

ФИЗИЧЕСКАЯ ОПТИКА

УДК 539.21: 535.33

ВЛИЯНИЕ ДИПОЛЬ–ДИПОЛЬНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ ПЛЕНОК И КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА

© 2015 г. И. И. Шаганов*, канд. физ.-мат. наук; Т. С. Перова**,***, канд. физ.-мат. наук

*ОАО «Государственный Оптический институт им. С.И. Вавилова», Санкт-Петербург

**Trinity College, the University of Dublin, Ireland

***Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: shaganov.ii@gmail.com

Рассмотрена возможность применения представлений теории межмолекулярных взаимодействий и метода дисперсии эффективного поля для моделирования влияния резонансных и индуктивно-резонансных диполь–дипольных взаимодействий на частоты полос плазмонного поглощения гранулированных пленок и коллоидных растворов наночастиц золота и серебра. Показано, что результаты теоретических расчетов, выполненных в рамках квазистатического приближения, хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Ключевые слова: спектры поглощения наночастиц золота и серебра, эффективное поле, диполь–дипольные взаимодействия.

Коды OCIS: 310.6188, 300.6550, 160.4236, 310.3915, 300.6390

Поступила в редакцию 30.09.2014

Введение

Изучение спектроскопических свойств металлических наночастиц различной формы в настоящее время привлекает большое внимание исследователей, стимулируя быстрое развитие плазмоники как новой перспективной области прикладной физики и нанотехнологии [1]. Возбуждение поверхностных плазмонов в таких частицах имеет большой практический интерес для получения сред с уникальными оптическими свойствами и устройств на их основе. Здесь можно указать на возможность создания высокочувствительных сенсоров, композитных сред с отрицательной дисперсией и структур для усиления оптических полей [1–4].

Особый интерес представляют металлические частицы Au, Ag и Cu, к которым относится большинство публикаций на эту тему. Такие частицы обладают заметной зависимостью их оптических свойств от размера, формы и концентрации, а также характеристик использованной матрицы [5–7].

В этой работе авторы применили предложенный ранее метод дисперсии эффективного поля (ДЭП) и представления теории молекулярной спектроскопии для количественной оценки влияния резонансных и индуктивно-резонансных диполь–дипольных взаимодействий на частоты плазмонного поглощения гранулированных пленок золота и серебра, а также коллоидных растворов наночастиц этих металлов. Возможность использования представлений спектроскопии межмолекулярных взаимодействий (ММВ) при изучении спектров поглощения металлических наночастиц в условиях квазистатического приближения была продемонстрирована на основе сопоставления аналитических данных о спектрах плазмонного поглощения наночастиц золота и серебра в пленках и коллоидных растворах в различных диэлектрических матрицах и результатов расчетов, базирующихся на выражениях, следующих из теории ММВ. Показано, что влияние диполь–дипольных взаимодействий на частоты плазмонного поглощения наночастиц золота и серебра можно представить

в виде суммы, включающей вклад межчастичных резонансных диполь–дипольных взаимодействий и вклад индуктивно-резонансных диполь–дипольных взаимодействий, который в композитной среде обусловлен влиянием молекул матрицы. Хотя данная работа выполнена в квазистатическом приближении без учета реальных размеров наночастиц ($d \ll \lambda$, где d – размер наночастицы, λ – длина волны зондирующего излучения), хорошее согласие полученных результатов и экспериментальных данных работ [8, 9] свидетельствует о том, что это приближение в случае сферических частиц выполняется для золота и серебра при диаметрах d , соответственно, до 20 и 70 нм.

Теоретические обоснования

Простая феноменологическая модель для описания свойств упомянутых выше композитных сред была предложена еще в начале XX в. в работах Максвелла–Гарнетта, соотношение которых легло в основу современной теории эффективной среды [10]. В соответствии с ней связь между оптическими свойствами металла и свойствами композитной среды или коллоидного раствора на ее основе имела вид

$$\frac{\varepsilon_c(\nu) - \varepsilon_h}{\varepsilon_c(\nu) + 2\varepsilon_h} = \frac{f(\varepsilon(\nu) - \varepsilon_h)}{\varepsilon(\nu) + 2\varepsilon_h}. \quad (1)$$

Здесь ε_h – диэлектрическая проницаемость матрицы, $\varepsilon_c(\nu)$ и $\varepsilon(\nu)$ – комплексные диэлектрические проницаемости композитной среды и металла, внедренного в прозрачную матрицу в виде сферических частиц малого размера, а f – их концентрация. Эффективность этой модели нашла многочисленные подтверждения и в последние десятилетия получила дальнейшее развитие [11–14]. В то же время, как было неоднократно показано в работах [5–7], теория Максвелла–Гарнетта хорошо описывает свойства лишь разбавленных коллоидных растворов сферических золотых частиц минимального размера, удовлетворяющего условию $d \ll \lambda$. В работе [12] было экспериментально показано, что частоты плазмонов сферических частиц золота хорошо описываются формулой Максвелла–Гарнетта при диаметре до 16 нм. Как выяснилось в дальнейшем, это условие определяется выполнением квазистатического предела, в котором, с одной стороны, размеры частицы больше длины свободного пробега электрона проводимости, а с другой – достаточно малы, чтобы

не вносить заметного вклада в рассеяние излучения. В соответствии с работой [10] диаметр таких частиц должен удовлетворять условию $d < 0,02\lambda$.

В дальнейшем формула Максвелла–Гарнетта была модифицирована и обобщена на случай частиц эллипсоидальной формы [12, 13]

$$\frac{\varepsilon_i(\nu) - \varepsilon_h}{L_i \varepsilon_i(\nu) + (1 - L_i) \varepsilon_h} = \frac{f(\varepsilon(\nu) - \varepsilon_h)}{L_i \varepsilon(\nu) + (1 - L_i) \varepsilon_h}. \quad (2)$$

