

Управляемая внешним световым полем самоорганизованная агрегация малых металлических частиц

В. В. Слабко^{+*1)}, Г. Г. Хачатрян*, А. С. Александровский^{+*}

⁺ Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, 660036 Красноярск, Россия

* Красноярский государственный технический университет, 660074 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 14 августа 2006 г.

Показана возможность управляемого агрегирования наночастиц серебра во внешнем световом поле на примере простейших двух- и трехчастичных моделей. Агрегирование происходит за счет диполь-дипольного взаимодействия частиц, имеющего минимум энергии для определенной конфигурации частиц при соответствующих частоте и поляризации поля.

PACS: 74.50.+r, 74.80.Fr

В настоящее время становится все более очевидным, что в ближайшие десятилетия одно из основных направлений фундаментальных и прикладных исследований будет связано с разработкой методов создания наноразмерных систем, изучением свойств и различных применений сверхминиатюрных устройств на их основе. В связи с этим большой интерес исследователей вызывают явления самоорганизации под действием сочетания сильных и слабых межмолекулярных взаимодействий, зависящих как от структуры конкретных молекул, так и от окружающей их среды [1, 2]. Стратегия, основанная на самоорганизации, является естественной для органической химии и основной в живой природе. В этой связи представляется перспективным использование физических воздействий и, в частности, лазерного излучения для управляемой самоорганизации нанобъектов в кластеры, свойства которых можно задавать в процессе их конструирования. Воздействие лазерного излучения на атомы, молекулы и другие микрочастицы вызывает их поляризацию, которая, с одной стороны, взаимодействуя с лазерным излучением, является причиной возникновения так называемых радиационных сил, позволяющих управлять движением частиц и формировать структуры с размерами порядка длины волны [3–5], с другой стороны, наведенная лазерным излучением поляризация частиц приводит также и к межчастичному взаимодействию в том случае, если расстояние между частицами значительно меньше длины волны, что может быть интерпретировано как эффект ближнего поля [6]. Это позволяет формировать структуры с размерами, зна-

чительно меньшими, чем длина волны лазерного излучения, вызывающего поляризацию.

В большинстве работ, посвященных взаимодействию частиц под воздействием электромагнитного поля, в качестве объектов рассматриваются атомы с частотой перехода, близкой к резонансу с частотой лазерного излучения [7–9]. При этом основное внимание уделяется вопросам, связанным с изменением частоты атомного перехода [7], и конструированию химических связей взаимодействующих атомов в поле оптического излучения [6, 8, 9]. В настоящей работе рассматривается возможность формирования наноструктур с заданной топологией из металлических наночастиц при их самоорганизации, обусловленной электродинамическим взаимодействием во внешнем поле квазирезонансного лазерного излучения.

Спектры поглощения малых металлических частиц в большинстве случаев характеризуются важной отличительной особенностью — интенсивной полосой, лежащей в УФ или видимом диапазоне спектра, отсутствующей у макрообразцов. Происхождение этой полосы обусловлено поверхностным плазмонным резонансом, природа которого связана с тем, что под действием электрического поля падающей электромагнитной волны электроны проводимости в малой частице смещаются относительно положительно заряженного ионного остова. Это приводит к поляризации частицы, и при ее размерах, сравнимых с длиной свободного пробега электрона, возникают колебания электронной плотности. Эти колебания носят коллективный характер, при котором движение электронов оказывается согласованным по фазе [10, 11].

При изучении гидрозолей, содержащих фрактальные агрегаты наночастиц серебра, был обнаружен фо-

