельной, в которых рыхлая структура агрегатов сохраняется. При этом обязательным условием проявления фотомодификации является возможность смещения частиц в резонансных доменах в межчастичной среде в поле лазерных импульсов. На сегодняшний день установлено, что физические механизмы фотомодификации связаны с изменением локальной структуры резонансных доменов (поступательными и вращательными сдвигами ближайших частиц), что изменяет резонансные свойства доменов. Оптодинамическая модель элементарного резонансного домена коллоидного агрегата, описывающая процессы, которые обуславливают фотоиндуцированные изменения в многочастичных агрегатах, изложена в работах [11, 12].

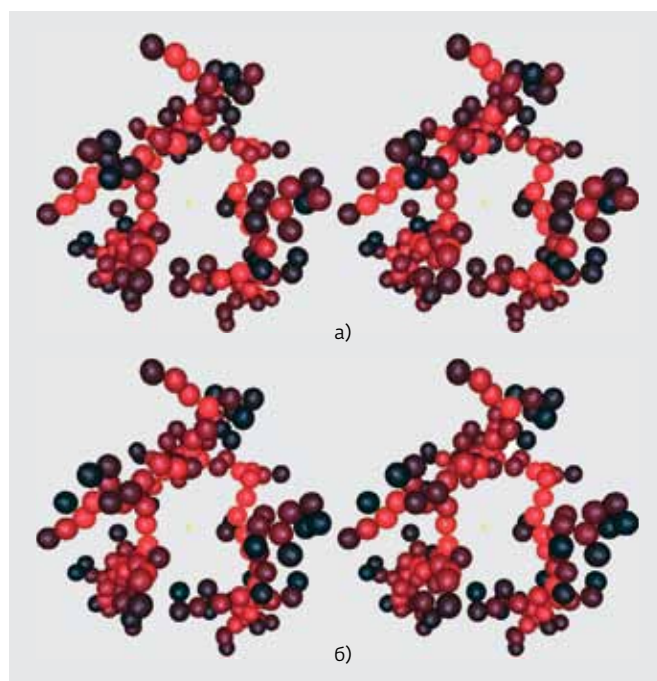


Рис.7. Визуальное распределение по частицам агрегата (стереопары): а) – фактора локальной анизотропии; б) – величины локального поля (красный цвет соответствует большому значению)



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование эффектов, индуцированных импульсным лазерным излучением в нанокристаллах и нанокolloидах, представляет интерес по многим причинам.

Во-первых, такие эффекты могут иметь отношение к уникальным нелинейно-оптическим свойствам неупорядоченных агрегатов наночастиц. Наблюдавшееся уже в первых экспериментах [9] гигантское (в 10^6 раз) усиление вырожденного четырехволнового параметрического рассеяния при агрегации частиц серебра придает особую важность исследованию подобных сред, в том числе в связи с необходимостью оценки роли сопутствующих процессов. Во-вторых, данный тип сред рассматривается в качестве перспективного типа фотохромных материалов, в которых может быть реализована полихромная поляризационно-селективная оптическая запись информации (см. рис.8) [7, 9] в спектральном диапазоне, охваченном длинноволновым крылом спектра плазмонного поглощения коллоидных агрегатов (от 400 до 1500 нм). При этом показано, что такие материалы позволяют записывать до 10 бит информации

в одну точку размером порядка длины волны излучения (время сохранения спектрального провала в облученном образце превышает 15 лет).

Практический интерес представляет использование нанокolloидов в качестве лимитеров для защиты оптоволоконных линий связи от повреждений импульсным излучением высокой интенсивности, а также для повышения чувствительности спектральных методов анализа состава веществ и усиления лазерной генерации растворов молекулярных красителей в присутствии коллоидных агрегатов [13]. Плазмонно-резонансные нанокolloиды могут использоваться для получения новых типов метаматериалов на основе наночастиц и образованных из них самоорганизующихся сверхрешеток различной размерности [14, 15]. Это открывает перспективы создания принципиально нового поколения наноразмерных устройств, позволяющих управлять электромагнитным излучением на наномасштабах. Судя по количеству публикуемых работ в отечественных и, особенно, в зарубежных журналах, данное направление исследований является одним из актуальных (см., например, [15-18]). Наибольшие перспективы