Здесь $\varepsilon_i(\nu) = \varepsilon_{1i}(\nu) - i\varepsilon_{2i}(\nu)$ – i -я компонента тензора комплексной диэлектрической проницаемости композита, а L_i – соответствующий форм-фактор, определяемый отношением полуосей модельного эллипсоида [15]. Для сферы $L_i = 1/3$, и выражение (2) принимает обычный вид формулы (1). Решая уравнение (2) относительно $\varepsilon_i(\nu)$, получаем выражение для i -той компоненты спектра комплексной диэлектрической проницаемости композита

$$\varepsilon_i(\nu) = \frac{f(\varepsilon(\nu) - \varepsilon_h) \varepsilon_h (1 - L_i) + \varepsilon_h [L_i \varepsilon(\nu) + (1 - L_i) \varepsilon_h]}{L_i \varepsilon(\nu) + (1 - L_i) \varepsilon_h - f(\varepsilon(\nu) - \varepsilon_h) L_i}. \quad (3)$$

Мнимая часть $\varepsilon_i(\nu)$ представляет собой i -ю компоненту спектра диэлектрических потерь рассматриваемой композитной среды

$$\text{Im } \varepsilon_i(\nu) = \varepsilon_{2i}(\nu), \quad (3a)$$

который учитывает как резонансные диполь–дипольные взаимодействия между самими частицами, так и индуктивно-резонансные диполь–дипольные взаимодействия частиц с молекулами окружающей среды. Поскольку в этой работе рассматриваются только диполь–дипольные взаимодействия, перечисленные выше взаимодействия в дальнейшем для краткости будут иногда называться просто как “резонансные” и “индуктивно-резонансные” соответственно. Полный вид выражения (3a) из-за его громоздкости здесь не приводится (см. более подробно работу [15]). Следует иметь в виду, что вклад резонансных взаимодействий с помощью формулы (3) адекватно описывается лишь при концентрациях частиц до 30–40%. В случае сильно разбавленных композиций, когда объемная концентрация частиц не превышает 1–2% и резонансные взаимодействия либо отсутствуют, либо оказывают слабое влияние на положение полос плазмонно-резонансного поглощения, выражение (3) можно существенно упростить. Как было показано в работе [15], соответствующее выражение для спектра ди-

электрических потерь композита при этом принимает вид

$$\begin{aligned} \varepsilon_2^{\text{comp}}(\nu) &= f\varepsilon_2(\nu)\theta(\nu) = \\ &= f\varepsilon_2(\nu)\varepsilon_h^2|\varepsilon_h + L(\varepsilon(\nu) - \varepsilon_h)|^{-2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $\theta(\nu) = |E(\nu)/E_{\text{eff}}(\nu)|^2 = |\varepsilon_h + L(\varepsilon(\nu) - \varepsilon_h)|^{-2}$ – корректирующий множитель, учитывающий различия напряженностей микроскопического (эффективного) и макроскопического (среднего) полей. Следует также отметить, что при факторе заполнения $f = 0,02-0,01$, соответствующем сильно разбавленным композитным средам, результаты расчетов по приближенной формуле (4) и строгому выражению (3) практически совпадают.

Необходимо иметь в виду, что выражения (3–4) относятся к композициям, где главные оси эллипсоидов вращения, моделирующих частицы, ориентированы параллельно или перпендикулярно направлению вектора напряженности падающего поля. В случае произвольной ориентации частиц эффективный спектр поглощения композита будет определяться выражением

$$\varepsilon_2^{\text{eff}}(\nu) = \frac{1}{3} \sum_{L_i} \varepsilon_{2i}(\nu), \quad (5)$$

где L_i – значение форм-фактора главных осей эллипсоида.

Необходимо также заметить, что при факторе заполнения $f = 1$ выражение (4) в длинноволновом пределе описывает микрохарактеристики отдельных микрочастиц $\varepsilon_2^{\text{mic}}(\nu)$, которые можно рассматривать как некие самостоятельные “мезоосцилляторы” [16]. Выражение (4) является развитием метода дисперсии эффективного (действующего) поля [17, 18], который, как показано в работах [15, 16], позволяет в явном виде связать спектр поглощения массивного материала со спектром его микроскопического аналога в условиях одно-, двух- и трехмерной ограниченности (1D, 2D и 3D конфайнмента). В рамках этого метода в работах [17–19] было наглядно показано, что различия между макро- и микросвойствами конденсированных сред связаны с ММВ образующих их молекул и частиц, приводящими к спектральным различиям среднего и эффективного полей. Следует отметить, что в данном случае эффективное поле $E_{\text{eff}}(\nu)$ играет роль электродинамического эквивалента суммарного воздействия на молекулу (частицу) внешнего макроскопического поля и поля сил ММВ. Внешнее макроско-

пическое поле $E(\nu)$ здесь рассматривается как слабое возмущение и, таким образом, данное рассмотрение не выходит за рамки линейной молекулярной оптики. В соответствии с теорией ММВ процесс формирования частот максимумов (ν_{max}) интенсивных полос поглощения при переходе от отдельной молекулы (частицы) к соответствующей конденсированной среде в отсутствие нелинейных процессов можно представить в виде $\nu_{\text{max}} = \nu_0 + \Delta\nu_{\text{dyn}}$. В этой формуле ν_0 представляет частоту возбуждения изолированной молекулы (частицы), а $\Delta\nu_{\text{dyn}}$ – динамический сдвиг, отражающий проявление так называемого внешнего диэлектрического эффекта [10], обусловленного вкладом резонансных и индуктивно-резонансных диполь–дипольных взаимодействий частиц и молекул окружения на частоте рассматриваемого возбуждения. Указанный диэлектрический эффект является следствием поляризации среды, являющейся ее откликом на внешнее электромагнитное поле $E(\nu)$. Именно в этом случае оказывается возможным установить простую связь между оптическими характеристиками массивного материала и спектральными свойствами микрочастиц или композитных сред, получаемых на их основе.

