

НАБЛЮДЕНИЕ ДВУХФОТОННОГО ФОТОЭФФЕКТА В ОПТИЧЕСКИХ ПОЛЯХ НИЗКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ПРИ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОМ ОБРАЗОВАНИИ ФРАКТАЛЬНЫХ АГРЕГАТОВ КОЛЛОИДНОГО СЕРЕБРА

С.В.Карпов, А.К.Попов¹⁾, В.В.Слабко

*Институт физики им.Л.В.Киренского СО РАН,
660036 Красноярск, Россия*

*Красноярский государственный технический университет
660036 Красноярск, Россия*

Поступила в редакцию 18 июня 1997 г.

Обнаружено проявление двухфотонного фотоэффекта в оптических полях с интенсивностью порядка 10^{-3} Вт/см², усиленного за счет присущего фрактальным наноструктурам эффекта локального поля.

PACS: 79.60.Ht

При изучении явления резкого (до 10^{10} раз) ускорения роста фрактальных агрегатов (ФА) в гидрозолях серебра, вызванного действием света, были обнаружены спектральные признаки его фотоэмиссионной природы [1–3]. Последнее означает, что скорость процесса фотостимулированной агрегации должна определяться величиной тока фотоэмиссии из частиц. Такой же вывод сделан в работе [4], в которой увеличение скорости фотокоагуляции Ag наночастиц в аэрозолях сопровождалось усилением фотоэлектронной эмиссии. В работе [5] эти результаты объясняются взаимным разнополярным зарядением частиц разных размеров, что, в свою очередь, связано с зависимостью от размера энергии Ферми. Данный эффект проявляется при конечном значении электропроводности дисперсионной среды, нарушение равновесного состояния которой может происходить, например, в условиях светового облучения за счет эмиссии фотоэлектронов. Отметим, что в [1,5] проанализирован один из возможных, но не единственный, фотоэмиссионных механизмов фотоагрегации золей.

В настоящей работе показано, что фотостимулированная агрегация наночастиц во фрактальные структуры в коллоидах обуславливается не только однофотонным, но и двухфотонным фотоэффектом даже при интенсивности облучающего света порядка солнечной.

Контроль за степенью агрегации дисперсной фазы осуществлялся по спектрам поглощения гидрозолей. Такой метод, не требующий непосредственного исследования структуры агрегатов с помощью электронного микроскопа, основан на результатах работ [6], в которых излагается теория оптических свойств фрактальных кластеров. В этих и последующих работах показано существование однозначной взаимосвязи между структурными и оптическими свойствами агрегатов. Основные положения этой теории в дальнейшем нашли экспериментальное подтверждение в целой серии работ (см. ссылки в [1–3]).

На практике степень агрегации (A) коллоида определяется по величине уширения его спектра поглощения [2,7]. При этом ограничения данного метода не распространяются на использованные в наших экспериментах золи с

¹⁾ e-mail: popov@cc.krascience.rssi.ru

частицами сферической формы и малой дисперсией размеров ($D \approx 5-18$ нм при среднем диаметре $\bar{D}=10$ нм). Скорость процесса агрегации (\dot{A}) в предлагаемом подходе можно описывать величиной изменения параметра A за фиксированное время экспозиции (Δt): $\dot{A} = \Delta A / \Delta t$.

При исследовании зависимости скорости фотоагрегации от длины волны облучающего света $\dot{A}(\lambda)$ (при начальном значении $A = 0$) в диапазоне 360-1050 нм (рис.1) выявлена красная граница этого процесса, который прекращается при $\lambda > \lambda_a = 1050$ нм [2]. Кроме того, в полученной зависимости обнаруживается глубокий промежуточный минимум, что позволяет выделить в ней две части: первая соответствует диапазону 360-550 нм (I), вторая - 550-1050 нм (II). Положение промежуточного минимума $\lambda_o = 520 - 550$ нм близко к экспериментальному значению красной границы фотоэффекта для системы металл - раствор электролита, не зависящей (при электродном фотоэффекте) от природы металла [2, 8] из-за экранирующего действия плотной части двойного электрического слоя. В этом случае обращает на себя внимание кратность приблизительно двум отношения λ_a / λ_o . То есть проявление процесса фотоагрегации в диапазоне 550-1050 нм - за пределами красной границы фотоэффекта - может быть связано с двухфотонным фотоэффектом [2]. Низкая эффективность двухфотонных процессов по сравнению с однофотонными в условиях низкой интенсивности излучения - порядка $I = 1 - 3$ мВт/см² может компенсироваться вкладом эффекта локального поля. Его проявление обусловлено фундаментальным свойством фрактальных агрегатов - их способности (подтвержденной экспериментально) на много порядков усиливать локальные электромагнитные поля [6, 9]. Фактор усиления локального поля (ЛП) определен как $\Lambda = E_i / E$ - отношение напряженностей локального и внешнего полей. Так, в случае Ag фактор усиления Λ_r поля для ФА на резонансной полу частоте возрастает от 250 в диапазоне 550-950 нм до 1300 и более раз при приближении к $\lambda = 1050$ нм [2]. Согласно [6], для агрегатов этот фактор может быть оценен по формуле $\Lambda_r = (\epsilon' - 1)^2 / \epsilon''$, где ϵ' , ϵ'' - действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости металла. Оценки показывают, что при характерных для эксперимента интенсивностях света это приводит к появлению локальных полей с напряженностью от нескольких сот до нескольких тысяч В/см. Эти значения эквивалентны интенсивности света порядка нескольких десятков кВт/см². Такие интенсивности, характерные для лазерных импульсов, обычно достаточны для наблюдения двух- и трехфотонного фотоэффектов (см., например, [8, 10]).

