Малые металлические частицы – фрагменты наноструктур

ФОПФ МФТИ, кафедра Физики и технологии наноструктур,
специализация "Электронные и магнитные наноструктуры"
практикум "Химические методы получения наноструктур", http://www.elch.chem.msu.ru/rus/prgmfti.htm

Работа включает:

(i) получение малых металлических частиц в форме коллоидных растворов (золей),

(ii) определение размеров и концентрации частиц в суспензии методом спектроскопии поглощения в УФ-видимой области,

(iii) иммобилизацию частиц на твердых подложках и микроскопический контроль параметров полученной наноструктуры.

В пробной версии 2009 г. задача выполняется на примере получения классического цитратного золя золота [1]. Каждый участник заносит все экспериментальные результаты в итоговый файл, название которого содержит его фамилию.

I. ПОЛУЧЕНИЕ ЗОЛЕЙ ЗОЛОТА С РАЗЛИЧНЫМИ РАЗМЕРАМИ ЧАСТИЦ

Реагенты: 1 мас.% растворы золотохлористоводородной кислоты $HAuCl_4$ (I) и цитрата натрия Na_3Cyt (II). Оборудование: магнитная мешалка с подогревом, пипетка-дозатор, стеклянная посуда. Посуда тщательно промывается концентрированной серной кислотой с перекисью водорода, затем многократно – бидистиллированной водой. Процедура: в нагретую до кипения бидистиллированную воду (10 мл) добавить 0.1 мл раствора I, через три минуты кипячения при размешивании *очень быстро* добавить порцию раствора II. *Для получения набора золей с частицами разного размера вводить разные порции: 0.5, 0.25, 0.1 и 0.05 мл.* Затем при мксимально возможной интенсивности размешивания кипятить смесь 20 мин. Полученный золь герметично закрыть, на колбе с золем написать ID в произвольном формате. В файле указать ID, дату изготовления, состав препарата, наблюдения за изменением окраски смеси в ходе синтеза.

В лабораторном журнале, а затем в итоговом файле указывают последовательность действий, соотношение реагентов, результат расчета ожидаемой концентрации золя при полном восстановлении реагента до металла.

II. РЕГИСТРАЦИЯ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ЗОЛЕЙ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ

Оборудование: спектрофотометр, кюветы с длинами оптического пути 1, 0.5 и 0.2 см.

В кювету с наименьшей длиной оптического пути (0.2 см) поместить золь (до высоты около 2 см), расположить ее в кюветном отделеии спектрофотометра. Туда же поместить кювету сравнения с цитратным раствором. Регистрировать спектр в интервале длин волн 400 - 800 нм. Затем золь трижды последовательно разбавлять бидистиллированной водой вдвое и регистрировать спектры при меньших концентрациях частиц. Если поглощение в максимуме оказывается ниже 0.1-0.2, проводить повторную регистрацию при том же разбавлении в кювете с большей длиной оптического пути.

В лабораторном журнале фиксируют условия регистрации каждого спектра (толщина кюветы, степень разбавления, интервал длин волн). После оцифровки в итоговом файле приводят на двух или более графиках серии спектров для исходного и всех разбавленных золей - с экспериментально определенными интенсивностями и с нормировкой на поглощение в максимуме.

III. МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МОНОДИСПЕРСНЫХ СУСПЕНЗИЙ МЕТАЛЛОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ.

A. Коэффициент экстинкции

Расчет модельного спектра сводится к определению зависимости коэффициента экстинкции золя от длины волны. Золь моделируется набором сферических частиц радиуса a с диэлектрической проницаемостью диспергированного материала $\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_2'(\omega) + i\varepsilon_2''(\omega)$, находящихся во внешней среде с диэлектрической проницаемостью ε_1. Если объемная доля частиц в золе много меньше единицы, можно считать что волна взаимодействует с каждой из частиц независимо, а поглощение света золем – просто сумма вкладов отдельных частиц. Таким образом, нам нужно рассмотреть задачу о падении плоской электромагнитной волны на единичную сферическую частицу.

При падении волны на частицу ослабление интенсивности волны происходит вследствие двух эффектов: диссипации внутри частицы и рассеяния волны частицей. Будем обозначать через Q_t полное количество энергии, диссипируемой и рассеиваемой в единицу времени на частице. Очевидно, что эта величина пропорциональна плотности потока энергии в волне (оба слагаемых пропорциональны квадрату амплитуды поля). Для получения величины, не зависящей от интенсивности падающей волны, а характеризующей именно систему (в нашем случае металлический шарик), нам нужно поделить Q_t на I - плотность потока энергии. Полученная таким образом величина σ_t называется сечением взаимодействия волны с системой:

$$\sigma_t = \frac{Q_t}{I} \tag{3.1}$$

Определим теперь уменьшение интенсивность света при прохождении его через слой золя толщиной dL с числом частиц на единицу объема золя, равным n. Так как уменьшение интенсивности света происходит вследствие поглощения и рассеяния на частицах, мы можем записать:

$$dI = nQ_t dL = n\sigma_t I dL \tag{3.2}$$

Интегрируя это уравнение, получим:

$$I = I_0 e^{-n\sigma_t L} \tag{3.3}$$

где I_0 - интенсивность падающей волны. Произведение $n\sigma_t$ в показателе экспоненты представляет собой коэффициент экстинкции на единицу пути света. Удобнее, однако, нормировать его еще и на объемную концентрацию металла. Последняя может быть записана как $n_m = (4\pi a^3 n)/3$. Таким образом, мы окончательно получаем:

$$\gamma = \frac{3}{4\pi} \frac{\sigma_t}{a^3}. \tag{3.4}$$

Будем называть эту величину коэффициентом экстинкции. Он зависит только от свойств частиц, но не зависит от их концентрации. Для расчета коэффициента экстинкции нам необходимо вычислить сечение взаимодействия электромагнитной волны с металлическим шариком.

B. Рассеяние волны на металлическом шарике

Задача о металлическом шарике в поле плоской волны была впервые систематически рассмотрена Густавом Ми [2]. Мы приведем здесь решение этой задачи в удобном для нас виде.

При этом важную роль играет параметризация уравнений Максвелла. Будем следовать решению, приведенному в книге [3]. Выразим векторы электрического и магнитного полей через две скалярные функции u и v:

$$\boldsymbol{E} = \varepsilon k^2(u\boldsymbol{r} + \nabla(k^{-2}\frac{\partial}{\partial r}ru)) + ik[\mathrm{grad}\ v, \boldsymbol{r}] \tag{3.5}$$

$$\boldsymbol{H} = \varepsilon k^2(v\boldsymbol{r} + \nabla(k^{-2}\frac{\partial}{\partial r}rv)) - \varepsilon ik[\mathrm{grad}\ u, \boldsymbol{r}], \tag{3.6}$$

где мы использовали обозначение $k = \omega/c$.

Тогда функции u и v будут удовлетворять уравнению Гельмгольца:

$$\nabla^2 u + \varepsilon\frac{\omega^2}{c^2}u = 0; \qquad \nabla^2 v + \varepsilon\frac{\omega^2}{c^2}v = 0 \tag{3.7}$$

Для решения будем использовать сферичекую систему координат r, θ, φ. Будем считать, что падающая волна распространяется в направлении $\theta = 0$.

Решение уравнений 3.7 будем искать в виде ряда по сферическим функциям. При этом коэффициентами, зависящими от расстояния, будут сферические функции Бесселя, вид которых определяется физическими условиями: внешней волне соответствуют сферические функции Бесселя, рассеянной волне - сферические функции Ганкеля первого рода. Не приводя здесь всех довольно громоздких, но элементарных выкладок, напишем общий вид функций u и v во внешней области:

$$u = k_1^{-1}\cos\varphi\sum\frac{i^{l-1}(2l+1)}{l(l+1)}[j_l(k_1r) + a_l h_l^{(1)}(k_1r)]P_l^1(\cos\theta) \tag{3.8}$$

$$v = k^{-1}\sin\varphi\sum\frac{i^{l-1}(2l+1)}{l(l+1)}[j_l(k_1r) + b_l h_l^{(1)}(k_1r)]P_l^1(\cos\theta) \tag{3.9}$$

Мы используем следующие обозначения: l - номер сферической гармоники, r, θ и φ - сферические координаты, j_l и $h_l^{(1)}$ - сферические функции Бесселя и Ганкеля 1-го рода соответсвенно, P_l^1 - присоединенные полиномы Лежандра, $k = \omega/c$, $k_1 = \sqrt{\varepsilon_1}k$. a_l и b_l - неизвестные коэффициенты, которые необходимо найти из граничных условий.

Таков вид функций во внешней области. Для прямого решения задачи нам потребовались бы также и поля во внутренней области, после чего нужно было бы посчитать диссипацию энергии внутри частиц, а также рассеяние энергии при излучении. Можно, однако, обойти все эти громоздкие вычисления, применив так называемую оптическую теорему. Перейдем к ее формулировке.

Электрическое поле на больших расстояниях от системы можно предаставить в следующем виде:

$$\boldsymbol{E} = E_0\left[\boldsymbol{e}e^{ikz} + \boldsymbol{F}(\boldsymbol{n})\frac{e^{ikr}}{r}\right], \tag{3.10}$$

где $\boldsymbol{e}$ - единичный вектор в направлении поляризации внешней волны, а $\boldsymbol{F}(\boldsymbol{n})$ - амплитуда рассеяния. Оптическая теорема заключается в следующем: сечение взаимодействия волны с шариком может быть вычислено по формуле [3]:

$$\sigma_t = \frac{4\pi}{k}Im\left[(\boldsymbol{e}, \boldsymbol{F}(\boldsymbol{n}_0))\right]. \tag{3.11}$$

Таким образом, нам необходимо знать только поле во внешней области. Можно выразить сечение взаимодействия через коэффициенты a_l и b_l:

$$\sigma_t = -\frac{2\pi}{k_1^2}\sum(2l+1)(\mathrm{Re}[a_l] + \sqrt{\varepsilon_1}\mathrm{Re}[b_l]). \tag{3.12}$$