В работе [20] было показано, что динамический сдвиг частоты максимума интенсивной полосы поглощения конденсированной среды $\Delta\nu_{\text{dyn}}$ можно представить в виде суммы двух членов, отражающих наличие вклада резонансных $\Delta\nu_{\text{res}}$ диполь–дипольных взаимодействий одноименных осцилляторов между собой на частоте рассматриваемого возбуждения и вклада фоновой поляризации $\Delta\nu_{\text{bg}}$, обусловленного их взаимодействием со всеми другими энергетическими состояниями среды. В соответствии с этим динамический сдвиг $\Delta\nu_{\text{dyn}}$ можно представить в виде

$$\Delta\nu_{\text{dyn}} = \Delta\nu_{\text{res}} + \Delta\nu_{\text{bg}}. \quad (6)$$

В соответствии с результатами работы [21] полный динамический сдвиг частоты, $\Delta\nu_{\text{dyn}}$, рассматриваемой полосы поглощения с учетом влияния фоновой поляризации в рамках осцилляторной модели и дипольного приближения имеет вид

$$\Delta\nu_{\text{dyn}} = NFe^2(\varepsilon_{\infty} + 2) / 12\pi mc^2 \nu_0, \quad (7)$$

где N – концентрация осцилляторов, F – сила осциллятора, ν_0 – собственная частота, а ε_{∞} – значение фоновой диэлектрической проницаемости

в данной спектральной области. Выражение фонового сдвига Δv_{bg} в соответствии с результатами работ [20, 22, 23] записывается как

$$\Delta v_{bg} = \left[N(Fe^2/m)^2 / 6\pi c^2 v_0 \right] (\epsilon_\infty - 1) / 3. \quad (8)$$

Приведенные выше соотношения нетрудно выразить через спектр диэлектрических потерь конденсированной среды $\epsilon_2(v)$. Если силу осциллятора F представить как [23]

$$\begin{aligned} F &= 2mc^2 v_0 \int \epsilon_2(v) \theta(v) dv / Ne^2 = \\ &= 2mc^2 v_0 \theta_{av} \int \epsilon_2(v) dv / Ne^2, \end{aligned} \quad (9)$$

где $\theta_{av} = 9/(\epsilon_\infty + 2)^2$ – среднее значение корректирующего фактора локального поля $\theta(v)$, то в соответствии с соотношением (9) выражение (7) приводится к виду

$$\Delta v_{dyn} = \theta_{av}^{1/2} \int \epsilon_2(v) dv / 3\pi, \quad (10)$$

а выражение (8) для фонового сдвига к виду

$$\Delta v_{bg} = [(\epsilon_\infty - 1) / 9\pi] \theta_{av} \int \epsilon_2(v) dv. \quad (11)$$

Еще раз заметим, что фоновый сдвиг является частью полного динамического сдвига полосы поглощения рассматриваемого осциллятора за счет влияния всех других энергетических состояний однородной конденсированной среды. В работе [20] был сделан вывод о том, что вклад фоновой поляризации в динамический сдвиг в однокомпонентной среде имеет ту же природу, что и индуктивно-резонансный сдвиг частоты изолированных поглощающих молекул или наночастиц в непоглощающей среде. Общность природы фонового и индуктивно-резонансного сдвигов, установленная в работе [20], была показана на основе сопоставления выражений для вкладов в частоту рассматриваемой полосы поглощения за счет фоновой поляризации в однокомпонентной среде и сдвига за счет индуктивно-резонансных взаимодействий аналогичных поглощающих частиц (осцилляторов) с молекулами растворителя или матрицы [22]. В данной работе этот вывод будет подтвержден на основе дополнительных данных.

Рассматриваемый здесь индуктивно-резонансный сдвиг, отражающий влияние диэлектрической постоянной окружающей среды ϵ_h на частоту рассматриваемого поглощающего центра в соответствии с работами [18, 22], описывается выражением

$$\begin{aligned} \Delta v_{ind-res} &= \\ &= \{(\epsilon_h - 1) / (2\epsilon_h + 1)\} \left[(Fe^2/m) / 4\pi^2 c^2 v_0 r^3 \right], \end{aligned} \quad (12)$$

где ϵ_h – диэлектрическая постоянная среды, а r – эффективный радиус ММВ, коррелирующий с размерами поглощающей молекулы. Как было показано в работе [20], если N в соотношении (7) выразить через радиус объема, приходящегося на одну молекулу $V = 1/N = (4/3)\pi R^3$, то

$$\Delta v_{bg} = \{(\epsilon_\infty - 1) / 6\} \left[(Fe^2/m) / 4\pi^2 c^2 v_0 R^3 \right]. \quad (13)$$

Если предположить, что структурный радиус R и радиус эффективных ММВ r близки между собой, то при равенстве фоновой диэлектрической проницаемости массивного материала частицы ϵ_∞ и ϵ_h растворителя фоновая часть сдвига в однокомпонентной среде совпадает с индуктивно-резонансным сдвигом в разбавленном растворе с точностью до коэффициента $(2\epsilon_\infty + 1)/6$. Это означает, что при наиболее распространенных значениях ϵ_∞ от 2 до 3, рассогласование между $\Delta v_{ind-res}$ и Δv_{bg} не превышает 20%. Таким образом можно считать, что при $\epsilon_h = \epsilon_\infty$ индуктивно-резонансный сдвиг $\Delta v_{ind-res} \approx \Delta v_{bg}$. Из выражений (12–13) видно, что рассматриваемые сдвиги как в однокомпонентной среде, так и в растворе или двухкомпонентном композите пропорциональны соответствующему диэлектрическому члену и силе данного осциллятора. Однако если выражение (12) свидетельствует о квадратичной зависимости $\Delta v_{ind-res}$ от ϵ_h окружающей среды, то формула (13) при замене ϵ_∞ на ϵ_h соответствует линейному характеру этой зависимости. В дальнейшем будет показано, что именно линейная закономерность согласуется с реальным влиянием ϵ_h на частоты поглощения наночастиц Au и Ag в различных матрицах.

Таким образом, выражение для частоты максимума интенсивной полосы двухкомпонентной поглощающей среды (v_{max}^{med}) можно представить в виде

$$v_{max}^{med} = v_0 + \Delta v_{ind-res} + \Delta v_{res}, \quad (14)$$

который показывает, что на ее положение оказывают влияние два вида ММВ, а именно индуктивно-резонансные и резонансные диполь–дипольные взаимодействия. Очевидно, что при больших расстояниях a между частицами, т.е. при $a \gg d$, и, соответственно, факторе заполнения $f \ll 1$ резонансные диполь–дипольные взаимодействия становятся пренебрежимо малыми и превалирующую роль в выражении (14) играют индуктивно-резонансные взаимодействия, отражающие проявление внешнего диэлектрического эффекта в разбавленной композитной среде. Численный анализ спра-