¹⁾ e-mail: vepom@krgtu.ru

тохромный эффект: облучение лазерным импульсом приводило к тому, что в спектре поглощения агрегатов “выжигался” узкий провал вблизи длины волны лазерного излучения [11, 12]. При этом провал возникал в спектре поглощения той же самой линейной поляризации, что у лазерного импульса. Обнаруженное явление нашло вполне наглядное объяснение в рамках теории оптических свойств фрактальных кластеров, которая учитывает фрактальную геометрию этих агрегатов и электродинамическое взаимодействие частиц в них [11–15]. В этих работах было показано, что в результате электродинамического взаимодействия частиц их спектр поглощения изменяется, а полоса плазмонного резонанса, в зависимости от расстояния между ними и поляризации излучения, смещается на величину, сравнимую с его частотой. Кроме того, как показывают оценки, энергия взаимодействия, приводящая к притяжению либо отталкиванию между частицами, при умеренных значениях амплитуды поля и частотах, близких к резонансу, может быть соизмерима с энергией взаимодействия Ван-дер-Ваальса и теплового движения частиц. Это позволяет утверждать, что появляется возможность управлять агрегацией частиц характеристиками внешнего поля (поляризацией и частотой). В настоящей работе показана возможность формирования наноструктур заданной геометрической формы из металлических наночастиц во внешнем поле лазерного излучения. В дипольном приближении электродинамического взаимодействия рассмотрен простой вариант формирования структуры из минимального количества частиц (две и три).

Основные соотношения. Если частицы находятся достаточно близко друг от друга, то наведенные на них осциллирующие дипольные моменты (в дипольном приближении электродинамического взаимодействия) начинают существенно влиять друг на друга, причем энергия дипольного (мультипольного – в общем случае) взаимодействия становится сравнимой с энергией взаимодействия с полем отдельной частицы (см., например, [11–15]).

Рассмотрим ансамбль, состоящий из N частиц, находящихся в точках r_i и взаимодействующих друг с другом посредством наведенных внешним световым полем диполей. Будем полагать, что размеры ансамбля много меньше длины волны падающего излучения, что позволяет считать внешнее поле E на протяжении всего ансамбля однородным и не учитывать запаздывания. Тогда вектор электрической компоненты поля световой волны представим в виде гармонической функции, зависящей только от времени, $E = (1/2)E_0 \exp(i\omega t) + \text{к.с.}$ Вблизи каждой части-

цы учет вклада всех остальных частиц в локальное поле должен выполняться путем суммирования полей диполей, наведенных на всех частицах. В этом случае вектор дипольного момента с частотой ω , наведенный на i -й частице, имеет вид

$$\mathbf{d}_i = \chi_0 \left(\mathbf{E} + \sum_{j \neq i} \mathbf{E}_j \right). \quad (1)$$

Здесь χ_0 – линейная поляризуемость изолированной частицы, E_j – поле, создаваемое j -й частицей ансамбля в точке расположения i -й частицы [11, 13, 15]:

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

где $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ – расстояние между i -й и j -й частицами. Сумма полей $\sum_{j \neq i} E_j$ – это так называемое самоогласованное поле, создаваемое всеми остальными частицами агрегата в точке расположения i -й частицы.

Задача состоит в решении системы из N уравнений относительно дипольных моментов каждой частицы, определяемых выражением (1). Таким образом можно получить перенормированную линейную поляризуемость каждой частицы $\hat{\chi}_i$, являющуюся в общем случае тензором, который позволяет связать вектор дипольного момента, наведенного на i -й частице, с вектором электрического поля волны: $\mathbf{d}_i = \hat{\chi}_i \mathbf{E}$. При этом мнимой частью $\hat{\chi}_i$ определяется поглощение света на i -й частице.

Энергия взаимодействия i -й частицы, обладающей дипольным моментом \mathbf{d}_i с полем \mathbf{E} , выражается формулой

$$W_i = -\mathbf{d}_i \mathbf{E}. \quad (3)$$

В случае комплексной $\hat{\chi}_i$, между \mathbf{d}_i и \mathbf{E} существует сдвиг фаз φ_d , определяющийся соотношением ее действительной и мнимой частей, и дипольный момент может быть представлен в виде $\mathbf{d}_i = (1/2)\mathbf{d}_{0i} \exp(i\varphi_d) \exp(i\omega t) + \text{к.с.}$ После преобразований и усреднения по времени получим:

$$W_i = -\frac{1}{2} \mathbf{d}_{0i} \mathbf{E}_0 \cos \varphi_d \sim |\mathbf{E}_0|^2. \quad (4)$$

Выражение (4) позволяет рассчитать силу воздействия поля на частицу (градиентная сила) в том случае, если поле волны неоднородно в пространстве [3–5]. Энергия взаимодействия агрегата из N частиц с внешним полем будет выражаться суммой энергий всех частиц агрегата $\sum_i W_i$.

