

УДК 532.021:022;539.021

В. А. Лиопо, д-р физ.-мат. наук, проф., **Е. В. Овчинников**, канд. техн. наук, доц.
Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Беларусь
Тел./факс. +375(152) 484421, e-mail: ovchin_1967@mail.ru

ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНОСТИ ЧАСТИЦ НА ИХ ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА.

Проведен анализ спектров поглощения наночастиц золота. При уменьшении диаметра сферических частиц происходит смещение максимума поглощения в сторону наименьших длин волн. При этом уменьшается полуширина резонансного максимума. Объясняется это на основе дипольной модели взаимодействия с плазмонами. Однако, при размерах наночастиц менее $d < 20$ нм, наблюдается обратный эффект. Максимум уширяется и смещается в сторону длинных волн. Имеющиеся в литературе данные пытаются объяснить в рамках усовершенствованной дипольной модели. Однако данные исследования содержат ряд противоречий. В связи с чем, высказано предположение о привлечении методов квантовой физики для объяснения указанных эффектов.

Ключевые слова: активные зарядовые центры, наночастица, электронные свойства, плазмоны, поверхность.

V. A. Liopo, Y. V. Ovchinnikov

IMPACT ON NANOPARTICLES OF THEIR ELECTRONIC PROPERTIES.

The analysis of the absorption spectra of gold nanoparticles. With decreasing diameter of the spherical particles is a shift of the absorption maximum in the direction of the smallest wavelength. This decreases the half-width of the resonance peak. This is explained on the basis of the dipole interaction model with plasmons. However, when nanoparticles of sizes less than $d < 20$ nm, there is the opposite effect. Maximum broadens and shifts to longer wavelengths. Available data in the literature trying to explain through the enhanced dipole model. However, these studies contain a number of contradictions. In this connection, the suggested methods involving quantum physics to explain these effects.

Keywords: active charge centers, nanoparticle, the electronic properties of plasmons, surface

Введение.

Существенное значение в появлении АЗЦ (активные зарядовые центры) играют различные структурно-химические дефекты: нульмерные (замещения, смещения, вакансии), одномерные (дислокации), двухмерные (поверхности), трехмерные (различные включения других фаз). Эти дефекты достаточно долгоживущие, поэтому временной фактор, хотя и принимается в расчет, но не играет существенной роли. Наряду с указанными дефектами возможны и такие, которые связаны динамическими процессами в конденсированных средах. Все вещества рассматриваются обычно с позиций равновесных атомно-молекулярных систем. Атомы, точнее их ядра, колеблются вокруг своих равновесных положений. В кристаллах эти точки распределяются в соответствии симметрией решетки. Электроны формируют свою электронную систему квантового электронного газа, в котором находятся ионы. В неметаллах свободных электронов нет. Взаимодействие между атомами определяется соответствующими конфигурациями электронных орбиталей. Электроны почти в 2000 раз легче нуклона, эти частицы более подвижны и сильнее реагируют на внешние воздействия. При этом и ядра атомов эти воздействия испытывают, что может привести к увеличению их тепловых колебаний, то есть увеличить (или уменьшить) их энергию. Изменение взаимного расположения ядер вызывает изменения в электронном поле и наоборот.

Целью данной работы является изучение влияния наноразмерности на электронные свойства частиц.

Результаты исследований.

В равновесном состоянии происходит взаимное влияние всех атомов и электронов, чтобы их общая полная энергия была неизменной. Это самосогласованное поле в равновесной среде сохраняет значение усредненных параметров (энергии колебаний, частоту процессов диффузии, скорость электронов, локальные колебания электрических полей, структуру энергетических зон и т.д.). Однако локальные изменения возможны. Это создает соответствующие участки возбуждения. Если величины локальных изменений значений энергии, связанное например с изменением плотности заряда, то изменение состояния отдельного атома и даже электрона повлияет на соседние атомы (электроны). Следовательно, возникают условия для распределения поля возбуждения атомом различной природы. Для таких полей, особенно в трансляционных атомных системах, по аналогии с электромагнитным полем вводится понятие кванта соответствующего поля с энергией этого кванта (E), импульс (P), скоростью распространения (U), частотой (ω), длиной волны λ . Как и для фотонов (квантов электромагнитного поля) для этих «частиц» выполняется уравнение де Бройля.

$$E = \hbar\omega \quad (1)$$

$$P = \frac{2\pi\hbar}{\lambda} = k\lambda, \quad (2)$$

где k -волновой вектор.

