

07;12

Нелинейно-оптические параметры коллоидного серебра на различных этапах его агрегации

© Р.А. Ганеев,¹ А.И. Ряснянский,² Ш.Р. Камалов,¹ М.К. Кодиров,² Т. Усманов¹¹ Научно-производственное объединение „Академприбор“, 700143 Ташкент, Республика Узбекистан² Самаркандский государственный университет им. А. Навои, 703004 Самарканд, Республика Узбекистан
e-mail: ryasn2000@yahoo.com

(Поступило в Редакцию 12 сентября 2001 г.)

Методом Z-scan исследована динамика нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$ и нелинейного показателя преломления коллоидного серебра с ростом степени агрегации в поле пикосекундного и наносекундного излучения ($\lambda = 1064 \text{ nm}$). $\chi^{(3)}$ агрегированного серебра, обусловленная керровской нелинейностью и тепловой самофокусировкой, она составила $-1.5 \cdot 10^{-14} \text{ CGSE}$ и $-4.4 \cdot 10^{-11} \text{ CGSE}$. Представлены результаты исследования временной динамики прохождения лазерного излучения наносекундной длительности через коллоидный раствор.

Введение

Коллоидное серебро является одним из наиболее изученных объектов среди коллоидных растворов. Исследованию его оптических и нелинейно-оптических параметров посвящен ряд работ [1–7]. Интерес к этой коллоидной структуре связан с перспективностью ее использования в оптических ограничителях, оптоэлектронике и т.д. Агрегация микрочастиц подобных структур ведет к увеличению нелинейно-оптического отклика, в частности к существенному увеличению вырожденного четырехфотонного рассеяния [8]. Последнее обусловлено ростом амплитуды локальных полей во фрактальных кластерах с высокой поляризуемостью. Оптические характеристики агрегированного серебра определяются динамикой изменения его частоты плазменных колебаний, расположенной вблизи 415 nm, и его длинноволнового крыла с ростом степени агрегации [9]. Данный пример, введенный в работе [10], основан на ряде теоретических [11] и практических [6,7] исследований, связавших изменение картины спектрального поглощения коллоидного серебра вблизи плазменного резонанса со степенью агрегации. Уширение спектров поглощения агрегированных коллоидов обуславливается взаимодействием мультиполей, наведенных электромагнитным полем в металлических кластерах [12]. Степень агрегации характеризует пространственные параметры кластерных агрегатов, позволяя таким образом обойтись без привлечения электронно-микроскопических методов анализа размерных характеристик агрегатов.

Ниже приведены результаты исследования взаимосвязи между динамикой ряда нелинейно-оптических характеристик коллоидного серебра и его степенью агрегации, полученной на основе анализа спектральных характеристик раствора.

Экспериментальная установка

Исследованы нелинейно-оптические характеристики коллоидных растворов серебра на длине волны $\lambda = 1064 \text{ nm}$ с помощью стандартной Z-scan методики [13]. В экспериментах использовался Nd:YAG лазер, генерирующий пучок пикосекундных импульсов. Одиночный импульс ($t = 35 \text{ ps}$, $E = 1 \text{ mJ}$), выделенный из пучка, фокусировался (рис. 1) линзой 1 с фокусным расстоянием 25 см. Кварцевые кюветы 2 толщиной 5 mm с коллоидным серебром перемещались с помощью столика с микроперемещениями 8 вдоль оптической оси Z, проходя через область фокусировки. При этом максимальная интенсивность излучения ($4 \cdot 10^{11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) была ниже порога оптического пробоя исследованных коллоидных растворов. Энергия излучения отдельных лазерных импульсов измерялась калиброванным фотодиодом ФД-24К 4 и регистрировалась цифровым вольтметром В4-17 5. Для изменения энергии лазерного излучения использовались калиброванные нейтральные фильтры.

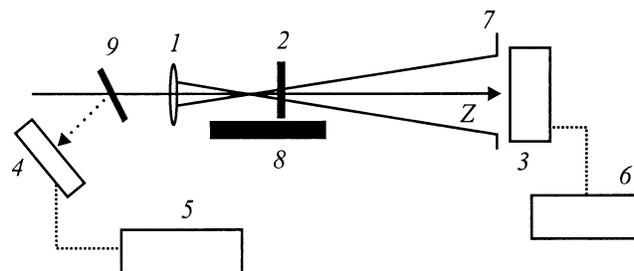


Рис. 1. Схема экспериментов: 1 — фокусирующая линза; 2 — кювета с коллоидным раствором; 3, 4 — фотодиоды; 5, 6 — цифровые вольтметры; 7 — диафрагма; 8 — столик с микроперемещениями; 9 — отклоняющая пластина.