Подставляя поле (2), создаваемое j -й частицей в точке расположения i -й частицы, в энергию (4), получим энергию взаимодействия i -го и j -го диполей:

$$W_{ij}^{(d)} = \frac{1}{2} \frac{\mathbf{d}_{0i} \mathbf{d}_{0j} r_{ij}^2 - 3(\mathbf{d}_{0i} \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{d}_{0j} \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \cdot \cos(\varphi_{di} - \varphi_{dj}). \quad (5)$$

Энергия диполь-дипольного взаимодействия i -й частицы со всеми остальными частицами в агрегате будет равна сумме $\sum_{i \neq j} W_{ij}^{(d)}$.

Для описания дипольной поляризуемости частиц будем использовать двухуровневую модель, характеризующуюся резонансом на частоте ω_0 , скоростью релаксации возбуждения (однородной шириной) Γ . В этом случае дипольная поляризуемость частицы в окрестности ω_0 может быть представлена в виде [11, 13, 15]

$$\chi_0 = R^3 \omega_p / (\Omega + i\Gamma), \quad (6)$$

где ω_p – характерная частота возбуждения, равная электронной плазменной частоте макрообразца (соответствующая ей длина волны для серебра $\lambda_p \approx 138$ нм [11]), R – радиус частицы, $\Omega = \omega_0 - \omega$ – отстройка от резонанса. В работе рассматриваются наночастицы гидрозолей серебра, исходный контур поглощения которых соответствует контуру поверхностного плазмонного резонанса (лоренцевского вида) с характерными экспериментальными значениями максимума при $\lambda_{pl} \approx 420$ нм и однородной ширины (на полувысоте) $\Delta\lambda \approx 90$ нм, что соответствует $\Gamma = 2\pi c \Delta\lambda / \lambda^2$.

Расчет энергии взаимодействия частиц.

Рассмотрим простейший случай – взаимодействие двух одинаковых сферических наночастиц серебра с радиусом R и расстоянием между ними $r_{12} \equiv r$ (см. рис.1). Пусть поляризация внешнего светового поля направлена под углом α к прямой, соединяющей центры двух частиц и параллельной оси x . Согласно (1), получим систему для нахождения проекций дипольных моментов частиц на ось X и Y

$$\begin{aligned} d_{1x} &= \chi_0 (E \cos \alpha + 2d_{2x}/r^3), \\ d_{1y} &= \chi_0 (E \sin \alpha - 2d_{2y}/r^3), \\ d_{2x} &= \chi_0 (E \cos \alpha + 2d_{1x}/r^3), \\ d_{2y} &= \chi_0 (E \sin \alpha - 2d_{1y}/r^3). \end{aligned} \quad (7)$$

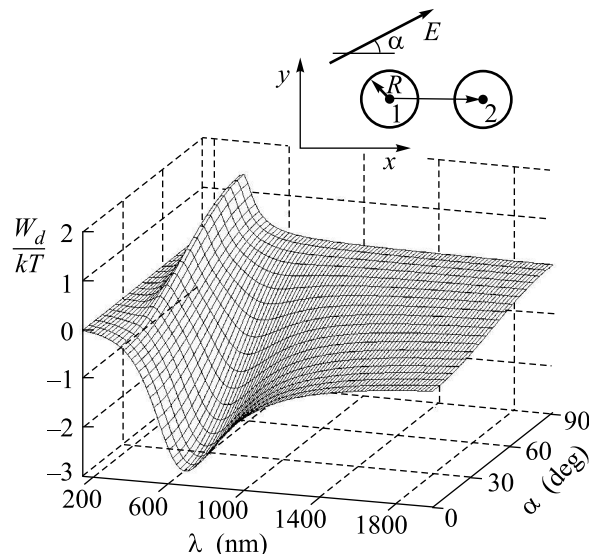


Рис.1. Энергия диполь-дипольного взаимодействия двух частиц в электромагнитном поле как функция угла ориентации его поляризации, а также длины волны