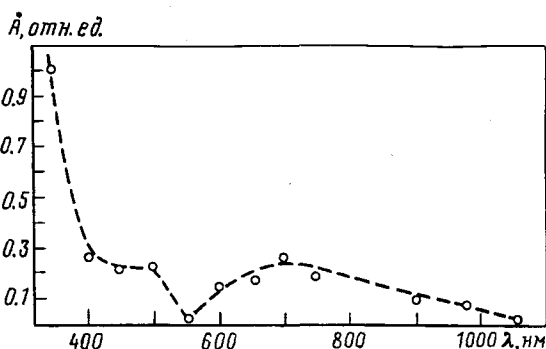


Рис.1. Зависимость скорости фотоагрегации в гидрозоле серебра от длины волны облучающего света $\dot{A}(\lambda)$ в диапазоне 360-1050 нм (относительная погрешность 15%). Время облучения 9.5 ч, $I = 3$ мВт/см²

В соответствии с теорией n -фотонного электродного фотоэффекта, плотность фототока описывается выражением [10, 2]

$$j_n = B(e^2/\hbar c)^{n-1} \omega_o^{1/2} (n\omega - \omega_o)^{5/2} \chi_n, \quad (1)$$

где χ_n - функция, зависящая от свойств металла и межфазной границы конкретной системы, $\chi_n \sim I^n$ (I - интенсивность излучения); ω_o - частота, соответствующая красной границе фотоэффекта; B - константа, e - заряд электрона, \hbar - постоянная Планка, c - скорость света.

Для двухфотонного процесса фактор ЛП входит в выражение (1) в третьей степени: $j_2 \sim I^2 \sim \Lambda_r^3(\omega) E_i^4$, так как согласно [6] показатель степени Λ_r равен $n-1$, где n - порядок нелинейного процесса. Из-за увеличения этого показателя до трех влияние на j_2 быстрого возрастания $\Lambda_r^3(\omega)$ с уменьшением частоты будет носить еще более выраженный характер по сравнению с зависимостью $\Lambda_r(\omega)$. По этой причине величина тока двухфотонного фотоэффекта j_2 с ростом длины волны излучения резко возрастает и, как показывают оценки [2], в диапазоне II может достигать величин, сопоставимых с плотностью тока однофотонной фотоэмиссии в припороговой спектральной области при тех же значениях интенсивности.

В диапазоне II характер поведения зависимости $\dot{A}(\lambda)$ должен определяться конкуренцией двух спектральных факторов, которые входят в выражение для j_2 . С одной стороны, функция $(2\omega - \omega_o)^{5/2}$ монотонно стремится к нулю при увеличении длины волны и приближении к значению λ_a ($\omega_a = \omega_o/2$), с другой стороны, куб фактора усиления ЛП - $\Lambda_r^3(\omega)$, в противоположность первой функции, быстро возрастает при приближении к λ_a . Произведение этих двух функций с учетом приблизительно равных отношений их максимального и минимального значений вблизи границ диапазона II ($\Delta\lambda = 550 - 950$ нм) описывается кривой с максимумом [2]. Форма данной кривой качественно совпадает с соответствующим участком экспериментальной зависимости $\dot{A}(\lambda)$.

Отклонения от плавной степенной зависимости $(\omega - \omega_o)^{5/2}$ в диапазоне I также находят объяснения при учете фактора усиления ЛП, возрастающего с 25 ($\lambda = 400$ нм) до 250 ($\lambda = 550$ нм). В этом случае зависимость $\dot{A}(\lambda)$ коррелирует в этом диапазоне с выражением для $j_n(\omega)$ при $n=1$ $j_1 \sim \Lambda_r(\omega) E^2(\omega - \omega_o)^{5/2}$.

