

ГИГАНТСКАЯ НЕЛИНЕЙНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ТОНКИХ ПЛЕНОК С КОМПЛЕКСАМИ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ J-АГРЕГАТ--МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ КЛАСТЕР

Ф.А.Журавлев*, Н.А.Орлова*, А.И.Плеханов**, С.Г.Раутиан**,
В.П.Сафонов**, В.В.Шелковников*

*Новосибирский институт органической химии СО РАН,
630090, Новосибирск, Россия

**Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
630090, Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 30 июля 1992 г.

Обнаружено значительное увеличение нелинейной восприимчивости пленок, содержащих J-агрегаты красителя, при внедрении в них кластеров благородных металлов. Измерены величина и дисперсия нелинейной кубической восприимчивости композиционной среды вблизи экситонного перехода J-агрегатов.

Один из перспективных путей повышения оптических нелинейностей вещества состоит в формировании в среде агрегатов из микрочастиц или молекул. Примерами могут служить увеличение в 10^6 раз эффективности четырехфотонного параметрического рассеяния (ЧПР) при агрегации гидрозолей Ag в кластеры ¹, повышение на несколько порядков кубической восприимчивости при образовании J-агрегатов в растворах органических красителей ². В ³ предсказано значительное повышение нелинейной восприимчивости молекул, адсорбированных на металлических фрактальных кластерах, обусловленное увеличением локального электрического поля в кластерах. Для нелинейной оптики особый интерес представляет композиция частиц, имеющих высокую собственную нелинейность, с металлическими кластерами, обеспечивающими значительное усиление локального поля. В данной работе сообщается о наблюдении высокоэффективного ЧПР в пленках J-агрегатов псевдоизоцианина (ПИЦ) в твердой матрице поливинилпирролидона (ПВП) и о значительном увеличении нелинейной восприимчивости пленки при добавлении в нее кластеров золота или серебра.

ПИЦ перхлорат был синтезирован аналогично методике ⁴ и очищался перекристаллизацией из ацетонитрила. Полимерная композиция готовилась растворением ПИЦ в 20%-ом ацетонитрильном растворе ПВП до концентрации $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Образование J-агрегатов стимулировалось добавлением в раствор $K_2V_{10}H_{10}$ при концентрации соли $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Затем этот раствор наносился на покровные стекла методом центрифугирования. В часть образцов перед центрифугированием добавлялся коллоидный раствор золота (или серебра), полученный восстановлением золотохлористоводородной кислоты (или $AgNO_3$) борогидридом натрия.

Спектры поглощения пленок приведены на рис.1, где отчетливо видны пики, соответствующие экситонному поглощению J-агрегатов ПИЦ ($\lambda \approx 575$ нм) ⁵. Пленка 1 содержит J-агрегаты ПИЦ, а пленка 2 включает J-агрегаты ПИЦ и золотые кластеры. На рис.1 (кривая 3) приведен спектр поглощения контрольной пленки ПВП с микрочастицами Au без красителя. Кривая 3 имеет вид, характерный для образцов, которые содержат кластеры состоящие из золотых микрочастиц диаметром $\sim 5 \text{ \AA}$ ⁶.

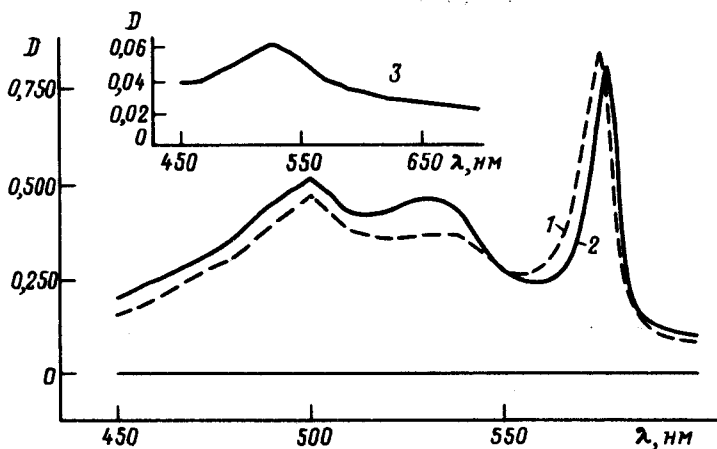


Рис.1. Спектры поглощения пленок J -агрегатов ПИЦ: J -агрегаты ПИЦ (1), $l = 1,5 \mu\text{мкм}$; J -агрегаты ПИЦ с золотом (2) $l = 4,0 \mu\text{мкм}$, $n_g = 10^{-2}$ моль/л, на вставке – золото в ПВП (3) $l = 4,0 \mu\text{мкм}$; $n_g = 10^{-2}$ моль/л

