

Оптичні спектри та колір колоїдів срібла

М.Л. Дмитрук¹, С.З. Малинич^{1,*}, І.Є. Мороз²

¹ Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 41, 03028 Київ, Україна

² Національний університет «Львівська Політехніка», вул. С. Бандери, 12, 79013 Львів, Україна

(Одержано 25.01.2013, опубліковано online 17.10.2013)

У роботі досліджено колірні характеристики водних зависів наночастинок срібла. Розглядаються колірні системи CIE XYZ та CIELAB. Хроматичні координати у випадку низьких концентрацій наночастинок визначено зі спектрів пропускання колоїдів. При високих концентраціях, коли істотну роль відіграють ефекти багатократного розсіювання, а середовище стає мутним, колір наночастинок визначається за допомогою співвідношення Кубелки-Мунка. Приведено порівняння експериментальних результатів з обчисленнями у рамках теорії Мі. Вперше обговорюються колірні характеристики плазмової системи наночастинок срібла, що взаємодіють між собою.

Ключові слова: Наночастинки срібла, Колоїд, Оптичні спектри, Локалізовані плазмонні резонанси, Колірні діаграми.

PACS numbers: 78.40. – q, 78.66.Vs, 42.66.Ne

1. ВСТУП

Оптичні властивості наночастинок шляхетних металів є областю надзвичайно активних та різнопланових досліджень, що ведуться протягом останніх десятиріч. Крім суто фундаментального інтересу з точки зору взаємодії електромагнітного випромінювання з речовиною, наночастинки шляхетних металів знаходять практичне використання у якості сенсорів [1], біомаркерів [2], для покращення параметрів фотовольтаїчних елементів [3] чи джерел випромінювання [4]. Проте, історія використання наночастинок налічує майже дві тисячі років.

Серед численних експонатів Британського музею привертає до себе особливу увагу скляна чаша із зображенням міфічного царя Лікурга. Виготовлена вона була у IV-му столітті нашої ери і відома тим, що залежно від умов споглядання радикально змінює свій колір. При розгляданні чаші у відбитому світлі вона має зеленкувате забарвлення, у той час як при освітленні зсередини чаша стає червоною [5]. Сучасні дослідження, у тому числі й за допомогою електронного мікроскопа, виявили у склі чаші частинки золота й срібла розміром приблизно 70 нм [6]. Саме їм завдячує чаша своїми дивовижними властивостями.

Відомо також, що подібні наноконкомпозити використовувалися у Месопотамії у IX ст. н.е. при виготовленні поливаних керамічних виробів [7]. Звідти технологія поширилася через Середземномор'я до Європи, де набула широкого використання у гончарних виробках часів середньовіччя та Ренесансу. Особливого розквіту такі інтуїтивні стародавні «нанотехнології» зазнали при виготовленні вітражів у соборах.

Перші спроби наукового дослідження дисперсних систем пов'язані з ім'ям Фарадея. Він не тільки синтезував колоїдне золото – завись наночастинок золота у воді, – але й цілком слушно припустив, що незвичайний червоний колір зависів зумовлений малим, порівняно із довжиною хвилі світла, розміром золотих частинок [8].

Минуло півстоліття, доки з'явилися перші теоретичні моделі, що описували оптико-спектральні властивості малих частинок. Максвелл-Гарнет у 1904 р., використовуючи поняття ефективного середовища, дослідив кольори скла із вмістом малих металевих частинок [9]. Він дійшов висновку, що колір такого композитного середовища залежить лише від масової частки металу, а не від розміру частинок. Нижче буде показано, що ця закономірність справджується для частинок, менших за 40 нм у діаметрі.

Справжнім триумфом теорії стало знаходження розв'язків рівнянь Максвелла для сферичних граничних умов, здійснене Густавом Мі у 1908 р. [10]. Ця робота виявилася надзвичайно плідною і досі широко використовується для опису оптичного відгуку малих кулястих частинок довільної природи та розміру.

У наш час відомо, що оптичні властивості металевих частинок пов'язані з існуванням особливих типів збуджень, так званих локалізованих плазмонних резонансів. Останні є коливаннями електронної густини у наночастинках під впливом поля електромагнітної хвилі.

Слід зауважити, що і модель Максвелл-Гарнета, і модель Мі описують саме спектри розсіювання та поглинання світла частинками. Відчуття ж кольору пов'язане не тільки зі спектральними характеристиками об'єктів, але, значною мірою, з фізіологічними особливостями зору. Існує таке явище як метамеризм, коли різне за спектральним складом випромінювання призводить до відчуття одного кольору. Наскільки нам відомо, візуальним колірним аспектам оптики наночастинок шляхетних металів присвячено лише роботу [11]. Зважаючи на різноманітність методів отримання наночастинок та наявність (чи відсутність) на них сторонніх речовин, що істотно модифікують їх оптичний відгук, питання колірних характеристик наночастинок шляхетних металів досі залишається актуальним.

