

ГИГАНТСКОЕ ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА КЛАСТЕРАХ СЕРЕБРА

*С.Г.Раутиан, В.П.Сафонов, П.А.Чубаков,
В.М.Шалаев, М.И.Штокман*

На основе теоретических оценок предсказан гигантский характер собственных оптических нелинейностей металлических кластеров. Экспериментально обнаружено гигантское параметрическое рассеяние света на агрегатах в коллоидном растворе серебра.

В работах ^{1, 2} описаны уникальные оптические свойства фракталов (фрактальных кластеров), отличные от свойств как газов, так и конденсированных сред. Предсказаны ² гигантские нелинейные восприимчивости для примесных молекул, связанных с фракталом.

В данной работе на основании оценок предсказан гигантский характер собственных нелинейных восприимчивостей фракталов и сообщается об экспериментальном обнаружении гигантского параметрического рассеяния света (в геометрии ОВО) на кластерах в коллоидных растворах серебра.

Гигантский характер восприимчивостей обусловлен существованием вблизи частиц (мономеров), составляющих фрактал, больших локальных полей E_i , значительно превышающих среднее (макроскопическое) поле E . Оценим отношение $\Lambda_i = E_i/E$ для кластеров, в которых мономерами являются металлические сферы радиуса R_m , разделенные характерным расстоянием R_0 , $R_0, R_m \ll \lambda$ (λ — длина волны света).

Для произвольного i -го мономера $\Lambda_i \sim d_i/R_0^3 E \sim \chi_i/R_0^3$, где d_i — наведенный полем на мономере дипольный момент. Восприимчивость i -го мономера кластера χ_i имеет вид (1)

$$\chi_i = R_m^3 (R_m^3 \chi_0^{-1} - \Delta_i)^{-1}, \quad \chi_0 = R_m^3 (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2), \quad (1)$$

где $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ — диэлектрическая проницаемость металла, χ_0 — восприимчивость изолированного мономера, действительная величина Δ_i учитывает сдвиг вследствие дипольного взаимодействия. Для "резонансных" мономеров ($\Delta_i = \Delta_r = (\epsilon' + 2)/(\epsilon' - 1)$) Λ_i максимально

$$\Lambda_r \sim (1 - \Delta_r)^{-1} R_m^3 R_0^{-3} |(\epsilon - 1)/\epsilon''| \sim (\epsilon' - 1)^2 / \epsilon'' \quad (2)$$

Используя формулу Друде $\epsilon = \epsilon_0 - \omega_p^2 [\omega(\omega + i\gamma)]^{-1}$ и значения констант серебра $\epsilon_0 = 6$, $\omega_p = 1,4 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$, $\gamma = 10^{14} \div 10^{15} \text{ с}^{-1}$ (ширина γ сильно зависит от наличия примесей) при $\lambda \approx 500 \text{ нм}$ для фактора усиления локального поля находим $\Lambda_r \sim 10 \div 100$.

Оценим фактор усиления G для вырожденного четырехфотонного параметрического рассеяния (ВЧПР) света. Фактор G представляет собой отношение интенсивностей излучения, генерируемого в результате ВЧПР на мономере кластера и на изолированном мономере. Амплитуда генерируемого на мономере излучения пропорциональна, очевидно, третьей степени локального поля E_i . Кроме того, при ВЧПР генерируемая волна имеет ту же частоту, что и излучение накачки, и, следовательно, ее амплитуда $E_i^{(s)}$ также может усиливаться по сравнению с "затравочной" величиной $E^{(s)}$. В результате получаем оценку $G \sim |\langle (E_i/E)^3 \times (E_i^{(s)}/E^{(s)}) \rangle|^2$, где $\langle \dots \rangle$ означает усреднение по ансамблю фракталов (т. е. по различным реализациям кластера).

