

Ю. Э. Данилова, В. А. Маркель, В. П. Сафонов

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА СЛУЧАЙНЫМИ СЕРЕБРЯНЫМИ КЛАСТЕРАМИ

Теоретически и экспериментально исследовано поглощение света случайными серебряными фрактальными кластерами, состоящими из квазисферических частиц радиусом 5 нм. При агрегации частиц в кластеры в экспериментальных спектрах появляется длинноволновое крыло; при этом поглощение на частоте, соответствующей линии мономера, уменьшается. Результаты расчета крыла методом связанных диполей хорошо согласуются с измерениями. Характер уширения является неоднородным, что подтверждается экспериментами по прожиганию спектрально- и поляризационно-селективных провалов в спектрах кластеров.

Введение

При ассоциации твердых частиц, диффундирующих в газе или в жидкости, могут образовываться кластеры, состоящие из многих исходных частиц-мономеров. Продолжительный процесс агрегации приводит к возникновению фрактальных структур [1]. Изучение оптических свойств кластерных структур представляет интерес для таких разных научных областей, как физика атмосферы и водных сред, разработка нелинейно-оптических и регистрирующих сред, анализ микропримесей, катализ.

Удобной для исследования средой представляются кластеры благородных металлов (отработаны методики приготовления образцов, известны материальные константы, не настолько остра проблема окисления). В экспериментах с кластерами благородных металлов выявлен ряд интересных эффектов. Хорошо известен эффект гигантского комбинационного рассеяния света [2]. В [3] наблюдалось значительное увеличение эффективности вырожденного четырехфотонного рассеяния при агрегации коллоидных частиц серебра в кластеры. В [4] обнаружена селективная пороговая фотомодификация кластеров серебра – облучение мощным лазерным импульсом приводит к прожиганию провала в спектре поглощения вблизи лазерной длины волны. Провал наблюдается преимущественно для поляризации, совпадающей с линейной лазерной. Возникновение провала коррелирует с изменениями в структуре кластера [5].

Агрегация сопровождается сильным уширением спектра поглощения коллоидного раствора. Этот факт отмечался неоднократно (см., например, [2]), однако удовлетворительное теоретическое описание спектра отсутствует.

В данной статье развивается метод расчета спектра поглощения кластеров и проводится сопоставление расчета с экспериментом, выполненным с гидрозолями серебра.

Как правило, кластеры, встречающиеся в природе, состоят из одинаковых частиц весьма сложной формы (исключение составляют некоторые виды так называемых регулярных кластеров, например, кристаллики льда или снежинки). Теоретическое описание оптических свойств таких кластеров представляет серьезную трудность. Существует, однако, простая физическая модель, позволяющая качественно и количественно описать экспериментально наблюдаемые свойства кластеров. Эта модель предполагает, что кластер состоит из одинаковых сферических частиц. Несмотря на сильную идеализацию, такое предположение сохраняет определенную универсальность; так, например, если кластер состоит из сильно вытянутых частиц, то каждая такая частица может быть представлена в виде совокупности нескольких более мелких сферических частиц, выстроенных в цепочку. Вообще, как показано в [6, 7], оптические свойства диэлектрической частицы любой формы можно достаточно хорошо аппроксимировать набором более мелких сферических частиц, расположенных в узлах кубической решетки и ограниченных поверхностью исходной частицы.

В теоретической части настоящей статьи мы повсюду будем пользоваться гипотезой о сферичности и одинаковости мономеров. Кроме того, мы будем предполагать, что размеры

мономеров малы по сравнению с длиной волны возбуждающего излучения. Это предположение является правдоподобным для большого числа кластеров. Серебряные кластеры, о которых пойдет речь в экспериментальном разделе, состоят из мономеров диаметром порядка 10 нм, в то время как длина волны в исследованной спектральной области меняется от 200 до 1200 нм. Отметим, что размеры кластера как целого могут быть и немалыми по сравнению с длиной волны.

