

ОБНАРУЖЕНИЕ ФОТОМОДИФИКАЦИИ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА, СЕЛЕКТИВНОЙ ПО ДЛИНЕ ВОЛНЫ И ПОЛЯРИЗАЦИИ

С.В.Карпов¹⁾, А.К.Попов¹⁾, С.Г.Раутиан,
В.П.Сафонов, В.В.Слабко¹⁾, В.М.Шалаев¹⁾,
М.И.Штокман

Обнаружено, что при облучении фрактальных кластеров серебра лазерным импульсом в спектре поглощения кластеров "выжигается" долгоживущий провал. Провал возникает в спектре поглощения только той же линейной поляризации, что у лазерного импульса. Наблюдаемое явление связано с фотомодификацией кластеров при локальном поглощении ими излучения заданной частоты и поляризации.

Исследование взаимодействия фрактальных кластеров (фракталов) с излучением становится все более актуальной задачей, поскольку в последнее время выявляется уникальность их оптических свойств¹⁻³, в особенности — нелинейных^{2,3}. Фракталы — агрегаты с асимптотически нулевой средней плотностью, состоящие из частиц (мономеров), соединенных связями. В частности, типичными фракталами с хаусдорфовой размерностью $D \approx 1,7$ являются частицы в агрегированных гидрозолях благородных металлов⁴. В³ обнаружено гигантское (в 10^6 раз) усиление вырожденного четырехфотонного рассеяния при агрегации частиц серебра в кластеры. Авторы⁵ наблюдали увеличение в 10^3 раз интенсивности излучения на частоте второй гармоники при образовании кластеров серебра. Результаты^{3,5} придают особый интерес исследованию этой среды.

В данной работе обнаружена селективная по частоте и поляризации света нелинейная лазерная фотомодификация кластеров серебра.

Исследованы три кластерные среды: 1) агрегированные гидрозоли серебра, полученные при растворении препарата колларгол с последующим добавлением NaOH ³; 2) кластеры Ag в желатине; 3) кластеры Ag в желатиновом слое фотоэмульсии, приготовленные по методу⁶. Согласно электронным микрографиям гидрозоль состоит из кластеров размерами $0,1 - 1$ мкм, образованных из мономеров радиусом $R \approx 10$ нм (типичный кластер см. на врезке рис. 1). Из сопоставления числа мономеров и размеров кластеров на микрографиях найдена оценка фрактальной размерности $D \approx 1,7$. Спектр поглощения неагрегированных мономеров Ag имеет вид контрастного пика при $\lambda \approx 400$ нм. Для кластеров характерно появление широкой полосы поглощения в видимой и ближней ИК областях. Спектры записывались на спектрофотометре СФ-20 или СФ-26, длина кюветы 10 мм.

Кластеры облучались лазерами на АИГ: $\text{Nd, YAlO}_3 : \text{Nd}$, импульсами вторых гармоник ($\lambda = 532$ и 540 нм) и ВКР в ацетоне ($\lambda = 641$ нм). Использовались гигантские ($t \approx 10$ нс), сверхкороткие ($t = 30$ пс) импульсы и квазинепрерывная генерация ($t = 0,1$ мс).

Обнаружено, что при облучении кластеров импульсами, взаимодействующими с их длинноволновой полосой поглощения, в спектре поглощения возникают провалы вблизи лазерных длин волн (рис. 1 — 3). Ширина и форма провала зависят от способа приготовления кластеров, вида буферной среды и промежутка времени между облучением и записью спектра. В спектре экстинкции облученных гидрозолей на рис. 1 наблюдается также увеличение поглощения с коротко- и длинноволновой сторон от провала. Ширина провала (3500 см^{-1}) близка к ширине линии поглощения мономеров в неагрегированном гидрозоле (5000 см^{-1}),³ и составляет малую долю от полосы поглощения кластеров (20000 см^{-1}). Самые узкие провалы (1800 см^{-1}) зарегистрированы в спектре кластеров в голографической фотоэмульсии ПЭ-1 — см. рис. 2, кривая 1. С течением времени после облучения (порядка часа) про-

¹⁾ Институт физики им Л.В.Киренского.

вал, однако, смещается в длинноволновую сторону и уширяется, поглощение в коротковолновой стороне при этом растет (кривая 2). Подобные процессы релаксации имеют место и в гидрозолях. Измерено, что в жидкости они происходят за время порядка 1 мин. Поэтому минимум провала на рис. 1 б сдвинут в длинноволновую сторону относительно $\lambda = 532$.