Для этих коэффициентов из граничных условий можно получить следующие выражения:

$$a_l = \frac{\varepsilon_2 j_l(k_2a)(k_1aj_l(k_1a))' - \varepsilon_1 j_l(k_1a)(k_2aj_l(k_2a))'}{\varepsilon_1 h_l^{(1)}(k_1a)(k_2aj_l(k_2a))' - \varepsilon_2 j_l(k_2a)(k_1ah_l^{(1)}(k_1a))'}, \tag{3.13}$$

$$b_l = \frac{j_l(k_2a)(k_1aj_l(k_1a))' - j_l(k_1a)(k_2aj_l(k_2a))'}{h_l^{(1)}(k_1a)(k_2aj_l(k_2a))' - j_l(k_2a)(k_1ah_l^{(1)}(k_1a))'}. \tag{3.14}$$

Здесь штрихом обозначена производная по соответствующему аргументу. Таким образом, мы можем формально точно вычислить сечение взаимодействия волны с шариком произвольного радиуса просто просуммировав выражение 3.11.

C. Приближение длинных волн

В случае когда размер частиц меньше, чем длина падающей волны (а это именно так в нашем случае), можно ввести соотвествующее приближение. Малости размера частиц по сравнению с длиной волны соответствует условияе $ka \ll 1$. Однако в реальных системах это условие выполняется не очень хорошо. Дело в том, что сравнивать с длиной волны нужно не сам рамер шарика, а его произвдение на 2π, т.к. $k = 2\pi/\lambda$. Так, для шариков размером ~ 50 нм необходимо, чтобы длина волны была много больше, чем $\sim 300 - 350$ нм. В связи с этим результаты, полученные в приближении длинных волн, будут достаточно сильно отличаться от формально точных. Рассмотрим это приближение.

Можно показать, что при малых значениях ka коэффициенты a_l и b_l ведут себя степенным образом как $(ka)^{2l+1}$, а также содержат быстро убывающий с ростом l множитель. По этой причине мы можем сохранить только первые слагаемые a_1 и b_1. Кроме того, в силу малости аргументов функций Бесселя и Ганкеля достаточно взять лишь первые члены их разложений.

Вычислим для примера сечение взаимодействия в главном приближении по ka. Его можно найти и не прибегая к разложению волны, описанному выше. Замечаем, что в главном приближении можно считать поле длинной волны просто однородным в области расположения частицы. Кроме того, необходимо учитывать только электрическое поле. Тогда поле внутри частицы можно записать следующим образом:

$$\boldsymbol{E} = \frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1}\boldsymbol{E}_0 \tag{3.15}$$

В этом приближении никакого излучения не будет вовсе, а все сечение взаимодействия будет "набираться"за счет диссипации. Вычисляя последнюю по известным формулам [4], получим следующее выражение для сечения:

$$\sigma_t = \frac{12\pi k a^3 \varepsilon_1^{3/2}\varepsilon_2''}{(\varepsilon_2' + 2\varepsilon_1)^2 + \varepsilon''^2_2} \tag{3.16}$$

Чтобы получить этот результат из общей формулы (3.12) нужно, как было сказано выше, оставить в ней только коэффициент a_1 и разложить в нем все функции Бесселя и Ганкеля.

Построенные по уравнению 3.16 графики, однако, не будут давать сдвига максимума в зависимости от размера частиц: для частиц всех размеров положение максимума будет одинаковым.

IV. СОПОСТАВЛЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СПЕКТРОВ

Сопоставляя модельные спектры с экспериментальными, оценивают: размер преобладающих частиц; степень полидисперсности (по ширине полосы поглощения), концентрацию частиц, ее отличия от ожидаемой концентрации при условии полного восстановления золота.

Результаты представляют в итоговом файле в виде двух или более графиков, на которых приводят серии модельных спектров и сопоставление экспериментальных спектров с наиболее близкими к ним модельными спектрами.

V. ИММОБИЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ НА ПОДЛОЖКАХ

Рассчитывают объем золя, необходимый для иммобилизации монослоя частиц на подложке с известной площадью геометрической поверхности. Промывают подложку ацетоном, сушат на воздухе, наносят необходимую порцию золя и оставляют до испарения жидкости. Полученный образец маркируют и передают на микроскопическое исследование, приложив описание:

Название образца: (произвольно)

Подложка: (сапфир, графит, стекло, слюда, кремний)

Золь: ожидаемый размер частиц .... нм, концентрация частиц .... см$^{-3}$.

Нанесенный объем: .... мл

Изготвлен: .... ноября 2009.

Кем изготовлен:

Копию описания фиксируют в лабораторном журнале.

Получив данные микроскопии, проводят оценку распределения частиц по размерам и среднего расстояния между частицами. Результаты представляют в итоговом файле.

---

[1] Faraday M. Philos. Trans. Royal Soc. London, 1857, **147**, 145
[2] Mie G. Ann. Phys., 1908, **25**, 377
[3] Топтыгин И.Н. Современная электродинамика, Ч.2, Теория электромагнитных явлений в веществе
[4] Ландау Л.Д, Лифшиц Е.М., Электродинамика сплошных сред