ведливости такого подхода можно выполнить на основе описанных выше представлений о дисперсии эффективного поля, позволяющих проследить влияние отдельных частей потенциала ММВ не только на частоты, но и на интенсивности и форму анализируемых полос поглощения. Данная работа посвящается только анализу частот максимумов рассматриваемых полос поглощения. В соответствии с изложенным выше, виртуальные спектры $\varepsilon_2^{\text{mic}}(\nu)$, полученные из выражения (4) при $L = 1/3$ и $f = 1$, определяют собственные спектроскопические характеристики изолированной частицы (молекулы) в вакууме при $\varepsilon_h = 1$ или в данной среде, если $\varepsilon_h > 1$. В первом случае переход от спектра массивного материала $\varepsilon_2(\nu)$ к спектру $\varepsilon_2^{\text{mic}}(\nu)$ эквивалентен “исключению” всего динамического сдвига частоты, включающего действия как чисто резонансных, так и индуктивно-резонансных взаимодействий, т.е. к спектру отдельной молекулы (частицы) в вакууме. В случае если $\varepsilon_h > 1$, из спектра $\varepsilon_2^{\text{mic}}(\nu)$ исключаются только чисто резонансные взаимодействия, а вклад индуктивно-резонансных взаимодействий сохраняется. Ниже это продемонстрируется на примере полосы поглощения модельного осциллятора.

Обсуждение результатов

1. Метод дисперсии эффективного поля в случае модельного осциллятора

При демонстрации возможностей метода ДЭП для анализа спектральных проявлений резонансных и индуктивно-резонансных взаимодействий использовалась изолированная полоса поглощения изотропного модельного осциллятора с дисперсионными параметрами $\nu_t = 1000 \text{ см}^{-1}$, $\rho = 0,1$, $\gamma = 0,1$ и $\varepsilon_\infty = 3$ [16]. Спектры данного массивного материала и спектры соответствующих мезочастиц при $\varepsilon_h = 1$ и $\varepsilon_h = 3$, а также их частотные параметры, характеризующие резонансные и индуктивно-резонанс-

ные сдвиги, представлены на рис. 1 и в табл. 1. На рис. 1 приведены соответствующий спектр диэлектрических потерь модельной среды $\varepsilon_2(\nu)$ и виртуальные спектры $\varepsilon_2^{\text{mic}}(\nu)$, вычисленные на основании выражения (4) при двух значениях $\varepsilon_h = 1$ и $\varepsilon_h = \varepsilon_\infty$. Как видно из рисунка, фоновый или эквивалентный ему индуктивно-резонансный сдвиг определяются как разность частот спектров, полученных при $\varepsilon_h = 1$ и $\varepsilon_h = \varepsilon_\infty$.

Данные, представленные в табл. 1, показывают, что наблюдается хорошее соответствие динамических резонансных и фоновых (индуктивно-резонансных) сдвигов полос поглощения, полученных из спектра $\varepsilon_2^{\text{mic}}(\nu)$ и по аналитическим выражениям (10–11) для $\Delta\nu_{\text{dyn}}$ и $\Delta\nu_{\text{bg}}$. В соответствии с изложенным выше еще раз подчеркнем, что доля индуктивно-резонансного (фоновый) сдвига в общем динамическом резонансном сдвиге частоты максимума

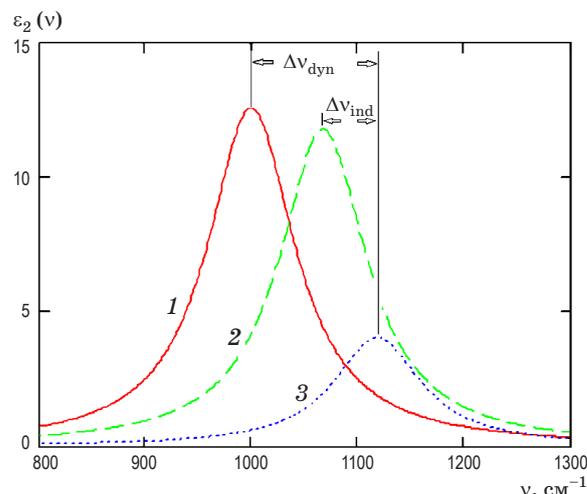


Рис. 1. Определение вклада фоновой поляризации или индукционно-резонансных взаимодействий ($\Delta\nu_{\text{ind}}$) в общий динамический сдвиг $\Delta\nu_{\text{dyn}}$ при переходе от массивной модельной среды к сферической мезочастице методом ДЭП в квазистатическом приближении. Спектр диэлектрических потерь $\varepsilon_2(\nu)$ (1) и спектры отдельной мезочастицы $\varepsilon_2^{\text{mic}}(\nu)$, полученные по выражению (4) при $\varepsilon_h = 3$ (2), $\varepsilon_h = 1$ (3) и $f = 1$.

Таблица 1. Спектральные и расчетные сдвиги полосы поглощения модельной среды за счет резонансных взаимодействий и фоновой поляризации при переходе от массивного материала к сферической мезочастице в условиях квазистатического приближения при $d \ll \lambda$

Спектр $\varepsilon_2(\nu)$ $\nu_{\text{max}}, \text{ см}^{-1}$	ε_h	Спектр $\varepsilon_2^{\text{mic}}(\nu)$	Оценка по спектрам		Расчет по формулам (10–11)	
		$\nu_{\text{max}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{dyn}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{bg}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{dyn}}, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_{\text{bg}}, \text{ см}^{-1}$
1000	1	1117	117	50	117,4	47
	3	1067	67	–	–	–

сильной абсорбционной полосы в однокомпонентной среде, определяемая выражением (11), аналогична индуктивно-резонансному сдвигу, который будет наблюдаться в разбавленном композите наночастиц или молекул этой среды в непоглощающем диэлектрике при $\epsilon_h = \epsilon_\infty$. Применительно к примеру данного модельного осциллятора это означает, что в соответствующем разбавленном растворе с $\epsilon_h = 3$ индуктивно-резонансный сдвиг будет составлять примерно 50 см^{-1} . Естественно, что с повышением концентрации поглощающей компоненты это значение будет расти за счет вклада резонансных взаимодействий между самими частицами и в пределе достигнет значения, соответствующего общему красному сдвигу в однокомпонентной среде.

Анализ влияния ММВ на спектральные характеристики реальных объектов был выполнен на примере спектров гранулированных пленок золота и серебра по данным работы [24].

