

Магнитоиндуцированная когерентность при гиперрэлеевском рассеянии

И. А. Колмычек, Т. В. Мурзина, А. А. Никулин¹⁾, О. А. Акипетров

Физический факультет МГУ им. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 декабря 2011 г.

Экспериментально исследуется генерация оптической второй гармоники (ВГ) неупорядоченным массивом суперпарамагнитных наночастиц в постоянном магнитном поле \mathbf{H} . При $\mathbf{H} = 0$ имеет место гиперрэлеевское рассеяние (ГРР) – излучение ВГ диффузно и деполаризовано. В случае же $\mathbf{H} \neq 0$ на фоне ГРР появляется когерентная (зеркальная и линейно поляризованная) компонента излучения, причем значения ее фазы, измеренные для противоположных направлений поля \mathbf{H} , различаются на π радиан. Показано, что к возникновению данного эффекта могут приводить корреляции в пространственных флуктуациях, испытываемых нелинейно-оптической и магнитной поляризуемостями частиц, при учете неоднородности действующего (локального) магнитостатического поля.

В квадратичном оптическом отклике систем с сильным структурным беспорядком, например неупорядоченных нанокомпозитов, преобладает флуктуационная компонента, порождающая гиперрэлеевское рассеяние (ГРР) света [1, 2] – генерацию некогерентного (диффузного и деполаризованного) излучения на частоте второй гармоники (ВГ). Эффект ГРР наблюдался для разнообразных структур, в том числе и для неупорядоченных монослоев магнитных наночастиц [3]. Тем не менее влияние магнетизма на флуктуационные свойства нелинейно-оптического отклика случайно-неоднородной среды до сих пор остается малоизученным вопросом. В данной статье исследуются магнитоиндуцированные эффекты при генерации оптической ВГ в пленках, содержащих неупорядоченные массивы двухкомпонентных наночастиц типа магнитное ядро–плазменная оболочка.

По технологии, описанной в [4], для экспериментов были изготовлены пленки полиметилметакрилата толщиной около 3 мкм с нерегулярными объемными включениями в виде наночастиц, каждая из которых представляет собой ядро из Fe_2O_3 , покрытое оболочкой из золота. Массовая доля наночастиц в пленке составляет 30%. Характерные диаметр ядра и толщина оболочки равны 20–25 и 4 нм соответственно при среднем расстоянии между центрами частиц примерно в 60 нм. Полученные композитные структуры обладают суперпарамагнитным откликом на постоянное магнитное поле. Их спектры оптического поглощения имеют максимум вблизи 570 нм (значения, соответствующего резонансной частоте локальных поверхностных плазмонов в наночастицах, целиком состоящих из золота [5]).

Генерация ВГ наблюдалась при отражении композитными пленками излучения YAG:Nd^{3+} лазера с длиной волны 1064 нм, импульсной плотностью мощности 10 МВт/см², длительностью импульса 15 нс и частотой следования импульсов 25 Гц. Угол падения луча накачки, отсчитываемый от нормали к плоскости образца, составлял 45°. Излучение ВГ, генерируемое образцом и выделяемое соответствующими фильтрами, детектировалось в плоскости падения накачки фотоэлектронным умножителем со стробируемой электронной системой регистрации.

Для экспериментов по интерферометрии ВГ была использована схема, предложенная в [6]. Эталонным источником поля ВГ служила пленка оксида олова толщиной около 30 нм.

Магнитоиндуцированные эффекты изучались при помещении образца в постоянное магнитное поле \mathbf{H} с величиной напряженности $H \equiv |\mathbf{H}| \approx 2$ кЭ, перпендикулярное плоскости падения накачки (т.е. в экваториальной геометрии).

Из приведенной на рис. 1 индикатрисы рассеяния для p -поляризованной компоненты излучения ВГ видно, что в отсутствие постоянного магнитного поля генерируемое пленкой излучение на частоте ВГ полностью диффузно. При этом максимум интенсивности достигается при угле рассеяния $\theta = 0^\circ$, т.е. в направлении нормали к плоскости образца. Аналогичная индикатриса рассеяния наблюдается и для s -поляризованной компоненты излучения ВГ, что указывает на его деполаризацию. Таким образом, при $\mathbf{H} = 0$ композитные пленки генерируют излучение ВГ исключительно в режиме ГРР.