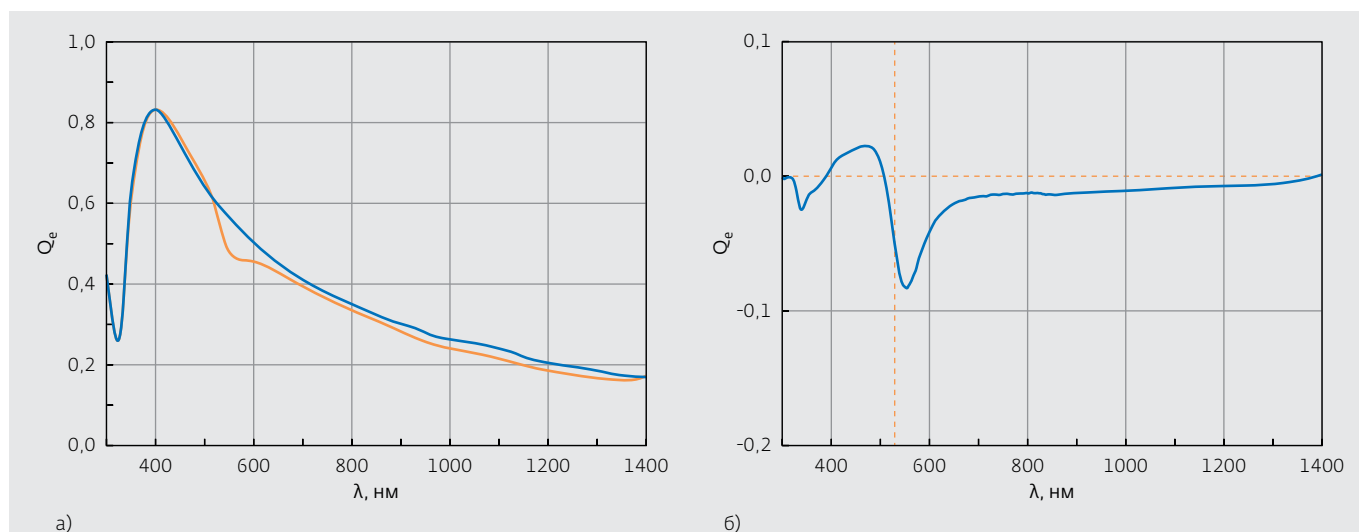


Рис.8. Спектры: а) – плазмонного поглощения гидрозолей серебра (сплошная кривая) и их изменение (пунктирная кривая) после облучения лазерным импульсным излучением (длина волны 532 нм, энергия импульса 10 мДж, длительность импульса 10 нс; б) – разностный спектр, полученный вычитанием спектра до облучения из спектра после облучения

практического применения имеют сверхрешетки, состоящие из плазмонно-резонансных наночастиц. На их основе в последнее время разрабатываются оптоэлектронные устройства, фотонные материалы, разнообразные наносенсоры и элементы памяти нового поколения для сверхплотной записи информации и создания сверхбыстрых считывающих устройств [15].

Исследования выполнялись при поддержке грантов: Президиума РАН №29, Президиума РАН №31, ОФН РАН III.9.5, ИП СО РАН №43, ИП СО РАН (и СФУ) №101.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпов С.В. – Фотоника, 2012, №2, с.40–51.
2. Markel V.A., Shalaev V.M., Stechel E.V. et al. – Phys. Rev. B, 1996-1, v.53, №5, p.2425.
3. Карпов С.В., Gerasimov V.S., Isaev I.L., Markel V.A. – Phys. Rev. B, 2005, v.72, p.205425-1.
4. Карпов С.В., Герасимов В.С., Исаев И.Л.

и др. – Коллоид. журн., 2007, т.69, №2, с.178.

5. Karpov S.V., Gerasimov V.S., Isaev I.L., Markel V.A. – J. Chem. Phys., 2006, v.125, p. 111101-1.
6. Butenko A.V., Danilova Yu.E., Chubakov P.A. et al. – Z. Phys., 1990, v.17, p.283.
7. Shalaev V.M. Electromagnetic properties of small-particle composites. – Physics Reports, 1996, v.272, p.61.
8. Карпов С.В., Попов А.К., Раутиан С.Г. и др. – Письма в ЖЭТФ, 1988, т.48(10), с.528.
9. Safonov V.P., Shalaev V.M., Markel et al. – Phys. Rev. Lett., 1998, v.80, № 5, p.1102.
10. Карпов С.В., Попов А.К. Слабко В.В. – ЖТФ, 2003, т.73(6), с.90.
11. Gavriyuk A.P., Karpov S.V. – Applied Physics B, 2009, v.67, № 4, p.163.
12. Gavriyuk A.P., Karpov S.V. – Applied Physics B., 2011. v.102, № 1, p. 65.
13. Lepeshkin N.N., Kim W., Safonov V.P., et al. – J. Nonlinear Optics of Physics and Materials, 1999, v. 8(2), p. 191.
14. Карпов С.В, Ершов А.Е. – Коллоид. журн., 2011, т.73, №6, с. 788.
15. Роддугин В.И. – Успехи химии. 2004, т.73(2), с.123.
16. Каплан А.Е., Волков С.Н. – УФН. 2009. т.179(5), с. 539.
17. Pelton M. et al. – Laser & Photonics Rev., 2009, v.2(3). p.136.
18. Климов В.В. Наноплазмоника. – М.: Физматлит, 2009.

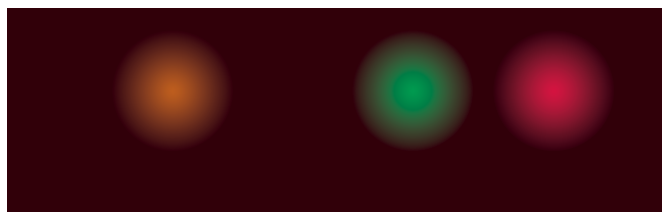


Рис.9. Пленочный образец нанокompозитного полимерного материала, содержащего агрегированное коллоидное серебро после воздействия лазерным импульсом с разной длиной волны видимого диапазона спектра