

ГИГАНТСКАЯ НЕЛИНЕЙНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В АГРЕГИРОВАННОМ НАНОКОМПОЗИТЕ СЕРЕБРА

В.П.Драчев, С.В.Перминов, С.Г.Раутиан⁺, В.П.Сафонов⁺

Институт физики полупроводников Сибирского отделения РАН
630090 Новосибирск, Россия

⁺Институт автоматики и электрометрии Сибирского отделения РАН
630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 26 августа 1998 г.

Наблюдалась нелинейная оптическая активность коллоидного раствора серебра, обусловленная пространственной дисперсией. Экспериментально показано, что эффект значительно ($\sim 10^2$ раз) увеличивается при агрегации частиц серебра во фрактальные кластеры. Угол самовращения плоскости поляризации составил 2 мрад при интенсивности 2 МВт/см² для $\lambda = 0.532$ мкм с длительностью импульса 11 нс. Предложен и реализован метод, позволяющий разделить вклады локального и нелокального эффектов в поворот плоскости поляризации.

PACS: 78.90.+t

В последние годы интенсивно исследуются нелинейно-оптические эффекты, связанные со значительным усилением локального электрического поля световой волны в металлических наноконкомпозитах (см. обзоры [1, 2]). Примером таких эффектов может служить гигантское (в 10^6 раз) усиление коэффициента преобразования для четырехфотонного рассеяния при агрегации наночастиц серебра во фрактальные кластеры [3]. Усиление локального поля обусловлено формированием коллективных мод дипольного возбуждения в результате взаимодействия диполей, наведенных световым полем на высокополяризуемых наночастицах, составляющих неупорядоченную структуру. Коллективные дипольные моды могут быть локализованы на небольшой доле элементов структуры. Размер области локализации возбуждения зависит от морфологии структуры и длины волны возбуждающего света. В случае фрактальных коллоидных агрегатов серебра размер области локализации (резонансного домена) изменяется с длиной волны и составляет от ~ 100 нм в голубой области спектра до ~ 20 нм в ближней ИК области при размере одной частицы ~ 10 нм [4]. Таким образом, отношение размера частицы (или группы частиц, домена, эффективно взаимодействующего со светом) к длине волны существенно больше, чем для обычных молекулярных сред. Это обстоятельство благоприятствует проявлению эффектов пространственной дисперсии при нелинейно-оптических процессах в металлических наноконкомпозитах. Для нелокальных эффектов важную роль должно играть не только усиление величины локального поля, но и увеличение его градиента.

Ранее нелинейные поляризационные явления в изотропных средах изучались в работах [5–7]. Нелинейное вращение плоскости поляризации, обусловленное локальным и нелокальным взаимодействиями третьего порядка, наблюдалось в кубических кристаллах [6].

В настоящей работе экспериментально обнаружена нелинейная гиротропия фрактальных кластеров Ag, обусловленная нелокальностью взаимодействия, и её усиление при агрегации наночастиц серебра в коллоидном растворе. Показано, что для

излучения второй гармоники лазера YAG:Nd с длительностью импульса $\tau = 11$ нс константа нелинейного поворота имеет высокое значение: $1.3 \cdot 10^{-2}$ рад·см/МВт. Развит метод разделения локального и нелокального нелинейных эффектов.

Нелинейные эффекты пространственной дисперсии могут быть учтены в выражении для поляризации среды слагаемым с тензором $\hat{\Gamma}^{(3)}$:

$$P_i^{(3)} = \chi_{ijk}^{(3)} E_j E_k E_l + \Gamma_{ijklm}^{(3)} E_j E_k \nabla_m E_l. \quad (1)$$

В изотропной среде $\hat{\Gamma}^{(3)}$ имеет единственную ненулевую компоненту g_1 . Локальный нелинейный отклик изотропной среды задается двумя константами, χ_1, χ_2 , связанными с тензором кубической восприимчивости $\hat{\chi}^{(3)}$:

$$\chi_1 + \chi_2 = \chi_{iii}^{(3)}, \quad \chi_{ijij}^{(3)} = \chi_{ijji}^{(3)} = \chi_1/2, \quad \chi_2 = \chi_{ijjj}^{(3)}, \quad i, j = 1, 2; i \neq j. \quad (2)$$