Индикатрисы рассеяния ВГ, измеренные в присутствии экваториального магнитного поля при p -поляризованной накачке, приведены на рис. 2а. Для

¹⁾ e-mail: nikulin@shg.ru

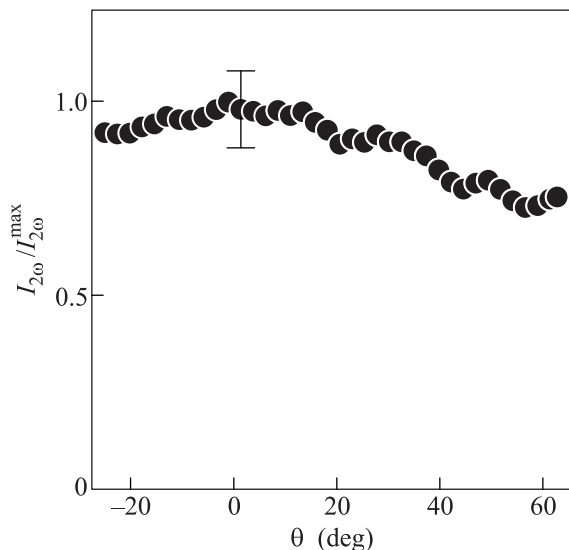


Рис. 1. Индикатриса рассеяния на частоте ВГ, измеренная при $\mathbf{H} = 0$ для p -поляризованной накачки и p -поляризованной компоненты излучения ВГ. Значения интенсивности $I_{2\omega}$ нормированы на максимальное значение $I_{2\omega}^{\max}$. Здесь и на остальных рисунках угол рассеяния θ задает направление в плоскости падения накачки; величина θ отсчитывается от нормали к плоскости пленки, а знак выбран таким образом, чтобы зеркальному (относительно луча накачки) направлению соответствовало значение $\theta_{\text{spec}} > 0$

p -поляризованной составляющей ВГ наложение магнитного поля приводит к появлению зеркального пика на фоне диффузного излучения. Угловая ширина зеркального пика (около 5°) соответствует угловой апертуре приемника. Напротив, s -поляризованная компонента ВГ остается целиком диффузной и в присутствии магнитного поля.

На рис. 2b для p -поляризованного излучения накачки и ВГ показаны интерферограммы, полученные при $\mathbf{H} \neq 0$ измерением в зеркальном направлении сигнала ВГ, создаваемого двумя источниками — исследуемым образцом (композитной пленкой) и эталонной пленкой, при контролируемом изменении расстояния между ними. Высокая видимость наблюдаемой интерференционной картины указывает на присутствие значительной когерентной компоненты в излучении ВГ, генерируемой композитной пленкой в зеркальном направлении в присутствии экваториального магнитного поля. При этом при смене его направления на противоположное фаза когерентной компоненты изменяется на π радиан.

Зависимость магнитоиндуцированного вклада в квадратичный оптический отклик от направления поля \mathbf{H} удобно характеризовать при помощи