* s.malynych@gmail.com

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. ВИЗНАЧЕННЯ КОЛЬОРУ З ОПТИЧНИХ СПЕКТРІВ

2.1 Методика експерименту

Наночастинки срібла були отримані під час перебігу хімічної реакції, шляхом відновлення оксиду срібла воднем. Для цього у спеціальній посудині готувався насичений водний розчин оксиду срібла. Після нагрівання розчину до 70 °С у посудину під тиском подавався водень, що зумовлювало початок реакції відновлення. Результатом реакції є утворення наночастинок срібла, завислих у воді. Для реакції використовувалися лише оксид срібла і водень високої чистоти, а також дейонізована вода, що гарантувало відсутність будь-яких сторонніх речовин у колоїдному розчині, у тому числі стабілізаторів чи поверхнево-активних речовин. У той же час, наночастинки срібла роками зберігаються у таких суспензіях без утворення агрегатів. Агрегації запобігає подвійний електричний шар, що оточує кожену наночастинку [12].

Синтезовані наночастинки мають приблизно сферичну форму (Рис. 1) та є доволі однорідними за розміром. Невелика кількість видовжених частинок – прутиків та дротин довжиною 1-10 мкм – відокремлювалася від суспензії шляхом фільтрування крізь нейлонові мембрани із порами відповідного розміру. Розмір наночастинок контролювався часом перебігу хімічної реакції, так, наприклад, синтез 100 нм частинок відбувався протягом приблизно 6 годин. Концентрація наночастинок у суспензії визначалася термогравіметричним методом. Для досягнення бажаних величин оптичного пропускання вихідні суспензії розводилися водою. Типова концентрація наночастинок у зависі становила порядку 10^{10} см⁻³. Детальніше методика синтезу наночастинок срібла описана у роботах [12, 13].



Рис. 1 – Зображення наночастинок срібла, отримане за допомогою сканувального електронного мікроскопа

Спектри екстинкції колоїдів реєструвалися за допомогою двоканального спектрофотометра Shimadzu UV-2501PC. Спеціальна приставка давала також можливість вимірювати спектри відбивання наночастинок срібла, нанесених на пласку скляну поверхню. При вимірюванні спектрів поглинання колоїдів, кювета зі зразками розташовувалася всередині фотометричної кулі. Фотометрична куля дозволяє

безпосередньо виміряти інтенсивність світла, розсіяного частинками у тілесному куті 4π стерadian. Втрати пов'язані виключно з поглинанням електромагнітної енергії.

2.2 Розрахунок оптичних спектрів наночастинок

Послаблення пучка світла, що проходить крізь ансамбль наночастинок, відбувається за рахунок двох різних механізмів. Перш за все, частина електромагнітного випромінювання поглинається матрицею та розташованими у ній частинками. З іншого боку, процеси розсіювання світла призводять до зміни напрямку пучка, а отже, до зменшення його інтенсивності у далекій зоні для малих тілесних кутів. Кількісними характеристиками поглинання та розсіювання світла, частинками меншими за довжину хвилі світла, є, відповідно, їх перерізи поглинання та розсіювання. Останні можна знайти, розв'язуючи рівняння Максвелла для границі поділу середовищ сферичної форми, що було зроблено Г. Мі. [10]. Згідно з теорією перерізи екстинкції, розсіювання та поглинання обчислюють із виразів

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \operatorname{Re} \{ |a_L| + |b_L| \} \quad (1)$$

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (2)$$

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca} \quad (3)$$

у яких

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi_L(x)\psi'_L(mx)}{m\psi_L(mx)\zeta'_L - \zeta_L(x)\psi'_L(mx)} \quad (4)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi_L(x)\psi'_L(mx)}{\psi_L(mx)\zeta'_L - m\zeta_L(x)\psi'_L(mx)}, \quad (5)$$

де $m = n/n_m$, n та n_m – комплексний показник заломлення наночастинок та дійсний показник заломлення середовища, відповідно, k – хвильовий вектор, $x = |k|R$ – розмірний параметр, ψ_L , ζ_L – циліндричні функції Ріккати-Бесселя. Штрих означає диференціювання за аргументом, індекс L задає порядок парціальної хвилі. $L=1$ відповідає дипольним модам, $L=2$ – квадрупольним, $L=3$ – октупольним тощо.

Важливо відзначити, що хоча теорія Мі не оперує поняттям локалізованих поверхневих плазмонів, вона кількісно вірно описує відгук малих металевих частинок до електромагнітного поля падаючої світлової хвилі. Причому частота резонансної взаємодії є функцією розміру та форми наночастинок [14].

Експериментально вимірюваною величиною є спектральна залежність пропускання світла $T = I/I_0$, де I та I_0 – інтенсивність пучка, що пройшов крізь зразок та падаючого, відповідно. При малих концентраціях наночастинок, коли ефектами багатократного розсіювання можна знехтувати, зменшення інтенсивності пучка відбувається за законом Бера, а оптичне пропускання записується як $T = 10^{-0.4343 C_{ext} l N}$, де l – оптичний шлях, N – концентрація частинок.

Розраховані та експериментальні спектри пропускання колоїдів, а також спектри відбивання щільних одношарових структур, утворених наночастинами срібла, слугували основою для визначення кольорів відповідних систем.