Согласно [8], угол вращения эллипса поляризации $\alpha(z)$ (ось z направлена вдоль волнового вектора) описывается уравнением:

$$d\alpha/dz = \rho'_0 + \rho'_1 (|A_+|^2 + |A_-|^2) + \sigma'_2 (|A_+|^2 - |A_-|^2), \quad (3)$$

где A_+, A_- – амплитуды круговых компонент волны, $A_{\pm} = (A_x \pm iA_y)/\sqrt{2}$; $\rho_0 = \rho'_0 + i\rho''_0$ – константа линейной гирации, $\rho_1 = 2\pi g_1 \omega^2/c^2 = \rho'_1 + i\rho''_1$, $\sigma_{1,2} = 2\pi\omega^2 \chi_{1,2}/kc^2 = \sigma'_{1,2} + i\sigma''_{1,2}$, $k = (\omega/c)(\text{Re } \epsilon_0)^{1/2}$. Первое слагаемое отвечает линейной гиротропии. Сразу отметим, что в наших экспериментах этот эффект не обнаружен, то есть его вклад не превышает 0.6 мрад/см.

В негиротропной среде ($\rho'_0 = 0$) нелинейное вращение плоскости поляризации линейно поляризованной волны ($|A_+|^2 = |A_-|^2$) вызвано только нелокальностью нелинейного отклика. В (3) этому эффекту отвечает слагаемое, содержащее коэффициент ρ'_1 . В случае эллиптической поляризации имеет место дополнительное вращение плоскости поляризации (член с σ'_2) [9]. Поскольку в условиях эксперимента поляризация излучения всегда "слабоэллиптическая", необходимо учитывать оба слагаемых. Наша цель состояла в исследовании нелокального вращения плоскости поляризации, и в такой постановке член с σ'_2 служит аппаратным маскирующим фактором. Поэтому было целесообразно иметь возможность отделять вклады указанных эффектов. В наших экспериментах был предложен и реализован метод, суть которого в следующем. Заметим, что $|A_+|^2 - |A_-|^2 = 2|A_x||A_y| \sin(\phi_x - \phi_y)$, где $|A_{x,y}|$ и $\phi_{x,y}$ – амплитуды и фазы линейно поляризованных компонент поля. Варьируя разность фаз $\phi_x - \phi_y$, можно изменять вклад третьего слагаемого, в то время как вклад нелокального отклика будет оставаться постоянным.

Схема поляризационных измерений представлена на рис.1. Использовались импульсы второй гармоники лазера YAG:Nd. Форма импульса и поперечное распределение в пучке приведены на том же рисунке. Излучение последовательно проходило поляризатор 1 (призма Глана), фазовый элемент 3, кювету 4 толщиной $l = 3$ мм с исследуемым коллоидом, анализатор 5 (кальцитовый клин) и регистрировалось двумя кремниевыми фотодиодами 6, 7. Для измерения интенсивности часть излучения направлялась пластинкой 2 на фотодиод 8. Излучение, прошедшее поляризатор, имело слабую эллиптичность с отношением полуосей $|A_y|^2/|A_x|^2 \approx 5 \cdot 10^{-5}$ (ось x направлена вдоль оси поляризатора, а ось y – перпендикулярно ей и волновому вектору). Фазовый элемент представлял собой два одинаковых клина из кристаллического кварца, вырезанного так, что его оптическая ось направлена по оси y . Фазовый элемент здесь