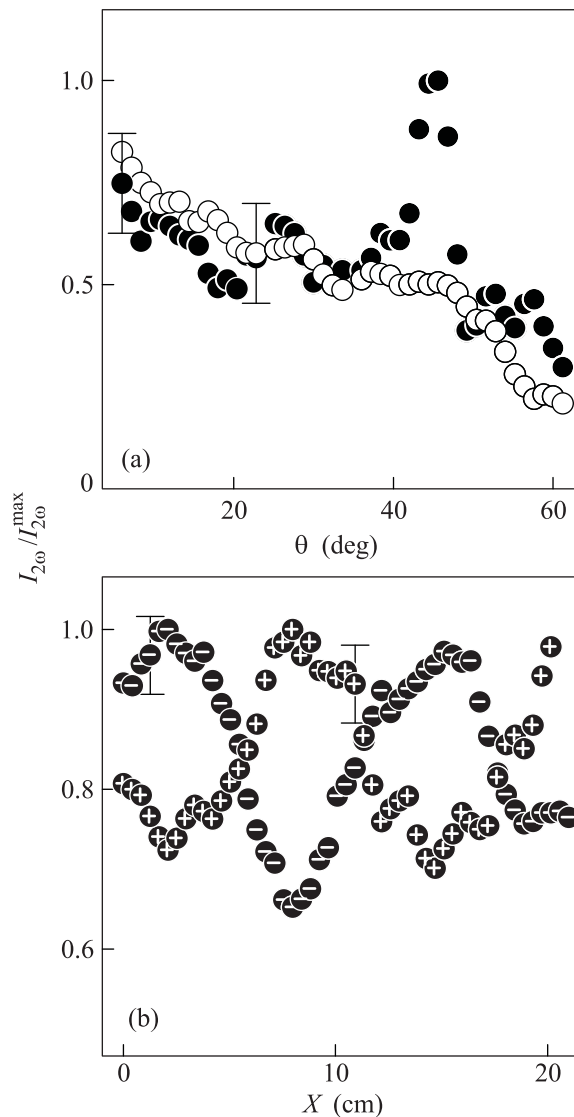


Рис. 2. (а) – Индикатрисы рассеяния на частоте ВГ, измеренные при $\mathbf{H} \neq 0$ для p -поляризованной накачки и p - и s -поляризованных компонент излучения ВГ (темные и светлые кружки соответственно). Для обеих индикатрис нормировочным множителем $I_{2\omega}^{\max}$ является максимальное значение интенсивности, измеренное для p -поляризованной компоненты ВГ в зеркальном направлении (т.е. при $\theta = \theta_{\text{spec}} = 45^\circ$). (б) – Интерферограммы ВГ, измеренные при противоположных направлениях поля \mathbf{H} для p -поляризованной накачки и p -поляризованной компоненты излучения ВГ. Каждая из зависимостей нормирована на соответствующее данному направлению \mathbf{H} максимальное значение $I_{2\omega}^{\max}$. Величина X – расстояние, на которое эталонный источник ВГ перемещается вдоль луча накачки

магнитного контраста ВГ, определяемого как $\rho \equiv \frac{I_{2\omega}(+\mathbf{H}) - I_{2\omega}(-\mathbf{H})}{I_{2\omega}(+\mathbf{H}) + I_{2\omega}(-\mathbf{H})}$, где $I_{2\omega}(\pm\mathbf{H})$ – значения

интенсивности излучения ВГ для противоположных направлений поля \mathbf{H} при его фиксированной величине. На рис. 3 представлены зависимости ρ от угла

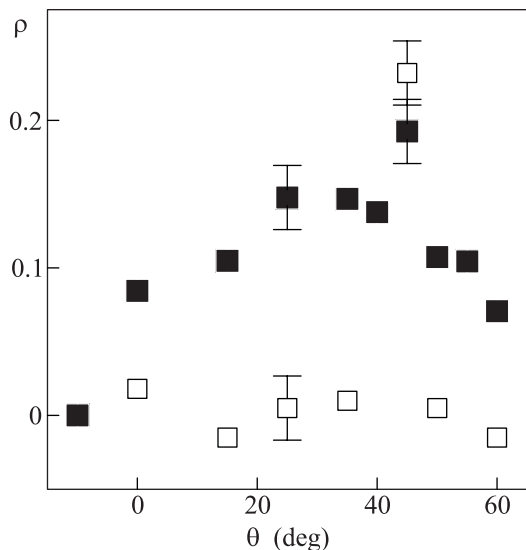


Рис. 3. Зависимости магнитного контраста ВГ ρ от угла рассеяния θ , измеренные при p - и s -поляризациях излучения накачки для p -поляризованной компоненты излучения ВГ (темные и светлые квадраты соответственно)

рассеяния, наблюдаемые при p - и s -поляризациях накачки для p -поляризованной компоненты ВГ. При обеих поляризациях накачки наибольшие значения ρ , достигающие соответственно, 0.19 и 0.23, реализуются для зеркального направления ($\theta = \theta_{\text{спец}} = 45^\circ$). Для когерентной зеркальной компоненты излучения значение ρ отлично от 0 при обеих поляризациях накачки, тогда как магнитный контраст диффузной составляющей ρ_{dif} изменяется в пределах 0–0.15 при p -поляризованной накачке, обращаясь в 0 при s -накачке.

Интерпретируя экспериментальные результаты, следует в первую очередь принять во внимание отсутствие когерентного зеркального сигнала ВГ при $\mathbf{H} = 0$. Это означает, что в квадратичном отклике частиц доминирует дипольный вклад, который имеет чисто флуктуационную природу, обусловленную случайными отклонениями формы частиц от centrosymmetric [7]. Таким образом, в качестве источника излучения ВГ отдельную наночастицу можно рассматривать как точечный диполь $\mathbf{d} = \gamma : \mathbf{E}_\omega \mathbf{E}_\omega$, где γ – тензор квадратичной гиперполяризуемости частицы, а \mathbf{E}_ω – локальное значение напряженности электрического поля на частоте накачки в точке, где расположена частица. (Здесь и далее точки обозначают свертку тензоров по соответствующему числу