2. Резонансные взаимодействия в гранулированных пленках

Следует отметить, что в случае металл-диэлектрических композиций резонансные диполь-дипольные взаимодействия заметно проявляются лишь при факторе заполнения $f > 0,1$ совместно с индуктивно-резонансными взаимодействиями. При концентрациях $f > 0,6$ это приводит к размытию полосы плазмонного поглощения и переходу к неселективному спектру кермета. Важную роль динамических резонансных диполь-дипольных взаимодействий метод ДЭП позволяет продемонстрировать в форми-

ровании спектроскопических характеристик островковых, гранулированных пленок.

Соответствующий анализ влияния резонансных диполь-дипольных взаимодействий на частоты плазмонов золота и серебра методом ДЭП был выполнен на основе результатов, полученных ранее в работе [24]. Соответствующие смещения частот плазмонных колебаний гранулированных пленок золота разной толщины по данным публикации [24] представлены в табл. 2, в которой $I_2 = \int \epsilon_2(\nu) d\nu$ и $I_2^{\text{mic}} = \int \epsilon_2(\nu)\theta(\nu) d\nu$.

Значения резонансных сдвигов в колонке 8 получены как разность максимумов скорректированного и исходного спектров, где $\nu_{\text{max}}^{\text{av}} = 18903 \text{ см}^{-1}$ соответствует средней длине волны максимума поглощения $\lambda_{\text{max}}^{\text{av}} = 529 \text{ нм}$ спектра $\epsilon_2^{\text{mic}}(\lambda)$. Как видно из приведенных данных, расчетные значения резонансных сдвигов, полученные на основании выражения (10), удовлетворительно согласуются с полученными ранее. Аналогичные результаты для гранулированных пленок серебра, рассчитанные по данным работы [24], приведены в табл. 3. В этом случае резонансные сдвиги, приведенные в колонке 8, соответствуют разнице между частотой наблюдаемых спектров и усредненной частотой плазмона серебра $\nu_{\text{max}}^{\text{av}} = 25000 \text{ см}^{-1}$.

Следует отметить, что использованные в работе [24] эффективные оптические константы гранулированных пленок определялись по оптическим измерениям без учета их внутренней структуры. Таким образом, эти константы описывают спектры поглощения неких эффективных однородных сред, имеющих разное поглощение в зависимости от толщины образца.

Таблица 2. Резонансные диполь-дипольные смещения частот плазмонных колебаний в гранулированных пленках золота. Расчет по данным работы [24]

d , нм	Эксперимент – $\epsilon_2(\nu)$			Расчет – $\epsilon_2^{\text{mic}}(\nu)$				Расчет по (10)
	λ_{max} , нм	ν_{max} , см^{-1}	$I_2 \times 10^{-3}$, см^{-1}	λ_{max} , нм	$I_2^{\text{mic}} \times 10^{-3}$, см^{-1}	θ_{av}^*	$\Delta\nu^{**}$, см^{-1}	$\Delta\nu_{\text{dyn}}$, см^{-1}
5,5	571	17 513	28,89	529	11,35	0,393	1391	1920
7	593	16 863	43,33	540	10,31	0,238	2040	2243
8,5	604	16 556	55,71	528	10,94	0,1963	2347	2619
11	639	15 649	82,53	525	10,73	0,13	3254	3158
16	646	15 480	90,78	527	10,89	0,12	3423	3338
21	654	15 290	107,29	528	10,84	0,101	3613	3619

Примечание. *Средние значения фактора локального поля θ_{av} определены как отношения интегральных интенсивностей скорректированных и экспериментальных спектров, $\theta_{\text{av}} = \int \epsilon_2(\nu)\theta(\nu) d\nu / \int \epsilon_2(\nu) d\nu$.

**Значения получены как разность частоты, соответствующей средней длине волны максимума скорректированного спектра $\epsilon_2^{\text{mic}}(\lambda)$, равной $\lambda_{\text{max}}^{\text{av}} = 529 \text{ нм}$, или $\nu_{\text{max}}^{\text{av}} = 18903 \text{ см}^{-1}$, и частот максимумов исходных спектров $\epsilon_2(\nu)$.

Таблица 3. Резонансные диполь–дипольные смещения частот плазмонных колебаний в гранулированных пленках серебра по данным работы [24]

d , нм	Эксперимент – $\varepsilon_2(\nu)$			Расчет – $\varepsilon_2^{\text{mic}}(\nu)$				Расчет по формуле (10)
	λ_{max} , нм	ν_{max} , см^{-1}	$I_2 \times 10^{-3}$, см^{-1}	λ_{max} , нм	$I_2^{\text{mic}} \times 10^{-3}$, см^{-1}	θ_{av}^*	$\Delta\nu^{**}$, см^{-1}	$\Delta\nu_{\text{dyn}}$, см^{-1}
7	438	22 831	23,97	402	14,607	0,6094	2169	1985
8,5	451	22 173	39,29	409	16,092	0,4095	2827	2668
10,5	457	21 882	45,65	402	17,588	0,3852	3118	3006
11,5	460	21 739	50,147	400	18,711	0,3731	3261	3250
13	465	21 505	64,37	390	17,963	0,279	3495	3608
15	483	20 704	77,839	394	17,212	0,2212	4296	3884

Примечание. θ_{av}^* и $\Delta\nu^{**}$ определены в табл. 2.

Поскольку основой этого поглощения является возбуждение плазмона металлической частицы, то неудивительно, что коррекция рассматриваемых спектров на основе метода ДЭП приводит, в пределах имевшихся погрешностей, к одной и той же частоте и интенсивности. Это свидетельствует о том, что скорректированные спектры характеризуют виртуальный спектр плазмона металла, определенный в квазистатическом приближении. Этот вывод в работе [24] был подтвержден близостью полученной частоты плазмона и экспериментально наблюдавшихся спектров поглощения разбавленного коллоидного раствора и результатов измерения потерь энергии быстрых электронов, а также регистрации прямого излучательного распада плазмонов на фотоны. Поскольку в основе метода ДЭП лежит учет динамических резонансных диполь–дипольных взаимодействий (их вклад равен разности частот максимумов скорректированного и наблюдаемого спектров при $\varepsilon_h = 1$), можно сделать вывод о том, что разница в частотах и интенсивностях спектров гранулированных пленок разной толщины определяется различиями резонансных диполь–дипольных взаимодействий, связанных с разной интенсивностью полос поглощения реальных пленок.