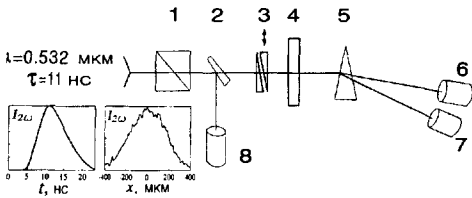


Рис.1. Схема экспериментальной установки

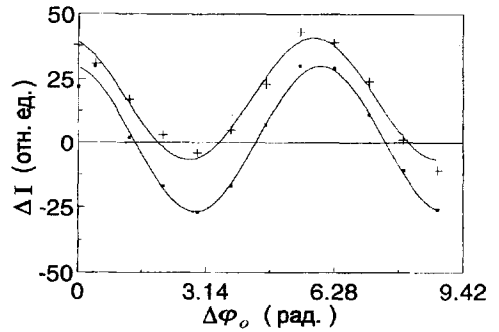


Рис.2. Фазовые зависимости $\Delta I(\Delta\phi_0)$ при разной интенсивности на входе в среду I_0 : \square - $I_0 = 0.3 \text{ МВт/см}^2$; $+$ - $I_0 = 2 \text{ МВт/см}^2$

играет роль фазовой пластинки переменной толщины. Компоненты комплексной амплитуды излучения, прошедшего фазовый элемент, приобретают дополнительный сдвиг фаз:

$$A_x(0) = |A_x(0)|e^{i\phi_x(0)}, A_y(0) = |A_y(0)|e^{i\phi_y(0)}, \Delta\phi_0 = \phi_x(0) - \phi_y(0). \quad (4)$$

Действие фазового элемента, таким образом, приводит к изменению азимута и соотношения полуосей эллипса поляризации излучения на входе в среду. Азимут эллипса $\alpha(0)$ относительно поляризатора с учетом малости $|A_y|/|A_x| \ll 1$ дается следующим выражением:

$$\alpha(0) = \frac{|A_y(0)|}{|A_x(0)|} \cos(\Delta\phi_0). \quad (5)$$

Излучение, прошедшее исследуемую среду, попадает на анализатор, ось которого ориентирована под углом 45° к поляризатору. Выделенные анализатором ортогонально поляризованные компоненты попадают на фотодиоды 6, 7. Регистрировалась разность сигналов с фотодиодов:

$$\Delta I = I_2 - I_1 \approx |A_x|^2 2\alpha, \quad (6)$$

где α - азимут эллипса поляризации на выходе среды; мы используем здесь факт $\alpha \ll 1$, а также малость эллиптичности.

В эксперименте измерялись зависимости $\Delta I(\Delta\phi_0)$ при различной интенсивности излучения на входе в среду. Представим $\Delta\phi(z) = \Delta\phi_0 + \Delta\phi_{NL}(z)$ и, учитывая малость $\Delta\phi_{NL}(z) \ll 1$, из (3) - (6), получим:

$$\Delta I(\Delta\phi_0) = a + b \cos(\Delta\phi_0 + c); \quad (7)$$

$$a = 2\rho'_1 |A_x(t)|^2 \int_0^l |A_x|^2 dz, \quad b = 2|A_x(t)|^2 \frac{|A_y(0)|}{|A_x(0)|}, \quad c = -2\sigma'_2 \frac{|A_x(0)|}{|A_y(0)|} \int_0^l |A_x||A_y| dz.$$

Таким образом, видно, что локальная (σ_2) и нелокальная (ρ_1) нелинейности поразному проявляются в $\Delta I(\Delta\phi_0)$ при изменении входной интенсивности: член с σ'_2 может привести к некоторому фазовому сдвигу, в то время как слагаемое с ρ'_1 обуславливает смещение кривой $\Delta I(\Delta\phi_0)$ как целого по оси ординат.