1. Теория

1.1. Формулировка модели

Рассмотрим кластер, состоящий из N сферических мономеров с диэлектрической проницаемостью ε , помещенных в вакуум, так что диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\mathbf{r})$ во всем пространстве определена как

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \begin{cases} \varepsilon; & \mathbf{r} \in V_i, \quad i = 1, \dots, N, \\ 1; & \mathbf{r} \notin V_i, \end{cases} \quad (1)$$

где V_i – область пространства, занимаемая i -й частицей. Границей области V_i является сфера с центром в точке \mathbf{r}_i и радиусом a . В такой постановке задачи геометрия кластера полностью определяется заданием векторов $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$. Объем, занимаемый одним мономером $4\pi a^3/3$, обозначим через v .

Взаимодействие монохроматического электромагнитного поля (временная зависимость $\exp(-i\omega t)$ в дальнейшем опущена) с кластером описывается волновым уравнением

$$[\Delta + k^2 \varepsilon(\mathbf{r})] \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0, \quad (2)$$

где $k = \omega/c$. Вводя вектор поляризации $\mathbf{P}(\mathbf{r})$, перепишем (2) в виде

$$[\Delta + k^2] \mathbf{E}(\mathbf{r}) = -4\pi k^2 \mathbf{P}(\mathbf{r}); \quad (3)$$

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon(\mathbf{r}) - 1}{4\pi} \mathbf{E}(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Пусть $-\hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')/4\pi k^2$ есть диадная функция Грина системы (3). Множитель $-1/4\pi k^2$ введен из соображений удобства. Тогда вместо дифференциального уравнения (3) можно получить интегральное уравнение следующего вида:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{\text{пад}}(\mathbf{r}) + \sum_{i=1}^N \int_{V_i} \hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{P}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}', \quad (5)$$

где поле падающей волны $\mathbf{E}_{\text{пад}}(\mathbf{r})$ есть решение однородного волнового уравнения (3). Мы будем предполагать, что

$$\mathbf{E}_{\text{пад}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad (6)$$

что соответствует возбуждению кластера плоской монохроматической волной. Связь между $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ и $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ дается соотношением (4) с диэлектрической функцией (1). Отметим, что интегрирование (5) ведется только по тем областям пространства, где $\varepsilon(\mathbf{r}) = \varepsilon$.

Функция Грина \hat{G} имеет простой физический смысл. Если в точке \mathbf{r}' расположен точечный диполь, колеблющийся с частотой ω и амплитудой \mathbf{d} , то поле излучения, создаваемое этим диполем в точке пространства \mathbf{r} , будет $\hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathbf{d}$. Таким образом, интерпретация интегрального уравнения (5) заключается в том, что полное поле в точке \mathbf{r} является суперпозицией поля внешнего (возбуждающего) излучения и полей, создаваемых дипольными моментами $\mathbf{P}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'$, распределенными внутри областей пространства V_i .

Интегральное уравнение (5) по сравнению с уравнением (3) имеет более прозрачный физический смысл и поэтому удобно для анализа. Кроме того, оно содержит в явном виде объемы V_i как области интегрирования, что позволяет использовать его для получения приближенных решений, основывающихся на сферичности этих объемов.

Выпишем явное выражение для \hat{G} . Действие этого оператора на произвольный вектор \mathbf{d} определяется следующими формулами:

$$\hat{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \hat{G}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'); \quad (7)$$

$$\hat{G}(\mathbf{R}) \mathbf{d} = k^3 \left[A(kR) \mathbf{d} + B(kR) \frac{(\mathbf{d} \mathbf{R}) \mathbf{R}}{R^2} \right] - \frac{4\pi}{3} \delta(\mathbf{R}); \quad (8)$$

$$A(x) = \left[\frac{1}{x} + \frac{i}{x^2} - \frac{1}{x^3} \right] \exp(ix); \quad (9)$$

$$B(x) = \left[-\frac{1}{x} + \frac{3i}{x^2} + \frac{3}{x^3} \right] \exp(ix). \quad (10)$$