3. Индуктивно-резонансные взаимодействия в спектрах коллоидных растворов

Анализ влияния индуктивно-резонансных диполь–дипольных взаимодействий на частоты плазмонных колебаний наночастиц золота и серебра был выполнен методом ДЭП на основании значений оптических констант, представленных в работе [25]. Соответствующие спектры, полученные на основе выражения (4), приведены на рис. 2, а частоты их максимумов

обобщены в табл. 4. Следует отметить, что при этих расчетах частоты плазмонов золота и серебра при факторе заполнения $f = 1$ относятся к спектру диэлектрических потерь отдельной частицы в среде, соответствующей ε_h . При $f = 0,01$ частоты и форма полос не изменяются, а сами спектры, характеризующие в этом случае спектры разбавленного композита, практически совпадают со спектрами, полученными по строгому выражению (3). Индуктивно-резонансный сдвиг при этом определяется из соотношения

$$\Delta\nu_{\text{ind-res}} = \nu_{\text{max}} \left(\varepsilon_2^{\text{mic}}(\nu), \varepsilon_h = 1 \right) - \nu_{\text{max}} \left(\varepsilon_2^{\text{mic}}(\nu), \varepsilon_h > 1 \right). \quad (15)$$

Анализ полученных данных показывает, что для аналитической оценки индуктивно-резонансных взаимодействий можно использовать выражение (13), которое в данном случае можно представить в виде

$$\Delta\nu_{\text{ind-res}} = \{(\varepsilon_h - 1)/6\} \left[Fe^2 / 4\pi^2 mc^2 \nu_0 R^3 \right] = DA, \quad (16)$$

где применительно к спектрам плазмонных колебаний металлических частиц роль фоновой составляющей диэлектрической проницаемости ε_∞ выполняет ε_h окружающей среды, и диэлектрический множитель имеет вид $D = (\varepsilon_h - 1)/6$. Как и ожидалось, в соответствии с выражением (16) индуктивно-резонансный сдвиг, определенный методом ДЭП на основании формулы (4) и оптических постоянных работы [25], линейно растет с ростом ε_h соответственно изменению диэлектрического множителя $D = (\varepsilon_h - 1)/6$. Результаты расчетов спектров поглощения изолированных плазмонов Au и Ag, выполненных методом ДЭП на основе выражений (4) и (15), представлены в табл. 4 и на рис. 3. Как и следовало ожидать из выражения (16),

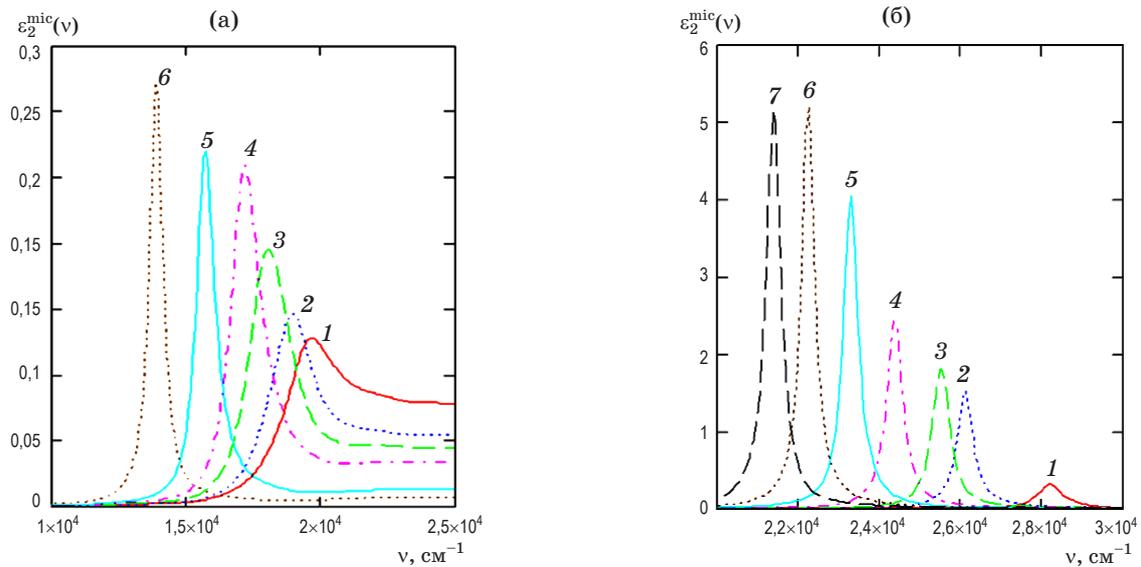


Рис. 2. Спектры диэлектрических потерь $\varepsilon_2^{\text{mic}}(\nu)$ плазмонного поглощения в сферических частицах золота (а) и серебра (б) в разных матрицах, вычисленные в квазистатическом пределе по выражению (4) при $L = 1/3$, $f = 0,01$ и при варьировании ε_h окружающей среды. 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 6 (5), 9 (6) – а, спектры нормированы по интенсивности для удобства. 1 (1), 1,77 (2), 2 (3), 2,5 (4), 3 (5), 3,5 (6), 4 (7) – б.

Таблица 4. Индуктивно-резонансные диполь–дипольные сдвиги частот изолированных плазмонов золота и серебра, полученные на основе метода ДЭП и представлений теории ММВ. Расчет выполнен по формуле (4) при $L = 1/3$

ε_h	λ_{max} , нм	ν_{max} , cm^{-1}	$\Delta\nu$, cm^{-1}	$D = (\varepsilon_h - 1)/6$	$A = \Delta\nu/D$, cm^{-1}
плазмоны золота					
1	510	19608	0	0	0*
2	529	18904	704	0,1667	4223
3	555	18018	1590	0,3333	4770
4	583	17153	2455	0,5	4910
6	636	15723	3885	0,833	4664
9	732	13661	5948	1,333	4472
плазмоны серебра					
1	355	28169	0	0	0**
1,77	383	26109,7	2059	0,128	16086
2	392	25510	2659	0,1667	15951
2,5	411	24331	3838	0,25	15352
3	429,8	23267	4902	0,3333	14707
3,5	454,5	22002	6167	0,4167	14800
4	469	21322	6847	0,5	13694

Примечание. *Для золота среднее значение составляет $A_{\text{av}}^{\text{Au}} = 4608 \text{ cm}^{-1}$. **Для серебра – $A_{\text{av}}^{\text{Ag}} = 15\,098 \text{ cm}^{-1}$.