2.3 Представлення кольорів у системах CIE XYZ та CIELAB

Колір – це суб'єктивне поняття, що відображає здатність людського ока розрізняти електромагнітне випромінювання різного спектрального складу. Численні експерименти, проведені із залученням великої кількості людей, дозволили розробити систему, у якій кожен колір заданий набором відповідних чисел. У 1931 р. Міжнародною комісією з освітлення CIE (фр. *Commission Internationale de l'Eclairage*) було прийнято систему CIE XYZ, що базується на використанні трьох стимулів, які однозначно описують відчуття кольору. Значення трьох стимулів можна знайти із наступних співвідношень:

$$X = k \int_{380}^{780} \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \tag{6}$$

$$Y = k \int_{380}^{780} \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \tag{7}$$

$$Z = k \int_{380}^{780} \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda, \tag{8}$$

де k – коефіцієнт нормування, що визначається як

$$k = \frac{100}{\int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda} \tag{9}$$

Тут функція $\phi(\lambda)$ описує спектральні характеристики об'єкта вимірювань та джерела; $\phi(\lambda) = T(\lambda) \cdot S(\lambda)$ або $\phi(\lambda) = R(\lambda) \cdot S(\lambda)$, $T(\lambda)$, $R(\lambda)$ – коефіцієнти пропускання та відбивання зразка, $S(\lambda)$ – спектр випромінювання джерела; $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ – функції вирівнювання або відповідності кольорів (color matching functions). У колориметрії використовують набір стандартних джерел світла, одне з яких – D₆₅ – аналогічне денному світлу. Всі вищезгадані функції протабульовані з інтервалом у 1 нм та 5 нм для так званого 2° стандартного спостерігача, тому у рівняннях (6)-(9) інтегрування замінюють сумуванням.

На практиці для опису кольору використовують похідну від CIE XYZ систему CIE xyY

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \tag{10}$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \tag{11}$$

$$Y = Y, \tag{12}$$

де x , y – координати колірності, Y – коефіцієнт яскравості. Так як $x + y + z = 1$, двох координат достатньо для опису кольору. Графічне представлення усіх можливих кольорів називають колірною діаграмою.

Вся гама кольорів, що їх розрізняє око, знаходиться всередині фігури, обмеженої підковоподібною кривою, яка зветься спектральним локусом. Точки цієї кривої відповідають монохроматичним кольорам. Кінці кривої з'єднані між собою відрізком, що зветься пурпуровою лінією. (Рис. 2).

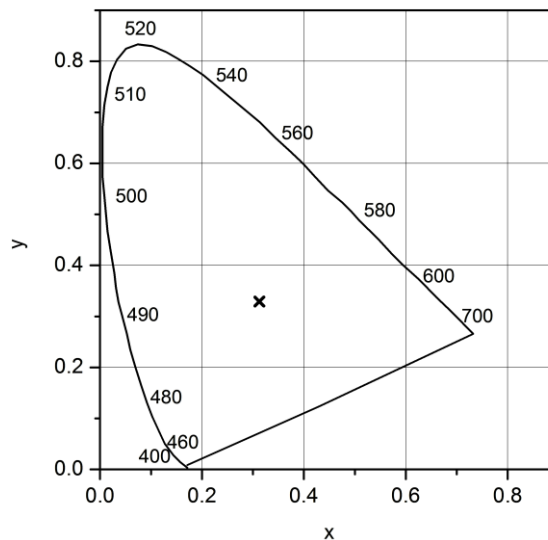


Рис. 2 – Колірні діаграма CIE xyY. Числа вздовж кривої відповідають довжині хвилі світла у нанометрах. Хрестиком позначено нейтральну або «білу» точку, яка відповідає джерелу D₆₅

Істотним недоліком системи CIE xyY є її неоднорідність, тобто однакові відстані на діаграмі не відповідають однаковій колірній різниці. Так, наприклад, область діаграми, що відповідає зеленим кольорам виявляється сильно «розтягнутою», тоді як червона область – навпаки «стиснутою».

У 1976 р. було прийнято іншу колірну систему – CIE L*a*b* (CIELAB), у якій були враховані недоліки попередніх систем. У цій системі L* є монохромною характеристикою, що визначає світлоту або яскравість кольору: L* = 0 відповідає чорному, L* = 50 – сірому, а L* = 100 – білому. Колірні координати a*, b* задають положення кольору між зеленим і червоним (- a*, a*) та між синім і жовтим (- b*, b*). Перехід від системи CIE XYZ до CIELAB здійснюється за співвідношеннями

$$L^* = 116 \cdot \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - 16 \tag{13}$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right] \tag{14}$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_n} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_n} \right)^{\frac{1}{3}} \right], \tag{15}$$

де X_n , Y_n , Z_n – нормовані стимули, значення яких для джерела D₆₅ дорівнюють 95.049, 100 та 108.891, відповідно.

Система CIELAB дозволяє кількісно порівнювати кольори між собою. Для цього знаходять різницю стимулів двох кольорів ΔL^* , Δa^* , Δb^* та обчислюють величину ΔE_{ab} , яка і є кількісним показником різниці кольорів:

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}. \quad (16)$$

Вважається, що ледь помітна різниця між кольорами (JND, just noticeable difference) спостерігається при $\Delta E_{ab} \approx 2.3$ [15].