Отметим следующее важное свойство оператора \hat{G} :

$$\int_{V_i} \hat{G}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = \begin{cases} \nu \hat{G}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}_i), & i \neq j, \\ -(4\pi/3) [3 + 2 \exp(ika) (ika - 1)], & i = j. \end{cases} \quad (11 \text{ а})$$

Формула (11 б) является точной для любых соотношений a и λ , где $\lambda = 2\pi/k$ – длина волны. Если учесть, что $a \ll \lambda$ ($ka \ll 1$), то (11 б) переходит в

$$\int_{V_i} \hat{G}(\mathbf{r}_p, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = -4\pi/3. \quad (11 \text{ в})$$

1.2. Вывод уравнения связанных диполей

В этом параграфе соотношения (11) будут использованы для перехода от интегрального уравнения (5) к системе линейных алгебраических уравнений. Этот переход будет проведен с привлечением дипольного приближения.

Суть дипольного приближения заключается в предположении о постоянстве вектора поляризации $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ и поля внутри каждого объема V_i :

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \mathbf{P}_p, \quad \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 4\pi \mathbf{P}_i / (\varepsilon - 1), \quad \mathbf{E}_{\text{пад}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 \exp(i\mathbf{k} \mathbf{r}_i), \quad \text{если } \mathbf{r} \in V_i. \quad (12)$$

В случае изолированной частицы дипольное приближение оправдано, если длина волны возбуждающего излучения много больше размеров частицы. Для кластера этого, вообще говоря, недостаточно. Действительно, даже если длина волны внешнего излучения достаточно велика, размеры неоднородностей поля, создаваемые дипольным излучением частиц, могут быть сравнимы с их размерами. Сильные неоднородности поля создаются в кластере только близко расположенными частицами (ближайшими соседями), для которых расстояние R в формуле (8) для дипольного излучения меняется на размере частицы от 0 (точка соприкосновения) до $4a$ (диаметрально противоположные точки).

Для того чтобы преодолеть указанную трудность, применяется следующий прием. Расстояние между центрами ближайших соседей b в расчетах выбирается меньше, чем двойной радиус частиц $2a$. Таким образом, мы учтем, что размеры поля фактически не совпадают с размерами частиц, что обусловлено неоднородностью поляризации внутри каждой частицы. Более конкретно, максимальная поляризация (по объему некоторой частицы) достигается вблизи точки соприкосновения этой частицы с ее ближайшим соседом, а не в ее геометрическом центре. Обычно [6, 7] соотношение между b и a выбираются исходя из требования, чтобы объем кубической ячейки с ребром b равнялся объему шарика с радиусом a , откуда получим

$$b/a = (4\pi/3)^{1/3} \approx 1,612. \quad (13)$$

В [6, 7] показано, что использование дипольного приближения совместно с условием (13) для тривиальных трехмерных кластеров (фрактальная размерность $D = 3$) приводит к правильным результатам. В [8] рассматривались одномерные линейные полимеры ($D = 1$) и было показано, что для них следует выбрать $b/a = 1,688$, что тоже приводит к точным результатам. В промежуточных случаях ($1 < D < 3$), повидимому, следует выбрать b/a в интервале от 1,612 до 1,688. Поскольку разброс значений b/a весьма мал, мы в дальнейших расчетах будем использовать соотношение (13); оно дает хорошее согласие с экспериментом для серебряных кластеров ($D \approx 1,8$).

Подставив (12) в интегральное уравнение (5) и воспользовавшись соотношениями (11 а), (11 в), получим линейную систему относительно дипольных моментов мономеров $\mathbf{d}_i = \nu \mathbf{P}_i$:

$$\mathbf{d}_i = \chi \left[\mathbf{E}_0 \mu_i + \sum_{i \neq j} \hat{G}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \mathbf{d}_j \right]; \quad (14)$$

$$\chi = \frac{3\nu}{4\pi} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = a^3 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}; \quad (15)$$

$$\mu_i = \exp(i \mathbf{k} \mathbf{r}_i). \quad (16)$$

Из формулы (15) видно, что χ есть дипольная восприимчивость диэлектрического шарика с радиусом a в квазистатическом приближении. Если вместо (11 в) воспользоваться более точным соотношением (11 б), то формула для χ будет выглядеть следующим образом:

$$\chi = a^3 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2 + 2(\varepsilon - 1) [1 + (i k a - 1) \exp(i k a)]}. \quad (17)$$