Эти «кванты» существует только в атомно-молекулярных системах. Они не могут быть вне вещества, то есть в свободном состоянии. Общая энергия, поля возбуждения (E'), определяется условием

$$E' = N\hbar\omega, \quad (3)$$

где N - число этих как бы «квантов», то есть «как бы частиц». Именно поэтому эти «как бы кванты» называются квазичастицами. Для каждого возбуждения вещества можно ввести (и они введены) соответствуют квазичастицы. Введение квазичастиц значительно упрощает анализ динамических процессов. Самосогласованность полей возбуждения позволяет не рассматривать всю совокупность атомов. Их плотность в веществе равна $n \approx 10^{23} \text{ см}^{-3}$. Кроме того отдельное возмущение со своей квазичастицей может вызвать появление квазичастиц другого типа. Взаимодействие различных реальных возмущений, возможно описать как взаимодействие квазичастиц. Общее число квазичастиц не сохраняется. Квантовое описание их поведения потребовало введение операторов рождения (\hat{a}^\dagger) и уничтожения (\hat{a}) аналогии которых, отсутствуют в классической физике [1]. При низких температурах, когда поле возбуждения слабое, взаимодействие квазичастиц также невелико, следовательно, в этом случае можно говорить о газе таких квазичастиц и использовать для описания их поведение представления классической физики.

При абсолютном нуле энергия атомно-молекулярной системы минимальна и равна E_0 . Эта энергия соответствует основному состоянию.

При наличии возмущения значения энергия системы определяется условием:

$$E = E_0 + \sum_{ij} n_{ij} \varepsilon_{ij} \quad (4)$$

где n_{ij} -число квазичастиц i -того типа в энергетическом состоянии j ; ε_{ij} -энергия отдельной квазичастицы (число заполнения). Квазиимпульсы частиц i -того типа описывается определенной функцией распределения P_i , называемой дисперсией или дисперсионным соотношением для волновых векторов:

$$K_i = f(w_i) \quad (5)$$

Зная функцию $\varepsilon(k_i)$ и $P(k_i)$ можно определить скорость распространения волны возбуждения как скорость соответствующих квазичастиц

$$U(k) \approx 2 \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial P(k)} \quad (6)$$

Поведение и активность квазичастиц позволяет найти величину, аналогичную понятию масс

$$m^*(k) = \frac{P^2}{2} \quad (7)$$

Величина m^* имеет смысл квазимассы и называется эффективной массой квазичастицы.

Квазичастицы возникают и исчезают при столкновениях. Время между этими событиями определяет время жизни квазичастиц. Это время вместе со скоростью квазичастицы определяет длину ее свободного пробега.

Квазичастицы, как и обычные элементарные частицы, могут обладать состоянием, называемым спиновым. Спин квазичастиц может быть целым. Частицы такого типа описывается статистикой Бозе-Эйнштейна и называются бозонами. Если спин имеет полуцелое значение, то такие частицы называются фермионами, так как они подчиняются статистике Ферми-Дирака.

Предположим, что все атомы в кристалле находятся в равновесном положении. Если один из них вывести из этого положения, а затем убрать внешние воздействия то этот атом, возвращаясь в начальное положение, окажет воздействие на соседний атом, тот в свою очередь, повлияет на своих соседей.

В этом случае по кристаллу пойдет волна возбуждения. Квантовая частица волны механического возбуждения является квазичастица, называемая фононом. Название обусловлено тем, что фононы ответственны за передачу звука в конденсированных средах. Возникают они как при механических воздействиях на вещество, так и при различных термических процессах. Естественно, если частота колебаний атомов не соответствует акустическому диапазону, то такой «звук» не будет восприниматься человеком. Но термин фонон используется для всего интервала частот волн механических колебаний. В прозрачных конденсированных средах скорость (v) зависит от частоты, то есть $n=c/v$ (c -скорость света в вакууме). Скорость фононов, точнее их квазиимпульс (P) также зависит от длины волны фонона (λ). Обычно вместо λ используют величину вол-

нового вектора фононов $q = \frac{2\pi}{\lambda}$. Функция $P(q)$ называется дисперсионным соотношением фононов

Колебания могут определяться положением соседних ячеек кристалла относительно друг друга (q_a), либо колебаниями атомов в пределах одной ячейки (q_o). Волновые векторы (q_a) описывают так называемые акустические колебания, q_o -оптические.