индексов, а запись вида \mathbf{AB} – диадный тензор с компонентами $(\mathbf{AB})_{\alpha\beta} = A_\alpha B_\beta$.) Отсутствие когерентной зеркальной компоненты обеспечивается условием $\langle \gamma \rangle = 0$, где угловые скобки обозначают усреднение по всевозможным реализациям формы частицы и по ее ориентациям в пространстве при заданной форме. Статистические распределения случайных величин предполагаются однородными и изотропными (то, что квадратичный оптический отклик статистически изотропен в плоскости пленки, подтверждается экспериментально отсутствием зеркального пика в s -поляризованной компоненте излучения ВГ, в том числе и при $\mathbf{H} \neq 0$). Пространственными флуктуациями локального поля \mathbf{E}_ω мы будем для простоты пренебрегать, считая \mathbf{E}_ω регулярной величиной. Такое приближение вполне оправдано отсутствием резонансов в линейном отклике частиц на частоте накачки.

При наложении статического магнитного поля в частице наводится добавка к нелинейному дипольному моменту: $\mathbf{d}_m = \gamma_m : \mathbf{E}_\omega \mathbf{E}_\omega$, где тензор магнитоиндуцированной квадратичной гиперполяризуемости γ_m можно записать в виде суммы двух слагаемых [8]: четного и нечетного по статическому магнитному дипольному моменту \mathbf{m} , индуцированному в частице полем \mathbf{H} . Ограничиваясь первыми двумя членами разложения по степеням \mathbf{m} , имеем $\gamma_m = \beta^{(o)} \cdot \mathbf{m} + \beta^{(e)} : \mathbf{m}\mathbf{m}$. Учет квадратичного по \mathbf{m} слагаемого необходим, поскольку он позволяет объяснить наличие ненулевого магнитного контраста у когерентной компоненты излучения ВГ для реализуемого в эксперименте случая, когда когерентная компонента обращается в 0 при $\mathbf{H} = 0$. Появление в излучении ВГ когерентной компоненты при $\mathbf{H} \neq 0$ означает, что квадратичный оптический отклик имеет регулярную магнитоиндуцированную составляющую, т.е. $\langle \gamma_m \rangle \neq 0$. Векторы \mathbf{H} и \mathbf{m} – аксиальные, и связанное исключительно с наличием внешнего однородного магнитного поля понижение симметрии системы не способно в электродипольном (по полю накачки) приближении привести к одновременному выполнению условий $\langle \gamma_m \rangle \neq 0$, $\langle \gamma \rangle = 0$. Величина $\langle \gamma_m \rangle$ не обращается в 0 лишь при таком нарушении симметрии системы, которое может быть охарактеризовано некоторым не исчезающим при усреднении полярным вектором. Естественно связать такое нарушение с неоднородностью действующего на частицу локального магнитного поля, которое есть сумма внешнего поля \mathbf{H} и магнитоэлектрических полей от соседних частиц. Регулярный (усредненный по мелкомасштабным пространственным флуктуациям) градиент локального магнитного поля вдоль нормали к пленке существует у ее границ в слоях тол-

щиной порядка среднего расстояния между частицами L . В режиме суперпарамагнитного отклика на поле \mathbf{H} , меньшее, чем поле насыщения, можно ограничиться линейным по полю приближением и записать: $\mathbf{m} = \alpha \cdot \mathbf{H}_{\text{loc}} + \alpha_q : \nabla \mathbf{H}_{\text{loc}}$, где α и α_q – тензоры линейных магнитных поляризуемостей, дипольной и квадрупольной соответственно, \mathbf{H}_{loc} и $\nabla \mathbf{H}_{\text{loc}}$ – локальное магнитное поле и его градиент в точке, где расположена частица. Будем считать величины \mathbf{H}_{loc} и $\nabla \mathbf{H}_{\text{loc}}$ регулярными, пренебрегая их пространственными флуктуациями.