На рис.2 представлены графики зависимости $\Delta I(\Delta\phi_0)$, измеренные при двух значениях интенсивности излучения. Приведенные величины отвечают пиковой (по времени) интенсивности на оси пучка. Как видно, зависимости с хорошей точностью имеют синусоидальный вид, а повышение интенсивности приводит и к вертикальному смещению всей кривой как целого, и к изменению амплитуды, и к сдвигу фаз. Измеренное вертикальное смещение в данном случае соответствует углу нелинейного поворота плоскости поляризации $\alpha_g \approx (2 \pm 0.2)$ мрад, откуда $\rho'_1 = \alpha_g / I_{eff} l \approx 1.3 \cdot 10^{-2}$ рад·см/МВт. Здесь $I_{eff} = \left(\int_0^l I(z) dz \right) / l$ – среднее по импульсу и сечению пучка эффективное значение интенсивности в кювете с учетом полного (линейного и нелинейного) поглощения, которое в нашем случае $\approx 2.3 \text{ см}^{-1}$ и $\approx -0.5 \text{ см}^{-1}$, соответственно. По знаку вертикального смещения можно определить направление вращения. Знак плюс соответствует повороту против часовой стрелки, если смотреть навстречу лучу.

Эксперименты проводились с этанольным коллоидным раствором серебра, стабилизированным полимером PVP (поливинилпирролидон). Метод приготовления коллоида описан в [10]. Растворы содержат изолированные микрочастицы серебра (мономеры) диаметром около 10 нм. Образование агрегатов инициировалось добавлением в раствор небольшого количества щелочи NaOH ($5 \cdot 10^{-5}$ часть по весу). Степень агрегации контролировалась по уширению спектра поглощения, характерному для агрегированного коллоида по сравнению с неагрегированным. Данные электронной микроскопии [11] показывают, что образцы с длинноволновым крылом в спектре представляют собой агрегаты, состоящие из $N \geq 1000$ мономеров, а не имеющие крыла – не содержат больших агрегатов. Агрегаты имеют характерную степенную зависимость между числом мономеров N и радиусом R занимаемой ими области: $N \propto R^D$, где D – фрактальная размерность, в нашем случае $D \approx 1.7$. В эксперименте мы исследовали зависимость угла нелинейного поворота от входной интенсивности для двух коллоидов – сильноагрегированного и слабоагрегированного. Полученные результаты изображены на рис.3. Там же на левой вставке показаны спектры линейного поглощения исследуемых образцов. Видно, что эффект нелинейной оптической активности сильно зависит от степени агрегации. Так, если привести данные измерений к одинаковой концентрации серебра, то величина $\alpha_g / I_{eff} \propto \text{Re} \Gamma^{(3)}$ для сильноагрегированного коллоида примерно в 80 раз больше. Обращает на себя внимание уменьшение нелинейной константы при интенсивности $I_0 > 2 \div 3 \text{ МВт/см}^2$, примерно соответствующей порогу фотомодификации агрегатов [12]. Ранее аналогичное проявление фотомодификации наблюдалось для нелинейной рефракции $\text{Re} \chi^{(3)}$, измеренной методом дисперсионной интерферометрии [13].

Компонента тензора $\Gamma^{(3)}$ может быть найдена из соотношения

$$\alpha_g = \frac{16\pi^4 l}{n_0 c \lambda^2} \cdot 10^{13} \text{Re} \Gamma^{(3)} I_{eff} \left[\text{МВт/см}^2 \right], \quad (8)$$

где все величины, кроме интенсивности, выражены в СГСЕ; n_0 – показатель преломления коллоида. Учитывая различие в концентрациях серебра в коллоидах и проводя усреднение по времени и по сечению пучка, что дает фактор $2\sqrt{2}$, получим для сильноагрегированного коллоида $\text{Re} \Gamma_s^{(3)} \approx 0.9 \cdot 10^{-16}$ СГСЕ, а для слабоагрегированного $\text{Re} \Gamma_w^{(3)} \approx 1.1 \cdot 10^{-18}$ СГСЕ. В обоих случаях среда левовращающая. Сопоставим измеренное значение $\Gamma_s^{(3)} / \Gamma_w^{(3)}$ с оценкой, основанной на представлении об усилении