Кроме того колебания атомов могут быть как в направлении волны (продольные фононы), так и в перпендикулярных направлениях \vec{U} (поперечные фононы).

Распределение электронов вблизи поверхности отличается от объемного, так как в этой области электростатическое поле перестает быть сферическим. Это поле становится анизотропным. Поверхностный резонанс фазонов определяется поведением свободных электронов в зоне проводимости и их осцилляциями вследствие взаимодействия с внутренними областями кристалла. Если размер металлической наночастицы меньше длины волны падающего излучения, то поверхностный фоновый резонанс надо рассматривать как обычные электронные осцилляции в металлических пленках.

На рис. 1. приведена схема возникновения плазменных осцилляций на поверхности наночастиц. Поверхностные плазмоны возникают в металлах при падении на них световых лучей. Под действием электромагнитного поля света происходит поляризация электронного газа вследствие различных результатов влияния поля на электроны и на ионы решетки. Созданная поляризация создает возбуждение в области свободных электронов. Возникшие при этом силы приводят электроны в колебательное движение с определенными частотами. Следовательно, поверхностный плазменный резонанс обусловлен возникновением дипольных моментов между возбуждением отрицательно заряженными участками электронного газа и положительными зарядами в участках решетки. Естественно, плазмоны могут возникать в металлах спонтанно вследствие флуктуационных колебаний в решетке. То есть такие плазмоны возникают в результате взаимодействия электронов с фононами. Плазмоны создают возбуждения в электронном газе. Их релаксация носит безизлучательный характер, но сам факт их существования подчеркивает сложность динамических процессов в металле даже в стационарном состоянии.

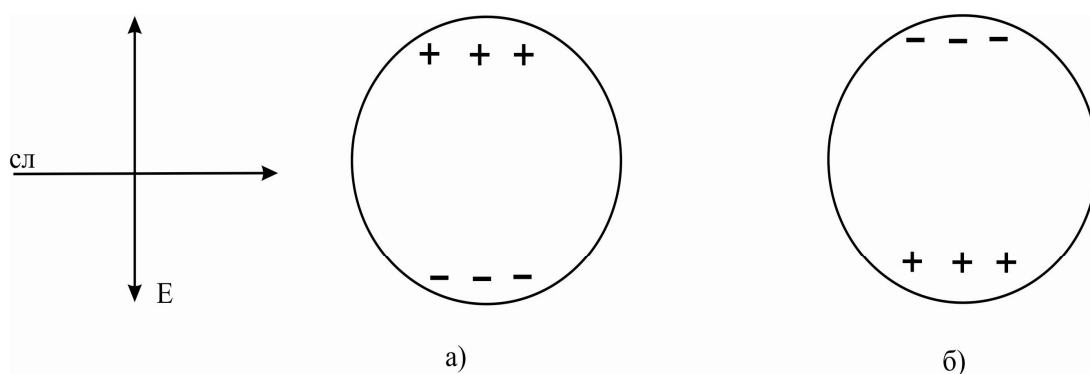


Рис.1. Электрическое поле (E) светового луча (сл) вызывает поляризацию металлической наночастицы. а, б - электрическое зарядовое состояние частиц через время $t=0,5T$, T -период электромагнитной волны светового луча.

Энергия плазмонного резонанса зависит от величины электронной плотности в металле и от диэлектрических свойств среды, окружающей наночастицу. У инертных металлов резонансные частоты соответствуют видимому диапазону.

Еще в 1908 году Май [2] объяснил на основе максвелловской теории электромагнитных волн красный цвет коллоидных частиц золота. Из решений уравнений Максвелла было установлено следующее условие:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum (2L+1) \operatorname{Re}(a_L + b_L),$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum (2L+1) \operatorname{Re}(|a_L|^2 + |b_L|^2),$$

где

$$\sigma_{ext} - \sigma_{sca} = \sigma_{abc}$$

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi_L'(x) - \psi_L'(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)n_L'(x) - \psi_L'(mx)n_L(x)} \quad (8)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi_L'(x) - m\psi_L'(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)n_L'(x) - m\psi_L'(mx)n_L(x)} \quad (9)$$

где $m=n/n_m$, n - комплексный показатель преломления частиц, n_m - действительная составляющая коэффициента преломления среды, в которой находится наночастица, $|k|$ - модуль волнового вектора, $x=kr$, r - радиус сферической наночастицы, ψ_L и n_L – цилиндрические функции Рикатти-Бесселя [2], L -индекс волновых мод, по которому производится суммирование.