величина $A = \Delta\nu/D$, пропорциональная в данном случае силе осциллятора плазмона, не зависит от характера окружения мезочастицы и отклоняется от среднего значения ($A_{\text{av}}^{\text{Au}} \approx 4600 \text{ cm}^{-1}$ для золота и $A_{\text{av}}^{\text{Ag}} \approx 15\,100 \text{ cm}^{-1}$ для серебра) менее чем на 10%.

Полученные данные подтверждаются результатами экспериментальных исследований поглощения коллоидных растворов сферических частиц золота диаметром 20 и серебра диаметром около 70 нм в разных средах, заимствованными из работ [8, 9]. Соответствующие

щие результаты приведены в табл. 5, а также на рис. 3, которые хорошо коррелируют с данными модельного расчета, выполненного в условиях квазистатического приближения (см. линейные зависимости для Au и Ag). Как сле-

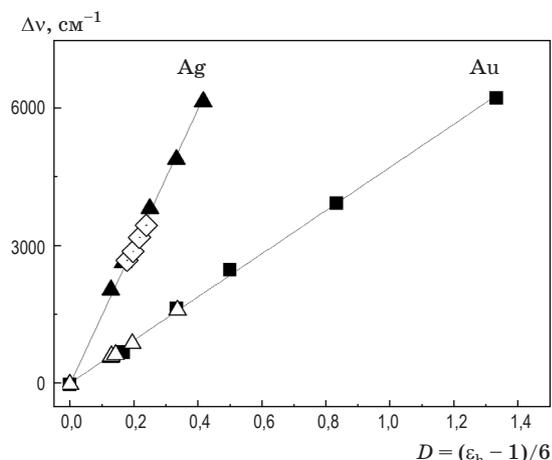


Рис. 3. Линейная зависимость индуктивно-резонансного диполь-дипольного сдвига частоты максимума поглощения плазмонами золота (черные квадраты) и серебра (черные треугольники) от диэлектрической постоянной окружающей среды (квазистатическое приближение), вычисленные методом ДЭП по данным этой работы. Открытыми треугольниками обозначены экспериментальные данные работы [8] для золотых наночастиц, а открытыми ромбами – данные работы [9] для серебряных наночастиц.

дует из данных работы [8], среднее значение $A = \Delta\nu/D$ в случае золотых частиц диаметром 20 нм составляет 4668 см^{-1} , что с точностью до 2% совпадает со значением, полученным при расчете этой величины методом ДЭП по формуле (4) в рамках квазистатического приближения на основе оптических констант золота из работы [25]. В случае плазмонов серебра для сравнения с модельными расчетами использовались экспериментальные данные работы [9], где проанализированы изменения частот поглощения изолированных серебряных частиц диаметром не более 70 нм на подложке с подслоем SiO_2 при смачивании последней маслами с показателями преломления в интервале 1,44–1,56. Несмотря на влияние подложки, вклад которой в истинное значение ϵ_h окружающей частицы среды не учитывался, оказалось, что среднее значение $A_{\text{av}} = 14\,740 \text{ см}^{-1}$, определенное из этих данных, неплохо коррелирует со значением $A_{\text{av}}^{\text{Ag}} \approx 15\,100 \text{ см}^{-1}$, полученным в настоящей работе.

Сдвиг частоты спектра поглощения изолированных частиц серебра при изменении показателя преломления внешней среды от 1 до $n_h = 1,44$ $\Delta\nu = 2980 \text{ см}^{-1}$, следующий из данных работы [9], также хорошо согласуется с проведенной ранее оценкой, которая в соответствии с соотношением $\Delta\nu = A_{\text{av}} D$ имеет значение 2703 см^{-1} . Несколько худшее согласие

Таблица 5. Индуктивно-резонансные диполь-дипольные сдвиги в разбавленных коллоидных растворах сферических частиц золота диаметром 20,2 нм и серебра диаметром 70 нм. Расчет проведен для золота по данным работы [8] и для серебра по данным работы [26]

$\nu, \text{см}^{-1}$	Среда	ϵ_h	$\lambda_{\text{max}}, \text{нм}$	D	$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$A = \Delta\nu/D, \text{см}^{-1}$
наночастицы золота						
19380	воздух	1,00	516	0	0	0*
18796	метанол	1,766	532	0,1277	584	4573
18761	вода	1,777	533	0,1296	619	4776
18727	этанол	1,855	534	0,1425	653	4582
18484	глицерин	2,17	541	0,195	896	4595
17762	дийодметан	3,017	563	0,3362	1618	4812
наночастицы серебра						
22624	воздух	1	442	0	0	0**
19920	масло-1	2,074	502	0,179	2704	15106
19724	масло-2	2,19	507	0,198	2900	14646
19417	масло-3	2,31	515	0,218	3207	14711
19157	масло-4	2,434	522	0,239	3467	14506

Примечание. *Для золота среднее значение составляет $A_{\text{av}}^{\text{Au}} = 4668 \text{ см}^{-1}$. **Для серебра – $A_{\text{av}}^{\text{Ag}} = 14\,742 \text{ см}^{-1}$.

наблюдается при изменении показателя преломления внешней среды от 1,44 до 1,56, составлявшее в работе [9] в среднем по нескольким образцам $\Delta\nu = 750 \text{ см}^{-1}$, а по проведенной здесь оценке – 905 см^{-1} . Это очевидно связано с тем, что в этом случае подложка из SiO_2 занижает эффективное значение ϵ_h .

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что квазистатическое приближение, соответствующее применимости выражений (3–4), выполняется для сферических наночастиц золота диаметром до 20 нм, что согласуется с результатом работы [12]. Для наночастиц серебра удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных в ограниченном интервале значений ϵ_h наблюдается у частиц с диаметром до 70 нм.