Формула (17) является следующим членом в разложении Ми для дипольной поляризуемости χ по параметру ka ; она учитывает самовоздействие осциллирующего диполя и поэтому в отличие от (15) удовлетворяет оптической теореме и закону сохранения энергии.

Уравнение (14) называется уравнением связанных диполей. Фактически это есть 3-мерная система линейных алгебраических уравнений относительно декартовых компонент векторов дипольных моментов $d_{i\alpha}$ с симметричной комплексной матрицей. Решение этой системы – набор комплексных векторов $\mathbf{d}_1, \dots, \mathbf{d}_N$ – может быть использован для расчета оптических характеристик кластера.

1.3. Оптические сечения

Для вычисления оптических сечений экстинкции, рассеяния и поглощения σ_e , σ_s и σ_a фундаментальное значение имеет амплитуда рассеяния $\mathbf{f}(\mathbf{s})$ в направлении произвольного единичного вектора \mathbf{s} :

$$\mathbf{f}(\mathbf{s}) = k^2 \sum_{i=1}^N [\mathbf{d}_i - (\mathbf{d}_i \mathbf{s}) \mathbf{s}] \exp(-i \mathbf{k} \mathbf{s} \mathbf{r}_i). \quad (18)$$

Для дифференциального сечения рассеяния имеет место соотношение

$$d\sigma_s/d\Omega = |\mathbf{f}(\mathbf{s})|^2, \quad (19)$$

где $d\Omega$ – элемент телесного угла в направлении рассеяния. Полное сечение рассеяния получается интегрированием (19), а сечения экстинкции и поглощения σ_e и σ_a – согласно оптической теореме:

$$\sigma_s = \int |\mathbf{f}(\mathbf{s})|^2 d\Omega; \quad (20)$$

$$\sigma_e = (4\pi/k) \operatorname{Im} [\mathbf{f}(\mathbf{k}/k) \mathbf{E}_0^*] / |\mathbf{E}_0|^2; \quad (21)$$

$$\sigma_a = \sigma_e - \sigma_s. \quad (22)$$

Производя интегрирование (20) с использованием формулы (18) для \mathbf{f} , получим для сечений экстинкции и поглощения

$$\sigma_e = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} \operatorname{Im} \sum_{i=1}^N \mu_i^* \mathbf{d}_i \mathbf{E}_0^*; \quad (23)$$

$$\sigma_a = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} [\operatorname{Im}(1/\chi^*) - 2k^3/3] \sum_{i=1}^N |\mathbf{d}_i|^2. \quad (24)$$

Формулы (23), (24) и уравнение (14) являются основой для численных расчетов оптических свойств кластеров.

2. Численное моделирование

2.1. Моделирование геометрии фрактальных кластеров

Для построения случайных фрактальных кластеров использовалась модель случайных блужданий без самопересечений. Эта модель дает фрактальную размерность кластеров, равную 1,78, что близко к фрактальной размерности экспериментально изученных серебряных кластеров (см. ниже). Радиус мономеров a в соответствии с экспериментальными данными равнялся 5 нм. Условие отсутствия самопересечений выражалась в требовании, чтобы расстояние между центрами любых двух мономеров было не меньше некоторого значения b , которое выбиралось в соответствии с формулой (13), откуда следует, что $b = 1,612 a \approx 8,06$ нм. Если очередной шаг случайных блужданий нарушал это условие, то он просто отбрасывался. Длина шага случайных блужданий также равнялась b .

Всего было построено 25 случайных реализаций кластеров, каждый из которых состоял из $N = 30$ мономеров. В дальнейшем все решения усреднялись по этим случайным реализациям.