Указанное выше среднее оценивается как его значение для резонансного мономера, умноженного на долю таких мономеров Λ_r^{-1} , что дает

$$G \sim |\Lambda_r^4 \Lambda_r^{-1}|^2 \sim [(\epsilon')^2 / \epsilon'']^6 \sim 10^6 \div 10^{12}. \quad (3)$$

Численная оценка приведена для $\lambda \approx 500 \text{ нм}$ при $\gamma = 10^{15} \div 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

Величина G быстро увеличивается с длиной волны (как λ^6) благодаря росту ϵ' (ср. с формулой Друде). Для массивного металла увеличение ϵ' с λ приводит к повышению его коэффициента отражения, для мономера — увеличению добротности резонанса (2). Это позволяет назвать предсказываемое (3) увеличение G эффектом блеска.

Теория собственных восприимчивостей фракталов, развитая на основе ^{1, 2}, показывает, что величина G содержит большой фактор (3), помноженный на плавную функцию частоты, сильно зависящую от фрактальной размерности D . Для $D = 1,7$, что свойственно кластерам в коллоидных растворах (ср. с ⁴), указанная плавная функция в полосе поглощения кластера порядка единицы и (3) дает правильную оценку G . Для фрактала близкого тривиальному ($D \rightarrow 3$) спектры индивидуальных мономеров размываются и большое усиление исчезает. Исходя из приведенных оценок, можно ожидать большого усиления ВЧПР для кластеров, которые изучались в представленных ниже экспериментах.

Исследовалась эффективность ВЧПР в серебряном коллоиде в зависимости от степени агрегации гидрозоля. Контроль за степенью агрегации осуществлялся по спектрам экстинкции

гидрозоля (см. рис. 1). Гидрозолю с низкой степенью агрегации, состоящему преимущественно из сферических мономеров диаметром $a \sim 10$ нм, отвечает спектр поглощения с контрастным пиком (при $\lambda \approx 400$ нм для серебра) ⁵. При агрегации гидрозоля в спектре появляется длинноволновое крыло.

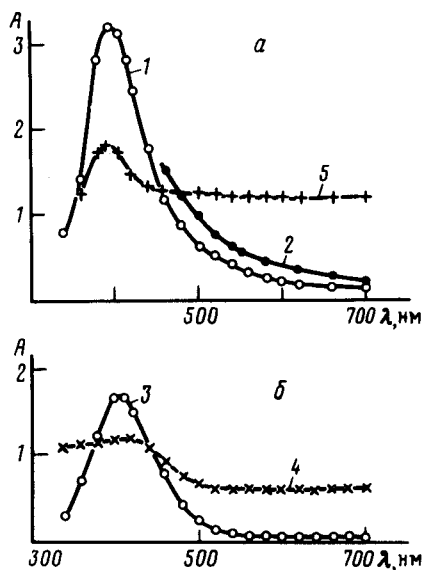


Рис. 1. Спектры экстинкции гидрозолей. Боргидридный метод (а); 1 – через 30 мин после приготовления, 2 – через двое суток, 5 – в присутствии 3 мкМ роданина 6 Ж и 0,5 М этанола; колларгол (б); 3 – стабилизированные мономеры, 4 – с добавкой NaOH

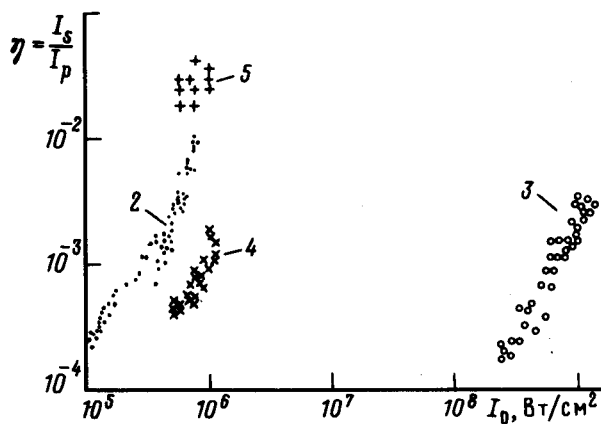


Рис. 2. Зависимость коэффициента преобразования при ВЧПР от интенсивности опорных волн для гидрозолей с разной степенью агрегации. Обозначения групп точек 2, 3, 4, 5 те же, что и на рис. 1