2.4 Випадок високих концентрацій наночастинок. Співвідношення Кубелки-Мунка

Збільшення концентрації частинок у середовищі призводить до посилення ефектів багатократного розсіювання світла – середовище стає мутним. Подібні явища спостерігаються у концентрованих суспензіях та пігментних шарах. Вимірюваною оптичною характеристикою у цьому випадку є коефіцієнт дифузного відбивання. Аналогічно, дифузним відбиванням визначається відчуття кольору таких мутних середовищ. Кубелкою та Мунком [16] було розвинуто підхід, що дозволяє оцінити відбивання світла пігментними шарами на основі їх спектрів поглинання та розсіювання. При розгляданні пігментних шарів або мутних середовищ під кутами, близьких до нормального, що справджується для 2° стандартного спостерігача, коефіцієнт відбивання знаходять за співвідношенням Кубелки-Мунка:

$$R_\infty = 1 + \frac{K}{S} - \left(\frac{K^2}{S^2} + \frac{2K}{S} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (17)$$

Вважається, що відбиванням та поглинанням фону можна знехтувати.

Коефіцієнти поглинання K та розсіювання S частинками сферичної форми задаються виразами [17]

$$K = \frac{3C_{abs}}{2\pi R^3} \quad (18)$$

$$S = \frac{9C_{sca} (1 - \overline{\cos \theta})}{16\pi R^3}, \quad (19)$$

де R – радіус частинки, $\overline{\cos \theta}$ – фактор анізотропії, що враховує світло, розсіяне вздовж напрямку поширення променя. Для наночастинок достатньо великих розмірів ($R \geq 25$ нм), коли домінує розсіювання вперед, величина фактора анізотропії становить 0.5 [18]. Знайдений у такий спосіб коефіцієнт відбивання використовують для обчислення хроматичних координат.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На Рис. 3 приведено спектри пропускання водної суспензії сферичних наночастинок срібла, розрахованих за формулами Мі (1)-(3). Обчислення проводилися для різних концентрацій наночастинок. Довжина оптичного шляху приймалася за 1 см, що відповідає умовам експерименту. Для спрощення показано лише

спектри для частинок діаметром 10 нм та 70 нм.

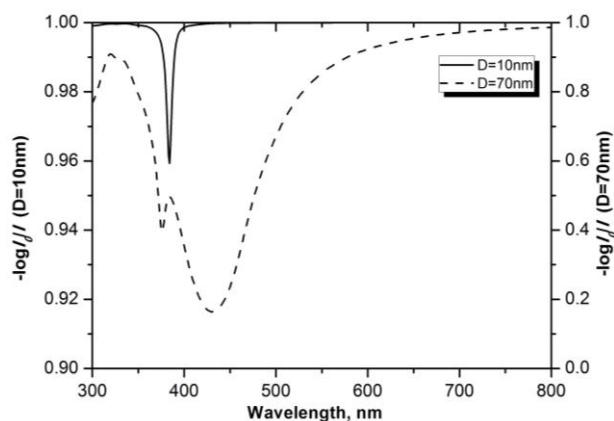


Рис. 3 – Спектри пропускання водної зависі наночастинок срібла діаметром 10 нм та 70 нм при концентрації $4 \cdot 10^9$ см⁻³

Щоб уникнути впливу багатократного розсіювання світла наночастинами, при визначенні кольору суспензій використовувалися спектри, величина пропускання яких була більшою за 0.2. Результати обчислень колірних координат представлено на Рис. 4 у вигляді діаграми СІЕ хуY.

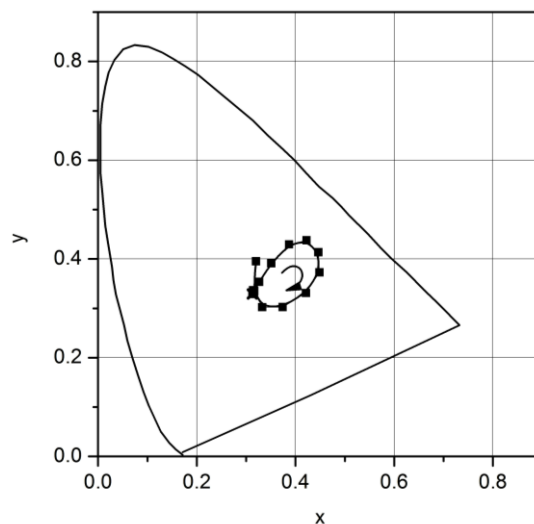


Рис. 4 – Колірна діаграма для колоїдів наночастинок срібла діаметром 10...150 нм. Стрілкою вказано напрямок збільшення діаметру частинок

Точки, що відповідають хроматичним координатам суспензій наночастинок срібла різного розміру, розташовуються вздовж кривої у формі петлі. На початку, коли розмір частинок становить 10-20 нм, колоїд забарвлений у світло-жовтий колір. Зі збільшенням розміру наночастинок колір колоїдів срібла набуває різних відтінків жовтого, що поступово змінюються відтінками червоного.