2.2. Вычисления дипольной восприимчивости мономера

Для вычисления дипольной восприимчивости мономера χ , которая входит в уравнение связанных диполей (14), использовалась уточненная формула (17). Полагалось, что кластеры помещены в воду, как это имело место в эксперименте. Использовались табличные значения диэлектрической проницаемости серебра ε (для объемного образца) из [9], исправленные с учетом размерного эффекта, который может играть существенную роль для малых металлических частиц. Суть размерного эффекта заключается в рассеянии электронов проводимости на границе частицы. Учет размерного эффекта производился следующим образом. Сначала в табличном значении ε отделялся вклад свободных электронов от вклада межзонных переходов. Первый из них описывается формулой Друде

$$\varepsilon = 1 - \omega_p^2 / \omega(\omega + i\Gamma). \quad (25)$$

Далее в (25) производилась замена $\Gamma \rightarrow \Gamma + v_F/a$, где v_F – скорость Ферми. После этого исправленный вклад свободных электронов прибавлялся к вкладу межзонных переходов для формирования полной диэлектрической проницаемости. Для серебра $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p = 136,1$ нм, $\Gamma/\omega_p = 0,0019$, $v_F/c = 0,0047$ (c – скорость света). При этих значениях параметров и $a = 5$ нм размерный эффект дает существенное изменение диэлектрической проницаемости. Отметим, что размерный эффект для рассеяния на изолированных металлических частицах проверен экспериментально [10].

2.3. Моделирования спектров и пороговой фотомодификации кластеров

Уравнение связанных диполей решалось двумя методами. Первый из них – метод квадратного корня – является прямым точным методом обращения матрицы дипольного взаимодействия \hat{G} , эффективно использующим ее симметрию.

Второй метод – метод разложения решения по собственным векторам \hat{G} – является итеративным. Он применим только для действительных матриц \hat{G} , но зато позволяет значительно сократить машинное время [11]. Матрица \hat{G} является действительной, если размеры кластера как целого много меньше длины волны. При расчетах этим методом в формулах (9), (10), входящих в определение \hat{G} , отбрасывались члены, пропорциональные $1/x$ и $1/x^2$ (вклад волновой и промежуточной зон) и полагалась $\exp(ix) = 1$.

Оба метода расчета дали очень близкие результаты, хотя размеры рассматриваемых кластеров были не намного меньше волны. Это является подтверждением вывода, сделанного в [12], о том, что для кластеров с фрактальной размерностью меньше двойки взаимодействие с волновой зоной является несущественным.

Уравнение (14) решалось для длин волн в интервале примерно от 200 до 1400 нм. Далее полученные решения использовались для вычисления сечения экстинкции согласно формуле (23). Эффективность экстинкции Q_e , представленная на рис. 1 как функция λ , связана с последней величиной соотношением $Q_e = \sigma_e / N\pi a^2$.

Моделирование пороговой фотомодификации проводилось следующим образом. Как видно из формулы (24), энергия, поглощенная i -м мономером, пропорциональна $|\mathbf{d}_i|^2$. Для невзаимодействующих мономеров $|\mathbf{d}_i|^2 = |\chi \mathbf{E}_0|^2 = \text{const}$. Однако при учете взаимодействия величина $|\mathbf{d}_i|^2$ в кластере сильно флуктуирует и может значительно превышать $|\chi \mathbf{E}_0|^2$. Те мономеры, для которых выполнялось неравенство $|\mathbf{d}_i|^2 / |\chi \mathbf{E}_0|^2 > h$, удалялись из кластера (считались испарившимися). Величина h выбиралась так, чтобы из всего ансамбля 25 кластеров было удалено около 5 мономеров, что соответствовало слабому превышению над порогом.