Гидрозоля готовился двумя методами. Первый, боргидридный метод, соответствовал процедуре, описанной в ⁶. Спектр экстинкции свежеприготовленного гидрозоля дается кривой 1 на рис. 1. Через несколько дней гидрозоля коагулировал (кривая 2). В некоторых опытах для ускорения агрегации использовались добавки полярных растворителей и примесей (кривая 5). Во втором способе мономеры получались при растворении смеси серебра с протеинами (8,5 мг препарата колларгол на 85 мл бидистиллированной воды), затем нагретый до 90° раствор размешивался в течение 30 мин. Указанные протеины стабилизировали гидрозоля, его экстинкция (кривая 3 на рис. 1) не изменялась в течение месяца. Агрегация его вызывалась добавлением к 6 мл гидрозоля 0,6 мл 10% раствора NaOH (кривая 4). Процесс коагуляции продолжался одну-две недели.

Использовалось излучение $\lambda = 532$ нм, мощность импульса $P_0 \lesssim 40$ кВт, длительность 15 нс. Пробный пучок направлялся в кювету с гидрозолею толщиной 1 или 3 мм под углом $7 \cdot 10^{-2}$ рад к встречным опорным волнам. При фокусировке световых пучков интенсивности опорных волн достигали $I_0 \approx 1$ ГВт/см², в случае нефокусированных пучков $I_0 \approx 1$ МВт/см². Интенсивность пробной волны $I_p \approx 0,1 \cdot I_0$.

На рис. 2 представлены результаты измерения коэффициента преобразования $\eta = I_s/I_p$, где I_s — интенсивность сигнальной волны, в зависимости от I_0 для исходных растворов (мономеров) и агрегированных гидрозолей. Как видно, одинаковые по порядку величины значения η достигаются в случае агрегированных гидрозолей при интенсивностях опорных волн в 10^3 раз меньших, чем в коллоиде, состоящем из мономеров. Отсюда следует, что при агрегации в гидрозоле $G \sim 10^5 \div 10^6$ (учтено, что при ВЧПР $I_s \propto I_0^3$). Найденная из рис. 2 и других экспериментов зависимость $I_s(I_0)$ близка к кубичной: $I_s \propto I_0^q$, где $q = 2,3 \div 3,5$ (в различных условиях). При помещении фазового объекта в пробный пучок волновой фронт в сигнальном пучке восстанавливался.

Кинетика нарастания ВЧПР со временем была следующей. При $I_0 = 1$ МВт/см² для свежего ($t \lesssim 30$ мин) гидрозоля, приготовленного боргидридным методом, $\eta < 2 \cdot 10^{-5}$, через 1 час измерено $\eta \approx 4 \cdot 10^{-5}$, через двое суток — $\eta \approx 10^{-2}$. В наиболее агрегированном гидрозоле (см. рис. 1, 2, группы точек 5) достигалось значение $\eta = 0,04$.

Сравним измеренное для ОВФ значение G с оценками. Если принять за γ ширину полосы поглощения мономеров (10^{15} с⁻¹, сравним с рис. 1), то согласно (3) $G \approx 10^6$, что согласуется с экспериментом.

Полученные результаты, несомненно, показывают перспективность металлических кластеров как нелинейно-оптической среды. Достигнуто $G \sim 10^6$, в принципе может быть получено $G \gg 10^6$. От других нелинейно-оптических сред (в частности, жидких кристаллов или атомарных паров) данная нелинейность отличается малой инерционностью (время релаксации $\tau \sim \gamma^{-1}$) и широкополосностью.

Авторы благодарны А.К.Попову, Л.З.Бенимецкой, Н.Е.Богданчиковой, Ю.Э.Даниловой, Р.Г.Ефремову, И.Р.Набиеву, Е.Р.Савиновой за помощь в работе и полезные обсуждения.

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. Kreibitz U., Genzel L. Surface Science, 1985, 156, 677.
4. Weitz D.A., Oliveria M. Phys. Rev. Lett., 1984, 52, 1433.
5. Гигантское комбинационное рассеяние. М.: Мир, 1984.
6. Creighton J.A., Blatchford C.G., Albrecht M.G. J. Chem. Soc. Faraday II, 1979, 75, 790.

Институт автоматизации и электрометрии
Сибирское отделение Академии наук СССР

Институт физики им. Л.В.Киренского
Сибирское отделение Академии наук СССР

Поступила в редакцию
31 декабря 1987 г.