Зміна кольору колоїдів відбувається також і зі зміною концентрації наночастинок одного розміру (Рис. 5). Аналіз колірних діаграм для суспензій наночастинок срібла різних розмірів та концентрацій вказує на те, що для частинок діаметром меншим за ~ 40 нм колір суспензій змінюється однаково, як зі

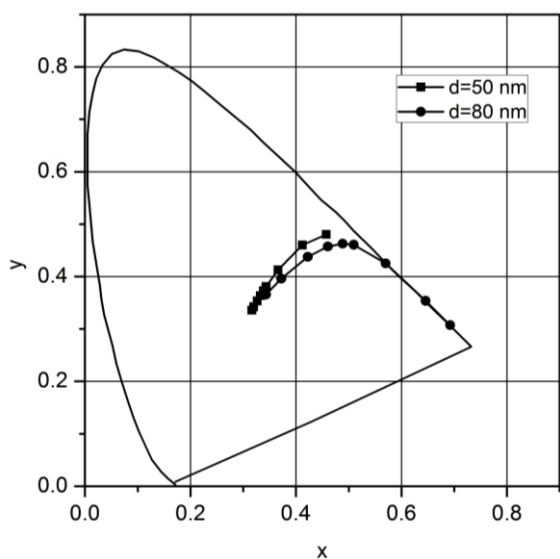


Рис. 5 – Колірна діаграма для колоїдів наночастинок срібла діаметром 50 нм та 80 нм при різних концентраціях

зміною розміру частинок, так і зі зміною їх концентрацій. Це загалом співпадає із висновками Максвелл-Гарнета, який стверджував, що колір суспензій залежить лише від масової частки срібла у матриці [9]. Разом з тим, при перевищенні частинками вказаного розміру спостерігається відхилення від цієї закономірності.

Модель Максвелл-Гарнета є, по суті, моделлю ефективного середовища, тобто у ній не розглядається взаємодія світла із конкретними наночастинами. Як правило, у моделях ефективного середовища використовують електростатичне наближення, що придатне для опису поляризованості частинок, значно менших за довжину хвилі світла. Теорія Мі вільна від таких обмежень, тому вона адекватно описує оптичний відгук сферичних частинок довільного розміру. Важливим наслідком теорії Мі є наявність у частинках коливних мод вищих порядків – квадрупольних, октупольних, тощо. Вони проявляються в оптичних спектрах металевих наночастинок у вигляді смуг, розташованих з короткохвильового боку від дипольних. Результатом такої перебудови спектрів є залежність кольору колоїдів срібла не лише від масової частки металу, як вважав Максвелл-Гарнет, але й від розміру частинок.

На Рис. 6 представлено колірну діаграму, отриману з експериментальних спектрів пропускання колоїдів срібла. Виміряні значення оптичного пропускання приводилися до відповідних теоретичних значень при концентрації наночастинок $N = 2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-1}$ та використовувалися для розрахунку хроматичних координат. Показано результати для двох наборів колоїдів. Суспензії із першого набору готувалися способом, описаним вище. Для кожної із цих суспензій характерний високий ступінь однорідності частинок за розміром. При синтезі колоїдів другого набору зародками кристалізації використовувалися $\leq 10 \text{ нм}$ частинки срібла, отримані у ході попередньої реакції. Результатом цього, поряд із ростом сфероїдальних наночастинок, було утворення помітної кількості «нанопрутиків» довжиною понад 10 мкм та діаметром 70-90 нм. Фільтрація

для цих суспензій не застосовувалася. Форма та розмір частинок визначалися за допомогою електронної мікроскопії.

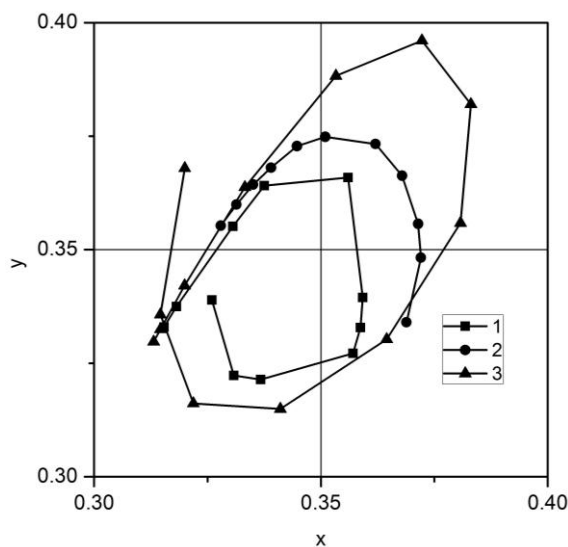


Рис. 6 – Фрагмент колірної діаграми для синтезованих колоїдів наночастинок срібла різного розміру. 1, 2 – відповідають синтезованим колоїдам першого та другого набору, відповідно; 3 – хроматичні координати, отримані з обчислень за моделлю Мі