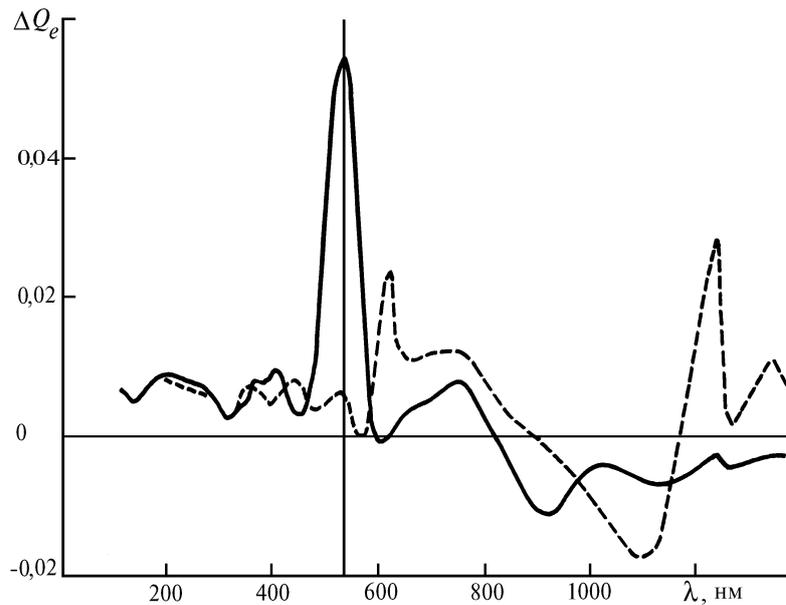


Рис. 1. Расчетные разностные спектры кластеров до и после облучения сильным лазерным импульсом с $\lambda = 532$ нм. Положительный знак на графике соответствует уменьшению поглощения (спектральному провалу). Сплошная линия – спектр вычисляется для той же поляризации, что и поляризация лазерного импульса ($\mathbf{e} \parallel \mathbf{e}_l$); штриховая – для ортогональной поляризации ($\mathbf{e} \perp \mathbf{e}_l$)

После удаления мономеров вновь вычислялся спектр кластеров, причем в двух разных поляризациях – параллельной и перпендикулярной к поляризации прожигающего излучения. После этого вычислялись разностные спектры (рис. 1). Как видно из рис. 1, фотомодификация приводит к появлению спектрально- и поляризационно-селективных провалов в спектре экстинкции.

3. Эксперимент

Гидрозоли серебра готовились боргидридным методом [13]. Диагностика осуществлялась с помощью электронного микроскопа. Свежеприготовленный коллоидный раствор содержал изолированные микрочастицы серебра с формой, близкой к сферической, диаметром 10–20 нм при концентрации $10^{12}/\text{см}^3$. С течением времени частицы в коллоиде агрегируют в кластеры, состоящие из десятков и сотен мономеров. Некоторая часть мономеров в наших растворах оставалась неагрегированной или слабоагрегированной (кластеры из единиц мономеров). Образцы стабилизировались добавлением в раствор желатина. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре в кювете толщиной 1 см.

Результаты приведены на рис. 2. Спектр поглощения изолированных микрочастиц серебра в воде состоит из пика вблизи $\lambda = 400$ нм. Форма измеренного спектра хорошо совпадает с расчетом. При агрегации частиц в кластеры в спектре появляется длинноволновое крыло. Высота и ширина крыла растут с увеличением степени агрегации. Из рис. 2 видно, что форма спектра в крыле хорошо совпадает с расчетом, в то же время измеренное поглощение агрегированного гидрозоля в пике поглощения мономеров заметно больше, чем дает расчет. По-видимому, добавочное поглощение связано с неагрегированными мономерами в растворе.