Анализ формул (8) и (9) выполнен в работе [2]. Установлено, что резонансные максимумы смещаются при уменьшении радиуса нанокристаллических сферолитов в сторону меньших длин волн и при этом уменьшается полуширина этих максимумов, определяемым по спектрам поглощения (рис. 2). В спектрах плазмонных резонансов отчетливо виден фактор размерного влияния на электронные свойства нанокристаллов.

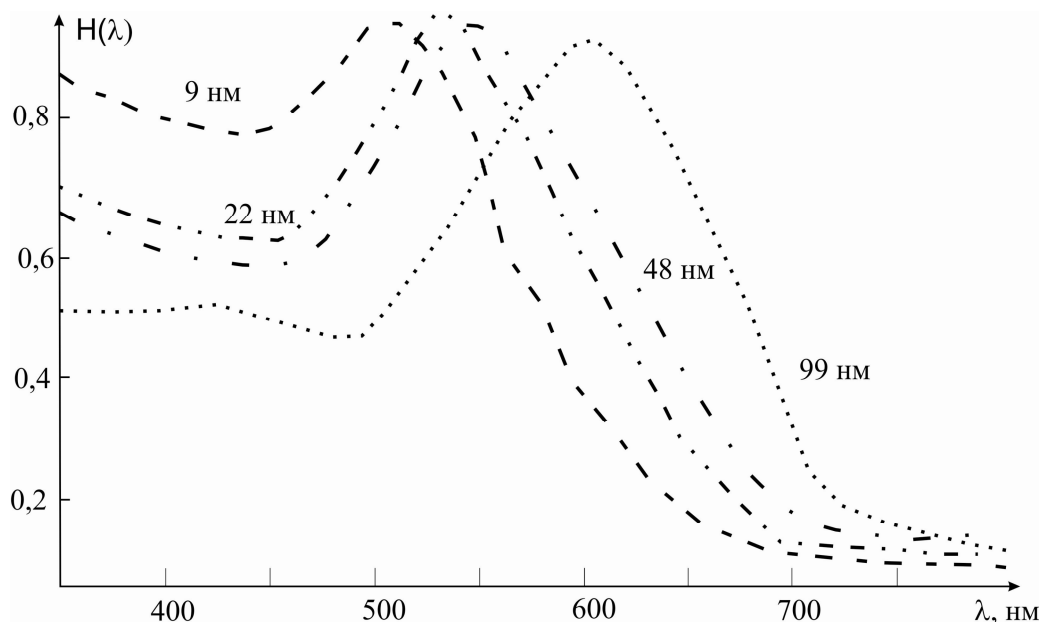


Рис. 2. Абсорбционные оптические спектры сферических наночастиц золота с различными радиусами. $A(\lambda)$ – коэффициенты поглощения, λ -длина волны падающего света. Диаметры частиц указаны .

Границы и положение максимумов плазмонных оптических спектров поглощения показывают, что в интервале диаметров наносферических частиц золота от 99 нм до 22 нм максимумы смещены в коротковолновую область с уменьшением длины волн падающего излучения. При этом уменьшается их ширина (рис. 3)

Изменение положения полос в плазмонных спектрах поглощения в интервале размеров $d > 20$ нм основано на том, что, во-первых, с увеличением размера начинают появляться частотные моды с меньшей энергией, а во вторых, уменьшается когерентность колебаний плазмонов.