Тогда магнитоиндуцированную гиперполяризуемость можно представить в виде

$$\begin{aligned} \gamma_m &= \gamma^{(o)} + \gamma_q^{(o)} + \gamma_q^{(e)}, & (1) \\ \gamma^{(o)} &= \beta^{(o)} \cdot \alpha \cdot \mathbf{H}_{\text{loc}}, \quad \gamma_q^{(o)} = \beta^{(o)} \cdot \alpha_q : \nabla \mathbf{H}_{\text{loc}}, \\ \gamma_q^{(e)} &= \beta^{(e)} : \alpha \alpha_q : \mathbf{H}_{\text{loc}} \nabla \mathbf{H}_{\text{loc}}. \end{aligned}$$

Тензоры $\beta^{(o)}$, $\beta^{(e)}$ и α_q являются статистически коррелированными величинами, поскольку их случайный характер определяется одним и тем же геометрическим фактором – флуктуациями формы частицы. При этом $\langle \gamma^{(o)} \rangle \propto \langle \beta^{(o)} \cdot \alpha \rangle = 0$, но $\langle \gamma_q^{(o)} \rangle \propto \langle \beta^{(o)} \cdot \alpha_q \rangle \neq 0$ и $\langle \gamma_q^{(e)} \rangle \propto \langle \beta^{(e)} : \alpha \alpha_q \rangle \neq 0$.

Получим оценки, связывающие введенные гиперполяризуемости с наблюдаемыми в эксперименте величинами. Учтем, что как при $\mathbf{H} = 0$, так и при $\mathbf{H} \neq 0$ некогерентный диффузный сигнал ВГ формируется вблизи передней границы образца (относительно падающей волны накачки) в слое толщиной порядка l , где l – длина экстинкции в образце на частоте ВГ (анализ измеренных спектров линейного поглощения в образцах дает оценку $l \sim \lambda_\omega$, где λ_ω – длина волны излучения в вакууме на частоте накачки). В то же время источники магнитоиндуцированной когерентной (зеркальной) компоненты ВГ сосредоточены у передней границы пленки в слое толщиной порядка L , т.е. в области, где $\langle \gamma_q^{(\sigma)} \rangle \neq 0$ ($\sigma = o, e$). Введем величину $\overline{\gamma}_q^{(\sigma)}$, получаемую пространственным усреднением $\langle \gamma_q^{(\sigma)} \rangle$ по толщине этого слоя: $\overline{\gamma}_q^{(\sigma)} \equiv L^{-1} \int_0^L \langle \gamma_q^{(\sigma)} \rangle dz$. Переходя к наблюдаемым величинам, удобно ввести вектор $\mathbf{f}^{(\mu, \nu)}(\Gamma)$ при $\Gamma = \gamma^{(o)}, \gamma_q^{(o)}, \gamma_q^{(e)}$, который определяет вклад тензора квадратичной гиперполяризуемости Γ в напряженность электрического поля в волне, излучаемой на частоте ВГ в зеркальном направлении при заданных поляризациях излучения накачки и ВГ (используем приближение Фраунгофера):

$$\mathbf{f}^{(\mu, \nu)}(\Gamma) \equiv \mathbf{e}_{2\omega}^\nu \mathbf{e}_{2\omega}^\mu \cdot (I - \mathbf{ss}) \cdot \Gamma : \mathbf{e}_\omega^\mu \mathbf{e}_\omega^\nu,$$

где $\mu, \nu = p, s$, индексы p и s обозначают p - и s -поляризацию, I – единичный тензор, \mathbf{s} – единичный вектор в зеркальном направлении, \mathbf{e}_ω^μ и $\mathbf{e}_{2\omega}^\nu$ – единичные векторы, задающие направления векторов электрического поля в линейно поляризованных волнах накачки и ВГ соответственно.

В приведенных ниже оценках используются результаты измерений для p -поляризованных волн накачки и ВГ. Значение магнитного контраста $\rho_{\text{dif}}(\theta_{\text{spec}})$ диффузной компоненты ВГ в зеркальном направлении определяется относительной величиной флуктуаций компонент тензоров $\gamma^{(o)}$ и γ :

$$\frac{\text{Re}\langle [\mathbf{f}^{(p,p)}(\gamma^{(o)})]^* \cdot \mathbf{f}^{(p,p)}(\gamma) \rangle}{\langle |\mathbf{f}^{(p,p)}(\gamma)|^2 \rangle} \sim \rho_{\text{dif}}(\theta_{\text{spec}}) \approx 0.13. \quad (2)$$

Магнитный контраст $\rho_{\text{spec}} \equiv \rho(\theta_{\text{spec}}) - \rho_{\text{dif}}(\theta_{\text{spec}})$ зеркальной компоненты ВГ определяется относительной величиной компонент усредненных тензоров $\overline{\gamma}_q^{(e)}$ и $\overline{\gamma}_q^{(o)}$:

$$\frac{|\mathbf{f}^{(p,p)}(\overline{\gamma}_q^{(e)})|}{|\mathbf{f}^{(p,p)}(\overline{\gamma}_q^{(o)})|} \sim \rho_{\text{spec}} \approx 0.06. \quad (3)$$