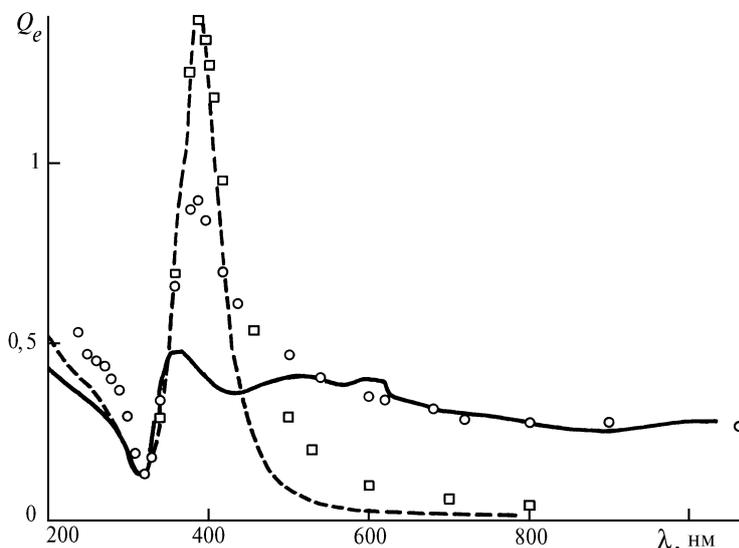


Рис. 2. Теоретические спектры мономеров (штриховая) и кластеров, состоящих из 30 мономеров (сплошная линия), по сравнению с экспериментальными спектрами мономеров (квадратики) и кластеров (кружки). Фрактальная размерность кластеров близка к 1,8

При облучении кластеров лазерными импульсами длительностью 5–10 нс с энергией ≈ 10 мДж/см² на длинах волн, соответствующих крылу ($\lambda_l = 532; 576; 1064$ нм) в спектре поглощения для поляризации, совпадающей с лазерной, выжигается провал вблизи λ_l (кривая 1, рис. 3). Если лазерная длина волны ($\lambda_l = 437$ нм) попадает в пик поглощения, то в результате облучения уменьшается поглощение во всем длинноволновом крыле, а в пике – увеличивается (кривая 2 на рис. 3).

Полученные результаты можно истолковать следующим образом. Как следует из приведенной теории, крыло спектра обусловлено дипольным взаимодействием мономеров в кластере. Случайность расположения мономеров приводит к тому, что различные локальные конфигурации мономеров поглощают излучение с разными длинами волн. Это означает, что спектр в крыле уширен неоднородно. При превышении некоторого порогового значения интенсивности поглощающий фрагмент кластера модифицируется таким образом, что выходит из резонанса с полем. В спектре, соответственно, возникает провал. На частоте пика поглощение носит коллективный характер [11], поглощенная энергия делокализована по всем мономерам. Под действием излучения происходит диссоциация кластера, соответственно уменьшается поглощение во всем крыле и увеличивается в пике.

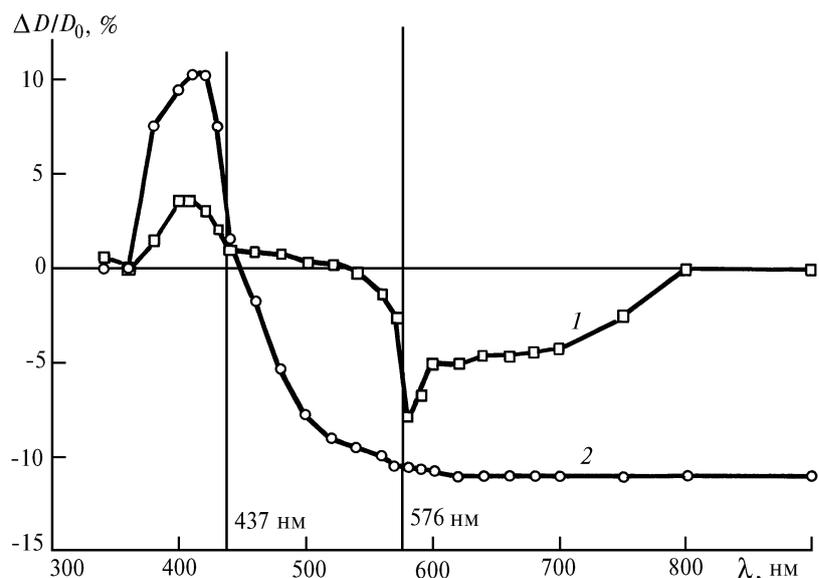


Рис. 3. Разностные спектры поглощения облученных и необлученных кластерных образцов. Толщина кюветы 1 мм. Кривая 1 – лазерная длина волны $\lambda_l = 576$ нм; 2 – $\lambda_l = 437$ нм. ΔD – изменение оптической плотности образца после облучения, D_0 – оптическая плотность до облучения