Заключение

Подводя итоги этой работы, можно заключить, что хотя полученные выше результаты относятся к металлическим частицам сферической формы без учета их размеров, они свидетельствуют о возможности применения рассматриваемых представлений для исследования и анализа особенностей спектров поглощения микрочастиц и кластеров различной природы. При дальнейшем развитии теории эффективной среды было показано, что учет реальных размеров металлических частиц сложной формы можно выполнить на основе модели динамической поляризации [3]. Эта модель позволяет существенно расширить возможности числен-

ного моделирования влияния диэлектрической проницаемости окружающей среды на спектроскопические характеристики рассматриваемых частиц. Важным условием при этом становится задача адекватного задания фактора формы частицы, которая в общем случае может радикально отличаться от сферической. Еще раз подчеркнем, что хотя метод ДЭП и представления молекулярной спектроскопии, рассмотренные в работе, относятся лишь к частному случаю сферических частиц, удовлетворительное согласие в оценке относительного значения сдвигов частот спектров плазмонного поглощения за счет индуктивно-резонансных диполь-дипольных взаимодействий, выполненных на их основе и наблюдавшихся экспериментально, показывают на общность закономерностей проявления ММВ как в чисто молекулярных спектрах, так и в спектрах поглощения металлических микрочастиц и разбавленных коллоидных систем на их основе. Поскольку введение динамической поляризации в соответствии с работами [3, 14, 26] сводится к коррекции фактора деполяризации или форм-фактора в выражениях (3–4), то ее учет можно выполнить в рамках формирования стандартной поправки $\theta(\nu)$ в методе ДЭП, использование которого при моделировании влияния ММВ на спектры поглощения металлических частиц с размерами, выходящими за рамки выполнимости квазистатического приближения, может оказаться вполне обоснованным и полезным.

Авторы благодарят Правительство РФ (грант 074-U01) за финансовую поддержку.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Климов В.В. Плазмоника // УФН. 2008. Т. 178. № 8. С. 875–880.
2. Soukoulis C.M., Linden S., Wegener M. Negative refractive index at optical wavelengths // Science. 2007. V. 315. № 5808. P. 47–49.
3. Wokaun A. Surface enhancement of optical fields mechanism and applications // Molec. Phys. 1985. V. 56. № 1. P. 1–35.
4. Maier S.A. Plasmonics: Fundamentals and applications. N.Y.: Springer, 2007. 224 p.
5. Ung T., Liz-Marzán L.M., Mulvaney P. Optical properties of thin films of Au&SiO₂ particles // Phys. Chem. B. 2001. V. 105. № 17. P. 3441–3452.
6. Liz-Marzán L.M. Tailoring surface plasmons through the morphology and assembly of metal nanoparticles // Langmuir. 2006. V. 22. № 1. P. 32–41.
7. Moores A., Goenttman F. The plasmon band in noble metal nanoparticles: an Introduction to theory and application // New J. Chem. 2006. V. 30. P. 1121–1132.

8. *Okamoto T., Yamaguchi I., Kobayashi T.* Local plasmon sensor with gold colloid monolayers deposited upon glass substrates // *Opt. Lett.* 2000. V. 25. № 6. P. 372–374.
9. *Mock J.J., Smith D.R., Shultz S.* Local refractive index dependence of plasmon resonance spectra from individual nanoparticles // *Nano Lett.* 2003. V. 3. № 4. P. 485–491.
10. *Kreibig U., Volmer M.* Optical properties of metal clusters. N.Y.: Springer Verlag, 1995. 535 p.
11. *Cohen R.W., Cody G.D., Coult M.D., Abeles B.* Optical properties of granular silver and gold films // *Phys. Rev. B.* 1973. V. 8. № 8. P. 3689–3701.
12. *Hornyak G.L., Patrissi C.J., Martin C.R.* Fabrication, characterization, and optical properties of gold nanoparticles/porous alumina composites: the Nonscattering Maxwell-Garnett limit // *Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. № 9. P. 1548–1555.
13. *Spanier J.E., Herman I.P.* Use hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model infrared reflection of porous SiC films // *Phys. Rev. B.* V. 61. № 15. P. 10437–10450.
14. *Foss Jr. C. A., Hornyak G. L., Stockert J. A., Martin C. R.* Template-synthesized nanoscopic gold particles: Optical spectra and the effects of particle size and shape // *Phys. Chem.* 1994. V. 98. P. 2963–2971.
15. *Shaganov I., Perova T., Melnikov V., Dyakov S., Berwick K.* The size effect on the infrared spectra of condensed media under conditions of 1D, 2D and 3D dielectric confinement // *Phys. Chem. C.* 2010. V. 114. № 39. P. 16071–16081.
16. *Shaganov I.I., Perova T.S., Moore R.A., Berwick K.* Effect of the internal field on the IR absorption spectra of small particles in the case of 3D, 2D and 1D size confinement // *Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 9885–9891.
17. *Бахшиев Н.Г., Гурин О.П., Либов В.С.* Соотношение между измеряемыми и истинными абсорбционными спектрами в конденсированной среде II // *Опт. спектр.* 1963. Т. 14. С. 745–750.
18. *Бахшиев Н.Г.* Фотофизика диполь–дипольных взаимодействий. СПб: Изд-во СПбГУ, 2005. 500 с.
19. *Сольватохромия. Проблемы и методы / Под ред. Бахшиева Н.Г. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. 120 с.*
20. *Shaganov I.I., Perova T.S., Muhina M.V., Martynenko I.V., Baranov A.V., Fedorov A.V., Gerard V., and Gunko Y.K.* Influence of intermolecular interactions on spectroscopic characteristics of metal nanoparticles and their composites // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 24536–24548.
21. *Fresh R., Deshous J.C.* Dipolar coupling and molecular vibration in crystals IV. Frequency shifts and dipole moment derivation // *Chem. Phys.* 1971. V. 54. № 6. P. 2374–2379.
22. *Перова Т.С., Шаганов И.И., Либов В.С.* Проявление динамических дипольно-индукционных взаимодействий в спектрах поглощения разбавленных растворов // *Опт. спектр.* 1977. Т. 42. № 5. С. 883–888.
23. *Шаганов И.И., Либов В.С.* Проявление диполь-дипольных взаимодействий в спектрах поглощения различных конденсированных сред // *Физ. тверд. тела.* 1975. Т. 17. № 6. С. 1749–1752.
24. *Шаганов И.И.* Исследование влияния резонансных взаимодействий на спектроскопические характеристики полос аномального плазменного поглощения тонких металлических пленок // *Опт. спектр.* 1980. Т. 49. С. 181–183.
25. *Johnson P.B., Christy R.W.* Optical constants of noble metals // *Phys. Rev. B.* 1972. V. 6. № 12. P. 4370–4379.
26. *Meier M., Wokaun A.* Enhanced fields on large metal particles: dynamic depolarisation // *Opt. Lett.* 1983. V. 8. P. 581–583.