Довжина хвилі світла, яка домінує у кольорі досліджуваного зразка визначається у наступний спосіб. Із «білої» точки, що відповідає вибраному джерелу випромінювання (для джерела D_{65} її координати $x = 0.31271$, $y = 0.32902$) проводять пряму через точку із хроматичними координатами зразка до перетину її із кривою спектрального локусу. Насиченість кольору визначається як відношення довжин відрізків від нейтральної точки до точки зразка та від нейтральної точки до відповідної точки спектрального локусу. Як видно із хроматичної діаграми (Рис. 6), кольори реальних колоїдів срібла дещо відрізняються від кольорів, отриманих застосуванням моделі Мі. Наприклад, для частинок діаметром 50 нм різниця кольорів колоїдів з 1-го та 2-го наборів від обчисленого кольору становить $\Delta E \approx 6.99$ $\Delta E \approx 16.12$, відповідно. Відмінності у кольорах можна пояснити відхиленнями форми синтезованих наночастинок від сферичної, а також скінчевим значенням ширини функції розподілу частинок за розміром. Наявність у суспензії № 2 прутиків призводить до згладжування спектрів пропускання та розширення спектральних смуг, а отже, і до зміни кольору суспензій. Кольорові фотографії синтезованих колоїдів другого набору представлено у роботі [19].

Як уже відзначалося, збільшення концентрації наночастинок призводить до утворення каламутних колоїдів. При достатній оптичній щільності світло крізь таке середовище не проходить, а його оптико-спектральні характеристики визначаються розсіюванням світла (дифузним відбиванням). У цьому випадку коефіцієнт відбивання визначають із співвідношення Кубелки-Мунка (17). На Рис. 7 представлено колірну діаграму для концентрованих водних суспензій наночастинок срібла різного розміру.

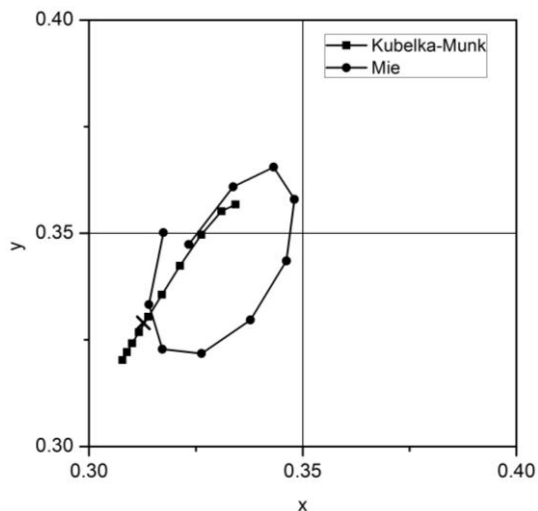


Рис. 7 – Колірна діаграма для сильно концентрованих колоїдів наночастинок срібла, отримана за допомогою співвідношень Кубелки-Мунка та слабо концентрованих колоїдів (Мі)

Коефіцієнти поглинання K та розсіювання S обчислювалися за формулами (18) та (19), відповідні перерізи знаходили за теорією Мі (формули (2) та (3)). Одразу помітно істотні колірні відмінності між слабо- та сильно концентрованими колоїдами. Мутні суспензії частинок, менших за 100 нм у діаметрі, мають синьо-зелений відтінок: відповідні точки на хроматичній діаграмі знаходяться лівіше нейтральної точки. При збільшенні розміру наночастинок колір мутних суспензій стає зеленкуватим, а не червоним, як для розведених суспензій. Саме відмінностям спектрів поглинання та розсіювання світла металевими наночастинами завдячує дивовижна зміна кольорів Лікурової чаші при спогляданні її у прохідному та відбитому світлі. З оптичної точки зору, скло із включеннями наночастинок срібла аналогічне колоїдному розчині. Як видно із діаграми (Рис. 4), колоїд у прохідному світлі має червонувате забарвлення. Якщо цей же зразок спостерігати у відбитому світлі, до ока або вимірювального пристрою попадає лише розсіяне світло – колоїд видається зеленкуватим.

Принагідно відзначимо, що зростання частки світла, розсіяного колоїдними частинками, над поглинанням, зумовлює таке відоме явище, як опалесценція. Позаяк розсіювання світла сферичними частинками починає значно переважати поглинання при досягненні ними діаметру у ~ 40 нм, опалесценцію можна використовувати для якісної оцінки розміру частинок у колоїді.

Разюча перебудова спектру екстинкції наночастинок срібла відбувається при їх укладанні одним шаром на поверхню пласкої прозорої підкладки, наприклад, на скляну пластинку. Замість широких спектральних смуг, що відповідають дипольній та квадрупольній плазмонним модам, спостерігається вузький інтенсивний пік поглинання (Рис. 8). Цей пік є проявом колективної моди, що виникає внаслідок взаємодії між локалізованими плазмонними резонансами у сусідніх наночастинок пласкої системи [20].