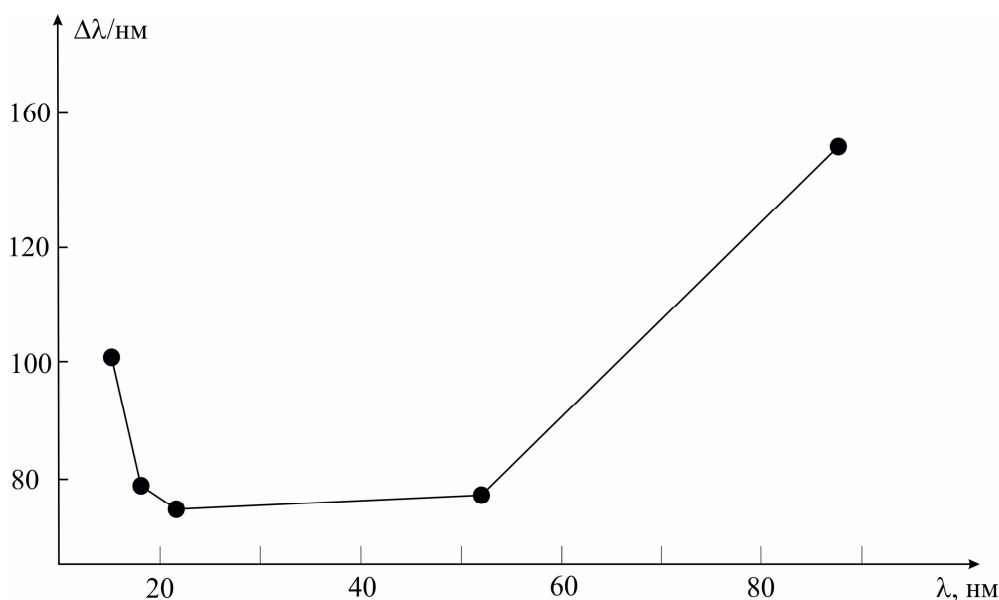


Рис. 3. Зависимость ширины полосы плазмонного поглощения от диаметра наночастиц золота [2].

Заметим, что граница между нано- и макросостоянием, определенная по описанной в работе [3] методике, для золота равна 17,6 А. Однако, если это «красное смещение» при увеличении размера наночастиц находит объяснение, то увеличение полуширины и длины волны рассматривается как некий мешающий внешний фактор. Механизм изменения в полосе плазмонного спектра объясняется тем, что размер частиц $d \ll \lambda$ и при $d \leq 0,1 \lambda$ начинает проявляться размерный эффект, который обусловлен взаимным наложением лучей рассеянных последовательно на нескольких наночастицах. Выяснилось, что описать причину изменения спектров плазмонных поглощений на частицах очень маленьких размеров, только в рамках представлений о дипольном механизме взаимодействия излучения с наночастицей, оказалось невозможным, имеется в виду размеры $d \ll \lambda$ или $d < 0,1 \lambda$, где λ - длина волны падающего на частицу светового луча. В рамках дипольной теории Мая были сделаны следующие допущения:

$$\sigma_{ext}(\bar{\omega}) = \frac{9\bar{\omega}\varepsilon m^{3/2} V \alpha \varepsilon_2(\bar{\omega})}{c} \{[\varepsilon_1(\bar{\omega}) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2(\bar{\omega})^2\} \quad (10),$$

где V - объем частицы, Γ - циклическая частота падающего светового излучения, c - скорость света, ε_m и $\varepsilon(\Gamma) = \varepsilon_1(\Gamma) + i\varepsilon_2(\Gamma)$ - объемная диэлектрическая постоянная окружающей частицу среды и наночастицу соответственно. Первая величина (ε) предполагается

ется постоянной, вторая- зависит от частоты (энергии) излучения и является комплексной функцией. Условие резонанса выполняется когда $\varepsilon_1 = -2\Gamma$, и когда ε_2 малая величина или очень слабо зависит от ω .

Заключение.

Из уравнения (10) следует, что рассеяние не зависит от размера частицы. Однако, экспериментально эта зависимость наблюдается. В теории Мая предполагается, что и электронная структура и все электрические постоянные в наночастицах имеют те же значения, что и в объеме. Так как это допущение противоречит эксперименту, то теория Мая, как и большинство ее дубликатов, нуждаются в пересмотре с учетом квантовых представлений.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Из-во: Наука, 1978. – С. 789.
2. Guozhong Cao, Ying Wan Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications. World scientific, 2011. – P.518.
3. Прогрессивные машиностроительные технологии. Том II. Коллективная монография. / С. В. Авдейчик, А. Н. Афонин, В. В. Воропаев, В. П. Иванов, А. В. Киричек, Г. А. Костюкович, В. И. Кравченко, В. А. Лиопо, Л. В. Михайлова, А. В. Морозова, Е. В. Овчинников, А. А. Рыскулов, А. А. Скаскевич, В. А. Струк, Е. И. Эйсымонт; Под-ред. А.В. Киричека. – М.: Издательский дом «Спектр», 2012. – 336 с.

Поступила в редколлегию 05.06.2016 г.