В качестве источника наносекундных импульсов в экспериментах использовался Nd:YAG лазер с модуляцией добротности ($\lambda = 1064 \text{ nm}$, $E = 18 \text{ mJ}$, $t = 28 \text{ ns}$). Максимальная интенсивность излучения в зоне перетяжки была равна $8 \cdot 10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$.

На расстоянии 150 см от зоны фокусировки устанавливалась диафрагма $\varnothing 1 \text{ mm}$ (схема с ограничивающей диафрагмой), пропускавшая $\sim 3\%$ лазерного излучения. За диафрагмой помещался фотодиод 3 ФД-24К, сигнал с которого направлялся в цифровой вольтметр 6 В4-17. Для устранения влияния нестабильности выходных энергетических параметров лазеров на результаты измерения сигнала, регистрируемый фотодиодом 3, нормировался на величину сигнала, регистрируемого вторым фотодиодом 4. Схема с ограничивающей диафрагмой позволяла определять как знак, так и величину нелинейного показателя преломления (n_2) коллоидных растворов серебра, а также их нелинейные восприимчивости ($\chi^{(3)}$). Для определения величины коэффициента нелинейного поглощения (β) диафрагма убиралась и измерялась зависимость пропускания коллоидного раствора от положения кюветы относительно точки фокусировки излучения (схема с открытой диафрагмой). Для определения зависимости пропускания исследуемых образцов от интенсивности лазерного пучка детектор, измеряющий прошедшее через кювету излучение, имел достаточно большие размеры и располагался на таком расстоянии от кюветы, которое позволяло зарегистрировать все излучение, прошедшее через нее. Таким образом, уменьшение пропускания кюветы с раствором, измеренное в схеме с открытой диафрагмой, было обусловлено нелинейным поглощением в кювете.

Для приготовления стандартного раствора серебра 20 мг препарата колларгол растворяли в 200 мг бидистиллированной воды. Далее его нагревали до приобретения раствором желтого цвета. Агрегация коллоидного серебра производилась в естественных условиях (без подсветки ультрафиолетовым излучением, ускоряющим агрегацию).

Измерение временных характеристик наносекундного излучения, прошедшего через кювету с коллоидным серебром, осуществлялось с помощью коаксиального фотоэлемента ФК-39 и осциллографа С8-19, обеспечивавших разрешение не хуже 2 ns. Размерные параметры агрегированных частиц коллоидного серебра определялись на электронном микроскопе. Спектральные характеристики поглощения исследованных образцов на различных этапах агрегации определялись на спектрофотометре СФ-26.

Результаты экспериментов и обсуждение

Ниже представлены результаты Z-scan экспериментов, в частности, демонстрирующие самодефокусировку наносекундных импульсов, обусловленную тепловым переносом энергии от металлических частиц в окружаю-

щий растворитель (воду). Эта нелинейность имеет слишком „медленный“ характер, чтобы играть заметную роль в экспериментах с пикосекундными импульсами. Наши исследования показывают, что нелинейно-оптический отклик коллоидной структуры имеет „медленную“ компоненту, обусловленную тепловой нелинейностью окружающего диэлектрика, и „быструю“ компоненту, обусловленную керровской нелинейностью. Ниже мы анализируем механизмы возникновения самодефокусировки в коллоидных растворах серебра при воздействии на последние излучения различной длительности, а также определяем нелинейные восприимчивости этих процессов.

Предложенный ранее механизм тепловой самодефокусировки в близкой исследуемому материалу среде — коллоидном золоте [14] — был основан на анализе временных характеристик лазерного импульса ($\lambda = 527 \text{ nm}$) наносекундной длительности, прошедшего через кювету с раствором и ограничивающую диафрагму в условиях Z-scan эксперимента и расчетах теплопереноса от металлических кластеров в окружающий диэлектрик. В этих исследованиях была вычислена нелинейная восприимчивость ($\chi^{(3)} = 4.5 \cdot 10^{-11} \text{ CGSE}$) и сделан вывод об отсутствии заметного влияния керровского механизма самофокусировки в поле пикосекундных импульсов умеренной интенсивности ($I \sim 10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$), а также оценен верхний предел керровской нелинейности ($\chi^{(3)} \approx 2.9 \cdot 10^{-14} \text{ CGSE}$). Поскольку максимальная интенсивность пикосекундного излучения в тех экспериментах не превышала $1.4 \cdot 10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, авторы [14] не зарегистрировали зависимость $T(Z)$, характерную для среды с керровской самофокусировкой. В проведенных в последующем исследованиях с пикосекундными импульсами большей интенсивности мы подтвердили вывод о малой величине керровской нелинейности коллоидного золота ($\chi^{(3)} = 1.8 \cdot 10^{-14} \text{ CGSE}$). Ниже приводится аналогичный цикл исследований коллоидного серебра.