Ее решения, с учетом (6) и введением обозначения частоты сдвига $\omega_s = \omega_m (R/r)^3$, имеют вид

$$\begin{aligned} d_{1x} &= d_{2x} = \frac{E \cos \alpha}{1/\chi_0 - 2/r^3} = \\ &= \frac{r^3 \omega_s E \cos \alpha}{\sqrt{(\Omega - 2\omega_s)^2 + \Gamma^2}} \exp\left(-i \arctg \frac{\Gamma}{\Omega - 2\omega_s}\right), \\ d_{1y} &= d_{2y} = \frac{E \sin \alpha}{1/\chi_0 + 1/r^3} = \\ &= \frac{r^3 \omega_s E \sin \alpha}{\sqrt{(\Omega + \omega_s)^2 + \Gamma^2}} \exp\left(-i \arctg \frac{\Gamma}{\Omega + \omega_s}\right). \end{aligned} \quad (8)$$

Для энергии взаимодействия диполей двух частиц с внешним полем, согласно (4), получится следующее выражение:

$$\begin{aligned} W &= -(\mathbf{d}_1 + \mathbf{d}_2) \mathbf{E} = \\ &= -\frac{1}{2} r^3 \omega_s |\mathbf{E}_0|^2 \left(\frac{(\Omega + \omega_s) \sin^2 \alpha}{(\Omega + \omega_s)^2 + \Gamma^2} + \frac{(\Omega - 2\omega_s) \cos^2 \alpha}{(\Omega - 2\omega_s)^2 + \Gamma^2} \right). \end{aligned} \quad (9)$$

Согласно (5) получим энергию диполь-дипольного взаимодействия первой частицы со второй:

$$W_{dd} = \frac{1}{2} r^3 \omega_s^2 |\mathbf{E}_0|^2 \left(\frac{\sin^2 \alpha}{(\Omega + \omega_s)^2 + \Gamma^2} - \frac{2 \cos^2 \alpha}{(\Omega - 2\omega_s)^2 + \Gamma^2} \right). \quad (10)$$

Таким образом, в результате взаимодействия двух частиц их резонансная частота смещается, причем, если поле направлено вдоль прямой, соединяющей центры этих частиц ($\alpha = 0$), то резонансная частота определяется условием $\Omega - 2\omega_s = 0$, то есть

смещается в сторону меньших частот на $2\omega_s$, а если поле ортогонально этой прямой, то резонансная частота определяется условием $\Omega + \omega_s = 0$ – смещается в сторону больших частот на ω_s [13].

В соответствии с формулой (11) энергия взаимодействия пары частиц с полем зависит от угла α . В том случае, если частота поля будет меньше частоты $\omega_0 - 2\omega_s$, энергия взаимодействия пары частиц с полем будет отрицательна, и при медленном повороте плоскости поляризации прямая, соединяющая центры частиц, будет следовать за ней. Таким образом, появляется возможность преобразовать вращение плоскости поляризации электрического поля в механическое вращение нанобъекта.

Остановимся подробнее на выражении описывающем энергию взаимодействия между частицами. Как видно из (12), энергия диполь-дипольного взаимодействия зависит от интенсивности лазерного излучения, выхода из резонанса его частоты с частой плазмонного перехода, угла между плоскостью поляризации и отрезком прямой, соединяющей центры частиц, и расстояния между частицами.

На рис.1 приведены результаты численного расчета энергии диполь-дипольного взаимодействия (12), отнесенной к энергии теплового движения, в зависимости от частоты и угла α . Для расчета принимались следующие значения входящих в уравнения величин: радиус частиц $R = 6$ нм, расстояние между ними $r = 15$ нм, внешнее поле $E = 200$ ед.СГС (что соответствует предельной интенсивности поля порядка 10^6 Вт/см², при которой частицы серебра еще не испаряются [11]), температура $T = 300$ К. Из рисунка видно, что наибольшая глубина потенциальной ямы, около $-2.6kT$, достигается при $\alpha = 0^\circ$ и $\lambda \approx 680$ нм. Таким образом, можно ожидать, что в результате теплового движения частиц они “упадут” в потенциальную яму, соответствующую их топологическому расположению, где энергия их взаимодействия будет минимальна. Таким образом, они самоорганизованно займут положение термодинамического равновесия.