Середня міжчастинкова відстань у такій системі значно менша, ніж у колоїді і становить 100-200 нм, що й призводить до появи ефектів когерентних міжчас-

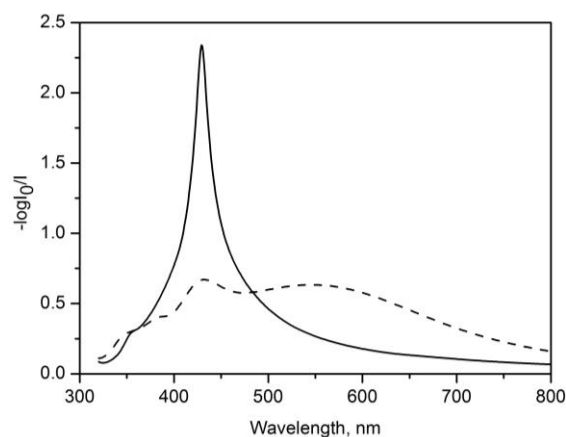


Рис. 8 – Спектр поглинання світла одинарним шаром наночастинок срібла, укладених на скляній підкладці; штриховою лінією показано спектр поглинання водної суспензії таких же наночастинок

тинкових взаємодій. Наслідком таких взаємодій є зміна кольору наночастинок, укладених на підкладці, порівняно із кольором суспензії.

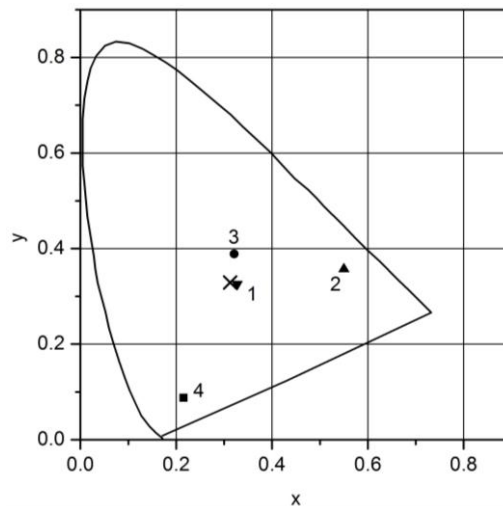


Рис. 9 – Колірна діаграма CIE xyY: 1 – вихідний колоїдний розчин; 2 – наночастинок срібла на скляній пластинці у прохідному світлі; 3 – те саме у відбитому світлі; 4 – наночастинок на підкладці із кремнію у відбитому світлі. Хрестиком позначено положення «білої» точки

На Рис. 9 показано положення точок на колірній діаграмі, що відповідають суспензії наночастинок, одношаровій системі таких самих наночастинок на скляній підкладці та на пластинці із кремнію. У випадку системи наночастинок на скляній підкладці експериментально вимірювалися як спектри пропускання, так і спектри відбивання, у той час як для пластинок кремнію, декорованими наночастинами, – лише спектри відбивання. Кожному із згаданих ансамблів наночастинок срібла властиві свої хроматичні координати, тобто свій неповторний колір. Скляна пластинка із шаром наночастинок набуває брунатного кольору у прохідному світлі ($a^* = 70.98391$, $b^* = 61.83193$) та жовто-зеленого ($a^* = -14.8564$, $b^* = 15.28917$) у відбитому. Наночастинок укладені на поверхні кремнієвої підкладки надають їй вираженого темно-синього забарвлення ($a^* = 45.4492$, $b^* = -45.9618$).

Варто також зауважити, що колір пласкої системи наночастинок, визначений з експериментальних спектрів відбивання значно різниться від кольору, отриманого із співвідношення Кубелки-Мунка для дифузного відбивання сильно концентрованим колоїдом срібла. Цей факт, по-перше, додатково підтверджує наявність міжчастинкових взаємодій у пласкій системі наночастинок. По-друге, модель Кубелки-Мунка виявляється непридатною для опису оптичного відгуку малих металевих частинок, що взаємодіють між собою.

4. ВИСНОВКИ

У даній роботі представлено колірні характеристики двох типів ансамблів наночастинок срібла, а саме, водних зависів та одношарових покриттів на пласких поверхнях скляних та кремнієвих пластинок. Кількісний опис кольорів проведено у колірних системах CIE XYZ та CIELAB. Кольори колоїдів срібла, визначені із експериментальних спектрів пропускання, дещо відрізняються за тоном і насиченістю від кольорів аналогічних суспензій, обчисленими за формулами Мі для сферичних частинок. Очевидно, це відбувається завдяки відхиленню форми синтезованих наночастинок від ідеально кулястої. Іншою причиною спостережуваних відмінностей кольорів є те, що реальні колоїди містять наночастинок, величина діаметру яких перебуває у певному інтервалі значень.

Досліджено зміни кольору колоїдів срібла залежно від розміру частинок, що їх утворюють, а також від концентрації наночастинок. Кольори сильно концентрованих суспензій визначалися за співвідношенням Кубелки-Мунка. Отримані результати в цілому узгоджуються із даними інших авторів [9, 11]. Для частинок менших за 40 нм підтверджено висновок Максвелл-Гарнета про те, що колір суспензій залежить лише від масової частки срібла, а не від розміру частинок. При перевищенні вказаного розміру значний вплив на оптичний відгук наночастинок чинять локалізовані плазмонні моди вищих порядків, що зумовлює відхилення від цієї закономірності.