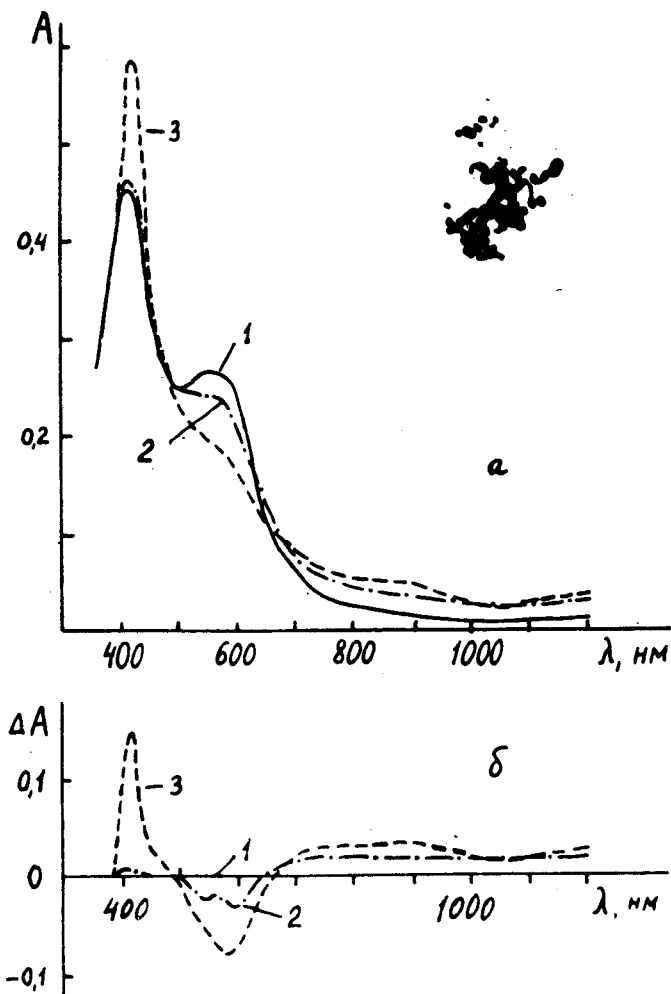


Рис. 1. Спектры экстинкции (а) и дифференциальные спектры (б) облученных (кривые 2, 3) и необлученных (1) гидрозолей серебра. 2 — через 30 мин после облучения $\lambda = 532$ нм дозой $0,3 \text{ Дж/см}^2$, $W = 60 \text{ мДж/см}^2$, 3 — через 15 часов после дополнительного облучения $\lambda = 532$ нм дозой $0,4 \text{ Дж/см}^2$, $W = 60 \text{ мДж/см}^2$ и $\lambda = 1064$ нм дозой 5 Дж/см^2 , $W = 0,3 \text{ Дж/см}^2$. На врезке — электронно-микроскопическая фотография кластера серебра

Стабильные (по крайней мере в течение месяца) провалы в спектре поглощения наблюдались в случае кластеров, зафиксированных в желатине — рис. 3. Резкое замедление релаксации можно связать с меньшей чем в жидкости подвижностью частиц и с меньшей (в 10^3 раз), чем в фотоэмульсии, концентрацией серебра. Глубина и ширина провала растут при увеличении числа облучающих импульсов и энергии импульса.

Важно отметить, что провал возникает только в спектре поглощения той же линейной поляризации, что и у лазерного импульса. В спектре поглощения ортогональной поляризации провала нет.

Выжигание провала — эффект пороговый (или сильно нелинейный) по энергии импульса. В гидрозоле (рис. 1) при $t = 10$ нс провал на $\lambda = 532$ нм наблюдается при плотности энергии

$W \geq 10$ мДж/см². В пикосекундном режиме пороговая энергия в несколько раз меньше, чем в наносекундном, а при $t = 0,1$ мс и $W = 0,1$ Дж/см² выжигание провалов не зарегистрировано.

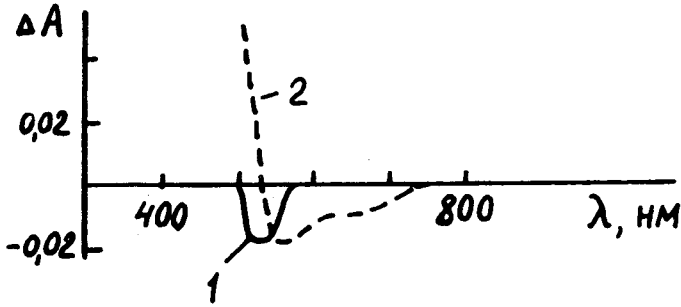


Рис. 2. Дифференциальные спектры экстинкции фотоэмульсии, облученной одним импульсом ($\lambda = 532$ нм, $t = 10$ нс, $W = 20$ мДж/см²), и необлученной, 1 – через 5 минут после облучения, 2 – через 3 часа