Численный расчет подтверждает качественно очевидный вывод о том, что при сближении частиц потенциальная яма при $\alpha = 0^\circ$ еще более углубляется, и резонансная частота смещается в ИК область. Так, для $r = 12$ нм глубина потенциальной ямы увеличивается примерно до $-5.1kT$, а резонансная длина волны $\lambda \approx 1750$ нм. При удалении частиц на расстояние, большее чем примерно 22 нм, диполь-дипольным взаимодействием, по сравнению с энергией теплового движения, можно пренебречь.

Наибольший интерес представляет возможность формирования потенциальной ямы, обеспечивающей

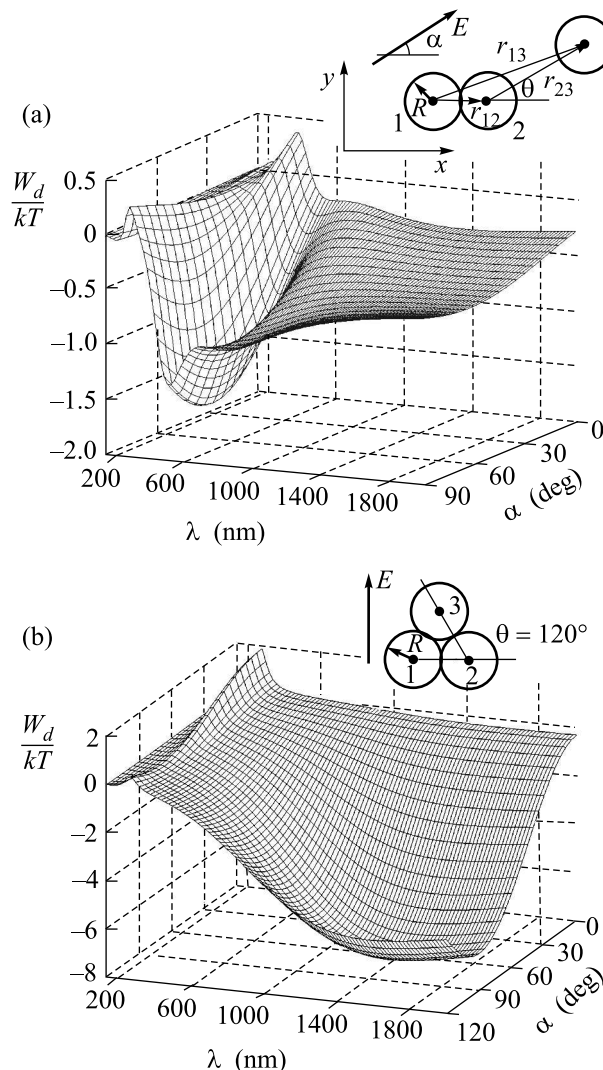


Рис.2. Энергия взаимодействия третьей частицы с двумя другими в электромагнитном поле как функция угла ориентации его поляризации, а также длины волны; (а) $\theta = 90^\circ$, (б) $\theta = 120^\circ$

присоединение к паре частиц третьей частицы под заданным углом θ , варьируя частоту и угол α между плоскостью поляризации излучения, и радиусом-вектором r_{12} (см. рис. 2). При этом предполагается, что пара частиц 1 и 2 представляет единое целое, а ориентация r_{12} в пространстве может осуществляться так же с помощью дополнительного лазерного излучения в соответствии с (11). В этом случае получить простые выражения типа (8)–(10) представляется затруднительным, поэтому решение задачи осуществлялось на основе численного решения уравнений (1)–(6). При этом расстояние между парой первых частиц выбиралось равным $r_{12} = 2R = 12$ нм. Расстояние между второй и третьей частицами – r_{23} ,

θ – угол между прямыми r_{12} и r_{23} . Поляризация внешнего светового поля направлена под углом α к прямой, соединяющей центры двух первых частиц и параллельной оси x .