Вперше досліджено кольори наночастинок срібла, укладених одним шаром на поверхні скляних та кремнієвих пластинок. Для таких систем характерна наявність когерентних міжчастинкових взаємодій, що призводить до зміни кольору порівняно із наночастинками у суспензії. Співвідношення Кубелки-Мунка для таких систем не справджується.

Отримані результати можуть бути корисними при проектуванні світлофільтрів, джерел світла, оптико-електронних пристроїв; скрізь, де потрібне узгодження оптичних (колірних) характеристик пристроїв із особливостями людського зору. З іншого боку, методи колориметрії можна застосовувати для аналізу та характеристики наночастинок.

Оптические спектры и цвет коллоидов серебра

Н.Л. Дмитрук¹, С.З. Малинич¹, И.Е. Мороз²

¹ *Институт физики полупроводников НАН Украины им. В.Е. Лашкарева, просп. Науки, 41, 03028 Киев, Украина*

² *Национальный университет «Львовская Политехника», ул. С. Бандеры, 12, 79013 Львов, Украина*

В работе исследованы цветовые характеристики водных взвесей наночастиц серебра. Рассматриваются цветовые системы CIE XYZ и CIELAB. Хроматические координаты в случае малых концентраций наночастиц определены со спектров пропускания коллоидов. При больших концентрациях, когда существенную роль играют эффекты многократного рассеяния, а среда становится мутной, цвет наночастиц определяется при помощи соотношения Кубелки-Мунка. Приводится сравнение результатов эксперимента с результатами, рассчитанными согласно теории Ми. Впервые обсуждаются цветовые характеристики плоской системы наночастиц серебра, взаимодействующих между собой.

Ключевые слова: Наночастицы серебра, Коллоид, Оптические спектры, Локализованные плазмонные резонансы, Цветовые диаграммы.

Optical Spectra and Color of Silver Colloids

N.L. Dmitruk¹, S.Z. Malynych¹, I.E. Moroz

¹ *V. Lashkarev Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, 41, Nauky Ave., 03028 Kyiv, Ukraine*

² *National University "Lviv Polytechnic", 12, S. Bandery Str., 79013 Lviv, Ukraine*

In present work, the color features of the aqueous silver suspensions were investigated. Color systems CIE XYZ and CIELAB are considered. In the case of low concentrations of nanoparticles chromaticity coordinates were determined from the transmission spectra of the colloids. For high concentrations of nanoparticles, when the multiple scattering effects play a key role and the medium turns to be turbid, the color of nanoparticles was found using the Kubelka-Munk relation. Experimental data is compared with that calculated from the Mie theory. Color features of a planar array of non-interacting silver nanoparticles are discussed for the first time.

Keywords: Silver nanoparticles, Colloid, Optical spectra, Localized plasmon resonances, Color diagram.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M.E. Stewart, C.R. Anderton, L.B. Thompson, J. Maria, S.K. Gray, J.A. Rogers, R.G. Nuzzo, *Chem. Rev.* **108**, 494 (2008).
2. X. Liu, Q. Dai, L. Austin, J. Coutts, G. Knowles, J. Zou, H. Chen, Q. Huo, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (9), 2780 (2008).
3. H.A. Atwater, A. Polman, *Nat. Mater.* **9**, 205 (2010).
4. D. Liu, M. Fina, L. Ren, S.S. Mao, *Appl. Phys. A* **96**, 353 (2009).
5. I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, C. Higgitt, *Gold Bull.* **40** No4, 270 (2007).
6. D.J. Barber, I.C. Freestone, *Archaeometry* **32**, 33 (1990).
7. S. Padovani, C. Sada, P. Mazzoldi, et al., *J. Appl. Phys.* **93**, 10058 (2003).
8. M. Faraday, *Philos. Trans. Royal Soc.* **147**, 145 (1857).
9. J.C. Maxwell Garnett, *Philos. Trans. Royal Soc.* **203**, 385 (1904).
10. G. Mie, *Ann. Phys.* **25**, 377 (1908).
11. M. Quinten, *Appl. Phys. B* **73**, 317 (2001).
12. D.D. Evanoff, Jr, G. Chumanov, *J. Phys. Chem. B* **108**, 13948 (2004).
13. С.З. Малинич, *Журнал фізичних досліджень* **13** No 1, 1801 (2009) (S.Z. Malynych, *J. Phys. Studies*, **13** No 1, 1801 (2009)).
14. K.L. Kelly, E. Coronado, Lin Lin Zhao, G.C. Schatz, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 668 (2003).
15. *Digital Color Imaging Handbook* (Ed. G. Sharma) (Boca Raton, London, New York, Washington, D.C.: CRC Press: 2003).
16. P. Kubelka, F. Munk, *Zeits. f. Techn. Physik* **12**, 593 (1931).
17. N.P. Ryde, E. Matijević, *Appl. Opt.* **33**, 7275 (1994).
18. M. Kerker, *The scattering of light and other electromagnetic radiation* (New York, San Francisco, London: Academic Press: 1969).
19. S. Malynych, I. Moroz, V. Kurlyak, *Ukr. J. Phys. Opt.* **8** No1, 54 (2007).
20. S. Malynych, G. Chumanov, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2896 (2003).