Измерения нелинейной восприимчивости $|\chi^{(3)}|$ производились с помощью метода нелинейной четырехфотонной спектроскопии при бигармонической накачке ⁷. В экспериментах использовались два лазера на красителе Родамин 6Ж с накачкой от одного азотного лазера. Частоты излучения лазеров перестраивались независимо, поляризации совпадали и были линейными. Типичная выходная мощность каждого из лазеров составляла 1–2 кВт при длительности импульса $2\tau \sim 5$ нс, ширины спектров излучений не превышали $\Delta\omega_L = 0,5 \text{ см}^{-1}$. Световые пучки пространственно фильтровались и сводились на пленку с J -агрегатами ПИЦ линзой ($F = 60 \text{ см}$) под углом $\sim 1^\circ$. Площадь пятна по уровню e^{-2} была $S \sim 10^{-4} \text{ см}^2$. Частота одного из лазеров (ω_1) настраивалась в центр линии поглощения J -агрегатов ПИЦ (ω_J), а частота второго (ω_2) перестраивалась. После прохождения пленки генерируемое излучение с частотой $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ выделялось диафрагмой и направлялось в спектрограф ДФС-452 с линейной дисперсией $\sim 50 \text{ см}^{-1}/\text{мм}$. На выходе из спектрографа сигнал выделялся щелью и регистрировался ФЭУ. Дисперсия нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}$ найдена из измерений энергетической эффективности η по формуле:

$$\eta = \frac{W_3}{W_2} \approx \frac{2^{12} \pi^5}{c^2 \lambda_3^2 n_1^2 n_2 n_3} \frac{10^{-D_3} \ln 2 W_1^2}{\sqrt{3} \cdot 2 \cdot 3^2 S^2 \tau^2 (2D_1 + D_2 - D_3)^2} |\chi^{(3)}|^2 I^2,$$

где W_i – энергия излучения на частоте ω_i ; n_i , D_i – показатель преломления и оптическая плотность пленки на частоте ω_i . Формы импульсов и профили пучков считаются гауссовыми, D_i близки к 1. Толщина пленок $l \sim 1 \div 4 \mu\text{мкм}$ измерялась на микроскопе МИИ-4. Показатель преломления n_i вычислялся на основе измерений коэффициентов отражения и пропускания пленок ⁸ в области частоты ω_J . Получено значение $n(\omega \approx \omega_J) \approx 1,8$.

На рис.2 представлены результаты измерений $|\chi^{(3)}|$ в зависимости от $\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2$, ($\omega_1 = \omega_J$). Нелинейная восприимчивость максимальна при $\Delta\omega = 0$. Для пленки с J -агрегатами ПИЦ (спектр 1, рис.1) найдено, что $|\chi_1^{(3)}(\Delta\omega = 0)| \approx 0,8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{эрг}$ (в ² измерено $|\chi^{(3)}(\Delta\omega \approx 1 \text{ см}^{-1})| \approx 10^{-7} \text{ см}^3/\text{эрг}$).

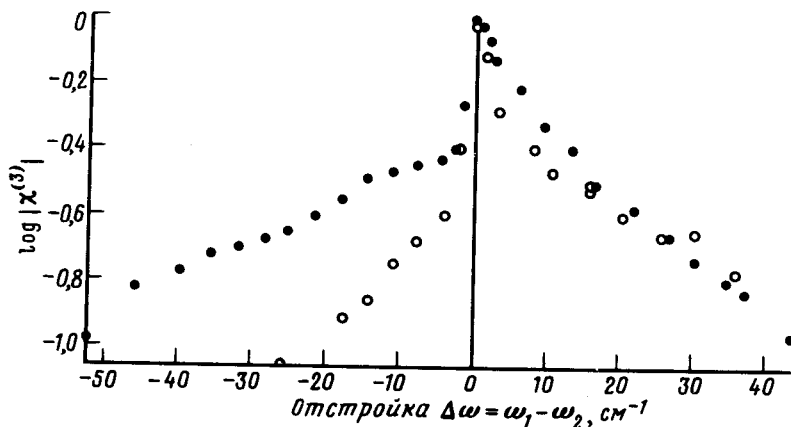


Рис.2. Дисперсия нормированных значений $|\chi^{(3)}|$, ● — J -агрегаты ПИЦ; ○ — J -агрегаты ПИЦ с золотом