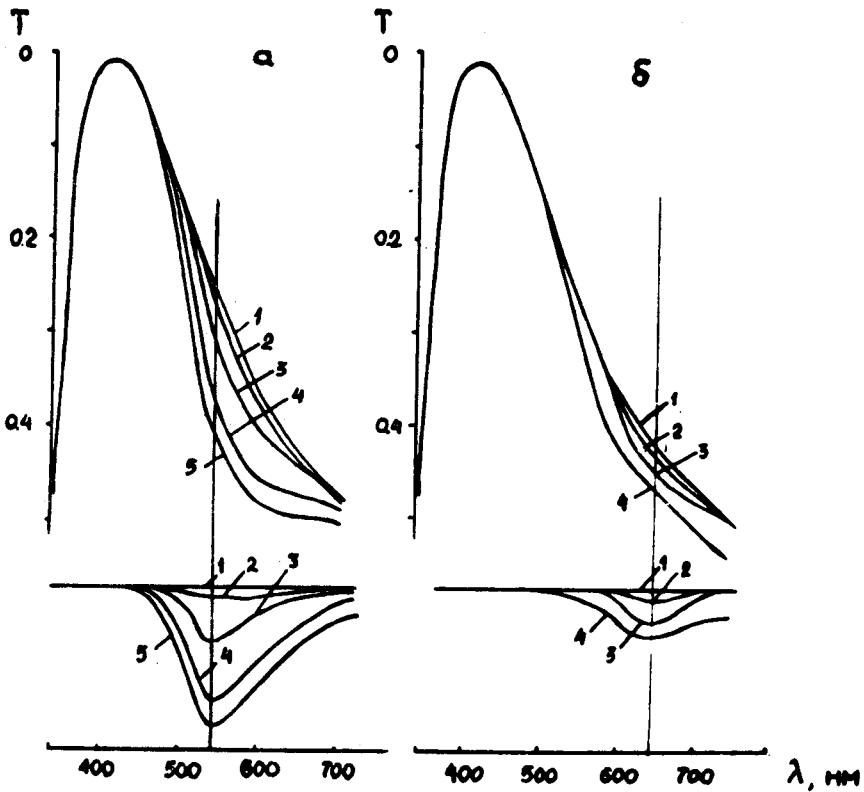


Рис. 3. Спектр пропускания (зверху) и дифференциальный спектр (внизу) облученных и необлученных (кривые 1) кластеров серебра в желатине при воздействии пикосекундного излучения: а) $\lambda = 540$ нм, кривые 2, 3, 4, 5 соответствуют 1, 20, 80 и 230 импульсам $W = 1,5$ мДж/см²; б) $\lambda = 641$ нм, кривые 2 и 3 соответствуют 20 и 120 импульсам $W = 2$ мДж/см² и кривая 4 – $W = 8$ мДж/см²

Наблюдаемые изменения в спектре мы связываем с частотно-селективной фотомодификацией фрактальных кластеров серебра. Дело в том, что различные локальные конфигурации сблизившихся мономеров во фрактале поглощают излучение на разных длинах волн. За длинноволновую полосу поглощения кластера ответственны локальные анизотропные

флуктуации плотности, длинная ось которых параллельна направлению электрического вектора световой волны. Именно такие локальные конфигурации будут выжигаться излучением.

Согласно оценкам, каждый "резонансный" мономер кластера при $W = 1,5$ мДж/см² и концентрации мономеров 10^{12} см⁻³ поглощает за один импульс примерно $3 \cdot 10^5$ фотонов, что соответствует энергии, необходимой для испарения частицы серебра с $R = 10$ нм. Размер области локализации энергии $d \sim \sqrt{t}$ при $t = 30$ пс соответствует одному мономеру, а при $t = 10$ нс охватывает уже несколько мономеров. Этим объясняется большее значение пороговой энергии и частичная потеря частотной и поляризационной селективности при увеличении длительности импульса, наблюдаемые на опыте.

Экспериментально исследована временная кинетика вырожденного четырехволнового взаимодействия с кластерами Ag. Использовались пикосекундные импульсы, считывающий импульс подавался с задержкой. Установлено, что наряду с безынерционным откликом, обусловленным электронной нелинейностью, при энергии импульса, выше пороговой, есть и рассеяние на решетке, возникающей из-за фотомодификации кластеров. Измеренное время развития фотомодификации составляет 100 пс.

Таким образом, экспериментально установлен неоднородный характер уширения линии поглощения фракталов; ширина выжигаемого провала близка к ширине линии поглощения мономеров. Поляризационный эффект однозначно указывает на анизотропность уширения спектра кластеров и, следовательно, на локальный характер модификации. Данные особенности качественно согласуются с теорией¹. Неравновесные структуры в спектре, а значит и в строении кластеров, релаксируют на временах от минут (в жидкости) до месяцев (в гелях).

Отметим, что частотно-селективная фотомодификация кластеров интересна с точки зрения уплотнения оптической записи информации. Существенно, что фотомодификация кластеров реализуется при комнатной температуре и ей свойственна поляризационная селективность, хотя ширины провалов значительно больше, чем в⁶.

Литература

1. Шалаев В.М., Штокман М.И. ЖЭТФ, 1987, 92, 509.
2. Бутенко А.В., Шалаев В.М., Штокман М.И. ЖЭТФ, 1988, 94, 109.
3. Раугиан С.Г., Сафонов В.П., Чубаков П.А., и др. Письма в ЖЭТФ, 1988, 47, 200; Препринт № 466Ф СО АН СССР, Красноярск, 1987.
4. Weitz D.A., Oliveria M. Phys. Rev. Lett., 1984, 52, 1433.
5. Акимов И.А., Баранов А.В., Дубков В.М. и др. Опт. и спектр., 1988, 63, 1276.
6. Аварма Р.А., Ребане К.К. УФН, 1988, 154, 433.

Институт автоматки и электрометрии
Сибирское отделение Академии наук СССР

Поступила в редакцию
28 сентября 1988 г.