С целью идентификации порядка процесса фотоэмиссии в диапазонах I и II был поставлен эксперимент, в котором исследовалась зависимость скорости фотоагрегации в идентичных образцах типичного гидрозоля серебра (на основе колларгола [2, 3]) от интенсивности облучающего света $\dot{A}(I)$ при равных временах экспозиции. При этом в одном случае длина волны света лежала в диапазоне I ($\lambda_1 = 450$ нм), в другом - в диапазоне II ($\lambda_2 = 700$ нм). В соответствии с выражением (1) плотность тока однофотонной фотоэмиссии $j_1 \sim I$, а плотность тока двухфотонного фотоэффекта $j_2 \sim I^2$. Как видно из рис.2, экспериментальные кривые $\dot{A}(I)$, полученные в этих диапазонах, близки к линейной - $\dot{A} \sim I$ (в диапазоне I) и квадратичной - $\dot{A} \sim I^2$ (в диапазоне II) зависимостям. Таким образом, эти результаты вместе с приведенными выше аргументами могут служить основанием, подтверждающим справедливость гипотезы о двухфотонном характере фотоэмиссии в диапазоне II.

Необходимо подчеркнуть, что факты экспериментального наблюдения усиления фрактальными наноструктурами процессов, нелинейно зависящих от напряженности поля, отмечались до настоящего времени лишь в нелинейно-

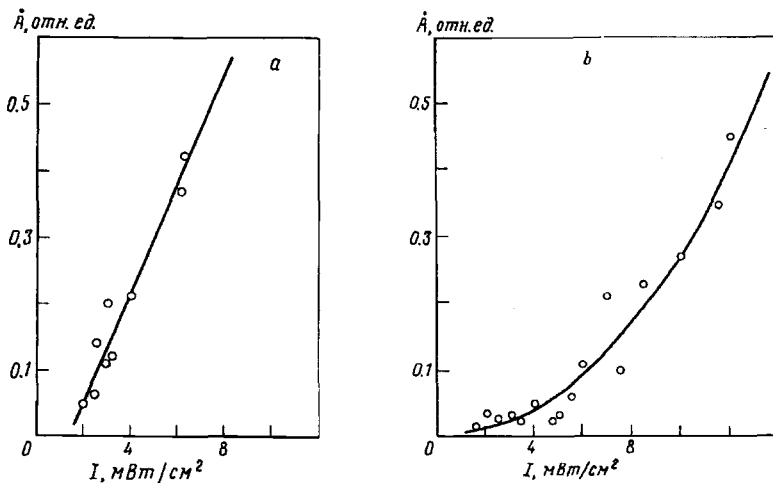


Рис.2. а) Зависимость скорости фотостимулированной агрегации в гидрозоле серебра от интенсивности облучающего света $\dot{A}(I)$ на длине волны $\lambda=450$ нм при равных временах экспозиции (2 ч); б) та же зависимость, полученная на длине волны $\lambda=700$ нм при равных временах экспозиции (4 ч)

оптических явлениях типа четырехфотонного параметрического рассеяния (см., например [9]).

Авторы благодарят О.А.Краева за участие в экспериментах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-03-3434а).

1. V.V.Slabko, S.V.Karpov, V.I.Zaitsev et al., J.Phys.: Condens. Matter. **5**, 7231 (1993).
2. С.В.Карпов, А.Л.Басько, С.В.Кошелев и др., Коллоидный журн. **6**, (1997).
3. С.В.Карпов, А.К.Попов, В.В.Слабко и др., Коллоидный журн. **57**, 199 (1995).
4. H.Burtscher and A.Schmidt-Ott, Phys. Rev. Lett. **48**, 25, 1734 (1982).
5. Э.Л.Нараев, УФН **162** (9), 49 (1992).
6. В.М.Шалаев, М.И.Штокман, ЖЭТФ **92**, 509 (1987); А.В.Бутенко, В.М.Шалаев, М.И.Штокман, ЖЭТФ **94**, 107 (1988); А.В.Бутенко и др., Известия АН СССР, серия физ. **53**, 1195 (1989).
7. С.В.Карпов, А.К.Попов, В.В.Слабко, Известия РАН, серия физ. **60**, 43 (1996).
8. Л.И.Коршунов, Я.М.Золотовицкий, В.А.Бендерский и др., Успехи химии **XL** 1511 (1971).
9. С.Г.Раутиан, В.П.Сафонов, П.А.Чубаков и др., Письма в ЖЭТФ **47**, 200 (1988).
10. Л.И.Коршунов, В.А.Бендерский, В.И.Гольдманский и др., Письма в ЖЭТФ **7** (2), 55 (1968).