Результаты расчета спектра провалов, приведенные на рис. 2, находятся в качественном согласии с экспериментом. Согласие касается положения провала, поляризационных свойств. Однако провалы, регистрируемые в экспериментах, в отличие от расчета вытянуты в длинноволновую сторону. Далее, в измеренном разностном спектре наблюдается увеличение оптической плотности облученного образца в области $\lambda = 400$ нм, тогда как расчет дает возрастание плотности в длинноволновой стороне от провала. Видимо, в условиях опытов действуют факторы, не учтенные в модели. К таким факторам можно отнести стрикционные силы, возникающие в кластерной среде, помещенной в мощное лазерное поле. Подробное обсуждение этого вопроса выходит за рамки данной статьи.

Заключение

Теоретически и экспериментально показано, что случайные кластеры, состоящие из слабосвязанных микрочастиц, имеют широкие крылья в спектре поглощения. Крылья спектра уширены неоднородно. Расчет методом связанных диполей дает для кластеров серебра крыло спектра, совпадающее с измеренным. Экспериментально подтвержден вывод теории о большой роли коллективного взаимодействия мономеров кластеров при поглощении излучения на частоте пика.

Авторы благодарны С.Г. Раутиану за полезное обсуждение результатов и А.И. Плеханову за содействие в проведении эксперимента.

Работа выполнена по Республиканской Научно-технической программе РФ <Физика лазеров и лазерные системы>.

1. Смирнов Б. М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1987. 134 с.
2. Гигантское комбинационное рассеяние /Под ред. Р. Ченг, Т. Фуртак. М.: Мир, 1984. 408 с.
3. Раутиан С.Г., Сафонов В.П., Чубаков П.А., Шалаев В.М., Штокман М.И. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. Вып.4. С. 200–203.
4. Карпов С.В., Попов А.К., Раутиан С.Г. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. Вып. 10. С. 528–533.
5. Danilova Yu.E., Plekhanov A.I., Safonov V.P. // Physica A. 1992. V. 108. N1–4. P. 61–65.
6. Purcell E.M., Pennypacker C.R. // Astrophys. J. 1973. V. 186. P. 705–714.
7. Draine B.T. // Astrophys. J. 1988. V. 333. P. 848–872.
8. Markeil V.A. // J. Mod. Opt. 1993 (in press).
9. Handbook of Optical Constants of Solids/Ed. by Ed. D. Palik, Academic Press, 1985. 804 P.
10. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 664 с.

11. Markel V.A., Muratov L.S., Stockman M.I., George T.F. // Phys. Rev. B. 1991. V. 43. N 10. P. 8183–8195.
12. Berry M.V., Percival I.C. // Optica Acta. 1986. V. 33. N5. P. 577–591.
13. Creighton J.F., Blatchford C.G., Albrecht M.J. // J. Chem. Soc. Faraday II. 1975. V. 75. P. 790.

Институт автоматки и электрометрии СО РАН,
г. Новосибирск
Новосибирский государственный университет

Поступила в редакцию
27 июля 1993 г.

Yu. E. Danilova, V. A. Markel', V. P. Safonov. **Light Absorption by Random Clusters of Silver Particles.**

In this paper we present some results of theoretical and experimental studies of light absorption by random clusters of silver fragments of quasispherical particles of 5 nm radius. It was found in this study that aggregation of particles into clusters is accompanied by the appearance of a long wave absorption wing while the absorption at the frequency corresponding to absorption by a monomer decreases. Calculations of the wing shape made using a technique of coupled dipoles well describe the experimental data. The absorption band broadening is inhomogeneous what is well confirmed by experiments on burning out of spectral and polarization dips in the absorption spectra of clusters.