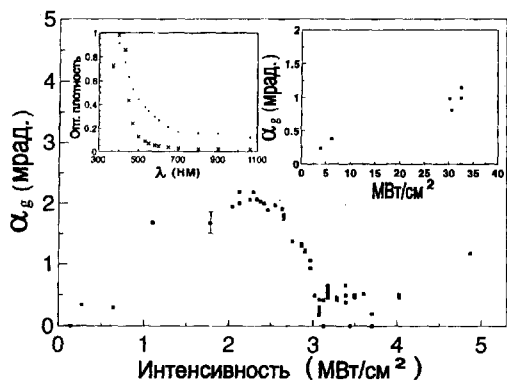


Рис.3. Зависимость угла нелинейного поворота плоскости поляризации от интенсивности на входе в среду для сильноагрегированного и слабоагрегированного (на правой вставке) коллоидов. Концентрация частиц серебра в слабоагрегированном коллоиде примерно в 2.4 раза больше, чем в сильноагрегированном. На левой вставке – спектры поглощения при слабой интенсивности излучения. \square – сильноагрегированный коллоид; $+$ – слабоагрегированный

локального поля при агрегации:

$$\Gamma_g^{(3)} = \Gamma_w^{(3)} F^2 N_r / N_m, \quad (9)$$

где $N_r / N_m \approx 0.3$ – доля резонансных мономеров в кластере, фактор усиления локального поля $F = (\epsilon')^2 / 3n_0^2 \epsilon''$, $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ – диэлектрическая проницаемость серебра. Для $\lambda = 0.532$ мкм при размере мономера ≈ 10 нм и $\epsilon' \approx -10$, $\epsilon'' \approx 1$ получаем $F \approx 18$, отсюда $\Gamma_g^{(3)} \approx 100\Gamma_w^{(3)}$, что хорошо согласуется с измеренным значением.

Таким образом, наблюдалась нелинейная гиротропия в коллоидном растворе серебра. Уверенное выделение нелинейной гиротропии стало возможным благодаря предложенному в работе методу. Константа нелинейной гиротропии существенно возрастает при увеличении степени агрегации серебра. Фотовыжигание резонансных доменов во фрактальных агрегатах приводит при $I(0) > 2$ МВт/см² к уменьшению константы поворота. Причина возникновения нелинейной гиротропии в нанокompозитах серебра, составленных из сферически-симметричных мономеров, равно как и ее знак, требуют дальнейших исследований.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты #96-02-19331 и #96-15-96642.

1. V.M.Shalaev, Phys. Rep. **272**, 61 (1996).
2. V.M.Shalaev, V.A.Markel, E.Y.Polyakov et al., J. Nonlinear Optical Physics and Materials **7**, 131 (1998).
3. С.Г.Раутиан, В.П.Сафонов, П.А.Чубаков и др., Письма в ЖЭТФ **47**, 200 (1988).
4. V.P.Safonov, V.M. Shalaev, V.A.Markel et al., Phys. Rev. Lett. **80**, 1102 (1998).
5. С.А.Ахманов, В.И.Жариков, Письма в ЖЭТФ **6**, 644 (1967).
6. С.А.Ахманов, Н.И.Желудев, Р.С.Задоян, ЖЭТФ **91**, 984 (1986).
7. S.V.Popov, Yu.P.Svirko, and N.I.Zheludev, JOSA **B13**, 2729 (1996).
8. S.A.Akhmanov, G.A.Lyakhov, V.A.Makarov, and V.I.Zharikov, Optica Acta **29**, 1359 (1982).
9. P.Maker, R.Terhune, and C.Savage, Phys. Rev. Lett. **12**, 507 (1964).
10. H.Hirai and J.Macrom, Sci-Chem. **A13**, 633 (1979).
11. Yu.E.Danilova and V.P.Safonov, in: Fractal Reviews in the Natural and Applied Sciences, Ed. M.M.Novak, Chapman and Holl, London, 1995), p.101.
12. А.В.Карпов, А.К.Попов, С.Г.Раутиан и др., Письма в ЖЭТФ **48**, 528 (1988).
13. Ю.Э.Данилова, В.П.Драчев, С.В.Перминов, В.П. Сафонов, Известия РАН, сер. физич. **60**, 18 (1996).