Следующая оценка связывает относительную величину компонент $\overline{\gamma}_q^{(o)}$ и дисперсии компонент γ с отношением интенсивности зеркальной компоненты ВГ $I_{2\omega}^{\text{spec}} \equiv I_{2\omega}(\theta_{\text{spec}}) - I_{2\omega}^{\text{dif}}(\theta_{\text{spec}})$ к интенсивности диффузной компоненты $I_{2\omega}^{\text{dif}}(\theta_{\text{spec}})$:

$$\frac{|\mathbf{f}^{(p,p)}(\overline{\gamma}_q^{(o)})|}{\sqrt{\langle |\mathbf{f}^{(p,p)}(\gamma)|^2 \rangle}} \sim \sqrt{\frac{\Omega \lambda_\omega^2 I_{2\omega}^{\text{spec}}}{8\pi l L I_{2\omega}^{\text{dif}}(\theta_{\text{spec}})}} \approx 0.07, \quad (4)$$

где Ω – телесный угол, соответствующий угловой апертуре приемника.

Чтобы объяснить отсутствие магнитного контраста у диффузной p -компоненты излучения ВГ при s -поляризованной накачке, уточним тензорную структуру квадратичных гиперполяризуемостей γ и γ_m . Для последней полагаем $\gamma_m = \gamma^{(o)}$ (при рассмотрении флуктуационной части квадратичного оптического отклика квадрупольным вкладом в статическую магнитную поляризуемость частицы можно пренебречь как малой добавкой). Предположим, что флуктуации формы частицы таковы, что для каждой реализации центросимметричность частицы нарушена только вдоль одного (случайного) направления. Будем задавать его с помощью единичного вектора \mathbf{n} . (Примером подобного “одноосного” нарушения симметрии является конус.) Ненулевой вклад в интенсивность диффузной компоненты излучения

ВГ в этом случае дают величины, не исчезающие при усреднении по случайным направлениям \mathbf{n} . Будем обозначать такое усреднение как $\langle \dots \rangle_{\mathbf{n}}$. Имеет место соотношение, аналогичное (2):

$$\rho_{\text{dif}}^{(\mu, \nu)} \propto F^{(\mu, \nu)} \equiv \text{Re} \langle [\mathbf{f}^{(\mu, \nu)}(\gamma_m)]^* \cdot \mathbf{f}^{(\mu, \nu)}(\gamma) \rangle_{\mathbf{n}},$$

где $\mu, \nu = p, s$. Можно показать, что $F^{(s, p)} = 0$, тогда как $F^{(p, p)} \neq 0$. Соответствие этого результата экспериментальным данным позволяет предположить, что в исследуемых пленках наибольший статистический вес имеют флуктуации формы рассмотренного типа.

Таким образом, появление в постоянном магнитном поле когерентной составляющей у излучения, генерируемого на частоте второй гармоники неупорядоченным массивом магнитных наночастиц, можно в согласии с экспериментом рассматривать как эффект, обусловленный статистическими корреляциями в пространственных флуктуациях нелинейно-оптического и магнитостатического отклика системы.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ # 10-02-01136-а, 11-02-01289-а и программы Президента РФ по поддержке ведущих научных школ НШ-4895.2010.2.

1. K. Clays and A. Persoons, Phys. Rev. Lett. **66**, 2980 (1991).
2. P. K. Schmidt and G. W. Rayfield, Appl. Opt. **33**, 4286 (1994).
3. T. V. Murzina, A. A. Nikulin, O. A. Aktsipetrov et al., Appl. Phys. Lett. **79**, 1309 (2001).
4. P. Gangopadhyay, S. Gallet, E. Franz et al., IEEE Trans. Magnetics **41**, 4194 (2005).
5. N. Venkatram, R. Sai Santosh Kumar, D. Narayana Rao et al., J. Nanosci. Nanotechnol. **6**, 1990 (2006).
6. J. Reif, C. Rau, and E. Matthias, Phys. Rev. Lett. **71**, 1931 (1993).
7. O. A. Aktsipetrov, I. M. Baranova, E. M. Dubinina et al., Phys. Lett. A **117**, 239 (1986).
8. Ru-Pin Pan, H. D. Wei, and Y. R. Shen, Phys. Rev. B **39**, 1229 (1989).