Введение в пленку с J -агрегатами кластеров металла (Ag, Au) приводит к повышению эффективности нелинейного преобразования. Увеличение эффективности преобразования растет при повышении концентрации металла в образце. Так, если при концентрации золота $n_g = 10^{-3}$ моль/л получена восприимчивость $5 \cdot 10^{-7}$ см³/эрг, то при $n_g = 10^{-2}$ моль/л значение $|\chi_2^{(3)}(\Delta\omega = 0)|$ составляет $\sim 25 \cdot 10^{-7}$ см³/эрг, что в 30 раз больше, чем в аналогичном образце с J -агрегатами без металлических кластеров. Данное значение получено нами при ширинах линий лазеров $\Delta\omega_L = 0,5$ см⁻¹. Принимая во внимание резкий спад $|\chi^{(3)}(\Delta\omega)|$, можно ожидать более высоких значений восприимчивости при уменьшении $\Delta\omega_L$. Отметим, что измеренное значение $|\chi_2^{(3)}(\Delta\omega = 0)|$ для пленки с кластерами золота (без красителя) не превышает $5 \cdot 10^{-10}$ см³/эрг, причем спад $|\chi_3^{(3)}|$ с ростом $\Delta\omega$ более резкий, чем в образцах 1, 2. Эффективность преобразования в композитной пленке достигает $\eta = 2 \cdot 10^{-4}$ при $I_1 \sim 170$ кВт/см². При $I_{1,2} < 170$ кВт/см² наблюдается зависимость $I_3 \propto I_1^2 I_2$, для больших интенсивностей в области малых отстроек регистрируется более слабая зависимость.

Высокая эффективность ЧПР при отстройках $|\Delta\omega| < 50$ см⁻¹ свидетельствует о малой инерционности нелинейного отклика исследуемых образцов. Зависимость $|\chi_1^{(3)}(\Delta\omega)|$ при $\Delta\omega > 0$ на рис.2 близка к измеренной для раствора J -агрегатов ПИЦ², где на основе двухуровневой модели⁹ из данной зависимости получено время дефазировки экситонного перехода $T_2 \approx 0,17$ пс. Однако, как видно из рис.2 зависимость $\chi^{(3)}(\Delta\omega)$ асимметрична. Поэтому к использованию двухуровневой модели J -агрегатов для получения значения T_2 следует относиться с осторожностью. Теоретическое рассмотрение¹⁰ показывает, что наряду с однофотонным переходом в нелинейную восприимчивость существенный вклад могут вносить и двухфотонные переходы в J -агрегатах.

Обнаруженное повышение нелинейной восприимчивости J -агрегатов при добавлении в матрицу кластеров металла может быть связано с увеличением флуктуирующего локального электрического поля вблизи "резонансных" моно-

меров кластеров ^{1,3}. В рамках таких представлений усиленное поле действует лишь на небольшую долю *J*-агрегатов, близкую по порядку величины к объемной доле золота в образце $f \sim 10^{-5} - 10^{-4}$. Эта доля агрегатов и обуславливает повышение более чем в 30 раз измеренной в наших опытах восприимчивости, усредненной по объему. Действительно, из данных ¹ следует, что для металлических кластеров локальное поле может превосходить падающее в $\Lambda \sim 10$ раз. Сигнал ЧПР из области повышенного поля растет при этом нелинейно в $\Lambda^{2n} = 10^6$ раз ($n = 3$ для ЧПР).

Детальное исследование новых композитных нелинейных сред будет приведено в последующих работах. Однако можно утверждать, что полученные и исследованные в данной работе пленочные комплексы *J*-агрегатов с кластерами золота обладают значительной нелинейной восприимчивостью $\sim 2,5 \cdot 10^{-6}$ см³/эрг, субпикосекундным временем отклика, что привлекает к ним интерес как к физическим объектам и делает их перспективными для применений в оптических устройствах.

-
1. С.Г.Раутиан, В.П.Сафонов, П.А.Чубаков и др., Письма в ЖЭТФ **47**, 200 (1988).
 2. В.Л.Богданов, Е.Н.Викторова, С.В.Куля, А.С.Спиро, Письма в ЖЭТФ **53**, 100 (1991).
 3. А.В.Бутенко, В.М.Шалаев, М.И.Штокман, ЖЭТФ **94**, 109 (1988).
 4. J.Sondermann and Liebigs Ann. Chem. **749**, 183 (1971).
 5. S.De Boer and D.A.Wiersma. Chem. Phys. Lett. **165**, 45 (1990).
 6. Yu.E.Danilova, A.I.Plekhanov and V.P.Safonov, Physica A **61**, 185 (1992).
 7. T.Yajima and H.Souma, Phys. Rev. A **17**, 309 (1978).
 8. Физика тонких пленок. Под ред. Г.Хасса, Р.Э.Туна, М.: Мир, 1967, **2**. (Physics of thin films. Eds. G.Hass, R.E.Thun, 1964, New York and London: Academic Press. **2**).
 9. T.Yajima. Optics Commun. **14**, 378 (1975).
 10. F.S.Spano and S.Mukamel. J. Chem. Phys. **95**, 7526 (1991).