На рис.2 представлены зависимости энергии диполь-дипольного взаимодействия третьей частицы с двумя другими от частоты и угла α . Значения радиуса частиц, внешнего поля и температуры принимались теми же, что и для случая двух частиц, расстояние между агрегированной парой и третьей частицей $r_{23} = 15$ нм, а угол расположения третьей частицы $\theta = 90^\circ$. Из рис.2а видно, что минимум энергии диполь-дипольного взаимодействия, равный примерно $-1.7kT$, достигается при значении угла ориентации внешнего поля $\alpha \approx 65^\circ$ и длине волны $\lambda \approx 500$ нм.

При сближении частиц, как и в случае двух частиц, потенциальная яма углубляется, а резонансная частота смещается в ИК область. Например, при расположении частиц как показано на рис.2б, то есть при $\theta = 120^\circ$ и $r_{23} = 12$ нм, минимум потенциальной ямы составляет $-6.9kT$ при $\lambda \approx 1600$ нм. Поле при этом должно быть ориентировано под углом $\alpha = 90^\circ$, что соответствует качественным представлениям.

Кроме того, численный расчет показывает, что уменьшение угла θ также приводит к сдвигу резонансной частоты в ИК область, небольшому углублению потенциальной ямы и ее сдвигу в сторону меньших α . Так, при $r_{23} = 15$ нм и $\theta = 0^\circ$ рассчитано, что минимум наблюдается при $\lambda \approx 3500$ нм и $\alpha = 0^\circ$ и составляет $-2.2kT$.

Таким образом, показана принципиальная возможность самоорганизованной агрегации металлических наночастиц во внешнем световом поле на примере простейших двух- и трехчастичных моделей. Самоорганизация происходит за счет диполь-дипольного взаимодействия частиц, имеющего минимум энергии при определенной конфигурации частиц и соответствующем выборе частоты и поляризации поля. Описанная процедура может быть использо-

вана для расчета значений частот лазерного излучения углов α при последовательной сборке агрегатов с заданной конфигурацией для любого количества частиц.

Работа выполнена при поддержке грантов: РНП.2.1.1.1814, Российского фонда фундаментальных исследований # 05-03-32852, Президиума РАН и ОФН РАН, интеграционного № 33 СО РАН.

1. *Нанотехнология в ближайшем десятилетии*, под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса, П. Аливисатоса, М.: Мир, 2002.
2. T. Weidner, J. Vor Der Bruggen, U. Siemeling U., and F. Trager, *Appl. Phys. B* **77**, 31 (2003).
3. В. Г. Миногин, В. С. Летохов, *Давление лазерного излучения*, М.: Наука, 1986.
4. V. I. Balykin, V. G. Minogin, and V. S. Letokhov, *Rep. Progr. Phys.* **63**, 1429 (2000).
5. A. P. Kazantsev and I. V. Krasnov, *JOSA B* **6**, 2140 (1989); С. А. Гаврилюк, И. В. Краснов, С. П. Полютов, *ЖЭТФ* **120**, 1135 (2001).
6. О. Н. Гадамский, *УФН* **170**, 1145 (2000).
7. Н. И. Жукова, А. П. Казанцев, Э. Ф. Казанцев, В. П. Соколов, *ЖЭТФ* **76**, 896 (1976).
8. О. Н. Гадамский, А. С. Куницын, *Ж. Прикл. Спектр.* **67**, 777 (2000).
9. О. Н. Гадамский, А. Г. Глухов, *Письма в ЖЭТФ* **83**, 64 (2005).
10. Ю. И. Петров, *Физика малых частиц*, М.: Наука, 1982.
11. С. В. Карпов, В. В. Слабко, *Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов*, Новосибирск: Издательство СО РАН, 2003.
12. С. В. Карпов, А. К. Попов, С. Г. Раутиан и др., *Письма в ЖЭТФ* **48**, 528 (1988).
13. В. М. Шалаев, М. И. Штокман, *ЖЭТФ*, **92**, 509 (1987).
14. С. В. Карпов, А. Л. Басько, А. К. Попов А. К., В. В. Слабко, *Коллоид. журн.* **62**, 773 (2000).
15. V. M. Shalaev, *Phys. Rep.* **272**, 61 (1996).