На рис. 2 показана серия измерений зависимости $T(Z)$ в поле пикосекундной накачки для различных степеней агрегации коллоидного серебра. К характерной особенности отнесем здесь смену знака n_2 (с положительного (кривая 1) на отрицательный (кривые 2–4)). В качестве переменного параметра служила степень агрегации вещества, определяемая из спектров поглощения по методике, предложенной в [9,10]. Для этого рассчитывалась разница интегрального поглощения в области длинноволнового крыла спектра между агрегированным и неагрегированным коллоидными растворами. Нормировка осуществлялась на максимально возможное значение степени агрегации, соответствующее степени агрегации золя перед его выпадением в осадок.

Для определения нелинейно-оптических характеристик коллоидного серебра мы использовали соотношение [13]

$$\Delta T_{p-v} = 0.404(1 - S)^{0.25} |(2\pi/\lambda) n_2 I [1 - \exp(-\alpha L)] / \alpha, \quad (1)$$

где ΔT_{p-v} — нормализованная разница между максимумом и минимумом пропускания в зависимости $T(Z)$; I —

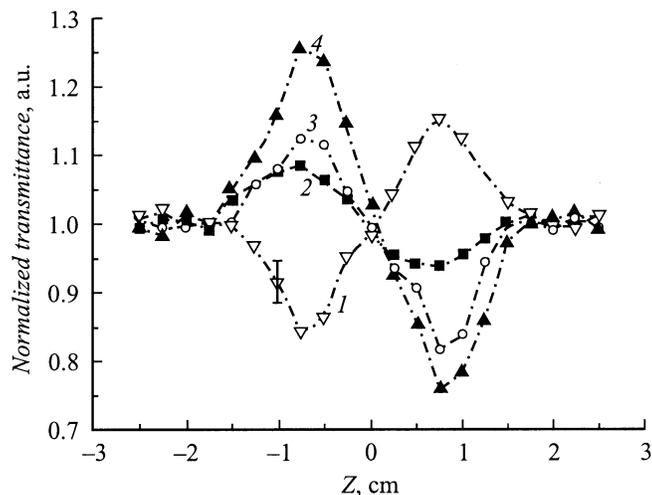


Рис. 2. Нормализованное пропускание как функция положения кюветы с коллоидным серебром в схеме с ограничивающей диафрагмой. Степени агрегации (*a*) раствора: 1 — 0, 2 — 0.16, 3 — 0.54, 4 — 0.8.

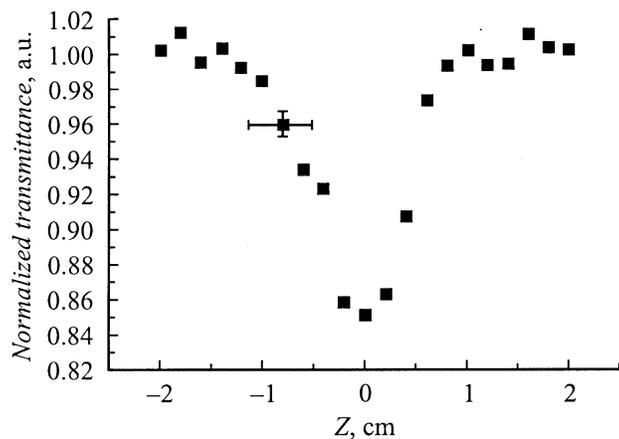


Рис. 3. То же, что на рис. 2, в схеме с открытой диафрагмой и *A* = 0.8.

интенсивность излучения; *S* — пропускание диафрагмы (доля излучения, попадающая в фотодиод); λ — длина волны излучения; *L* — длина образца; α — линейный показатель поглощения.

Нелинейная восприимчивость коллоидного раствора серебра определялась из соотношения [15]

$$\chi^{(3)} = n_0 n_2 / 3\pi, \quad (2)$$

где n_0 — линейный показатель преломления.

Величина нелинейного коэффициента поглощения определялась из соотношений [16]

$$\beta = q_0 / IL_{\text{eff}}, \quad T_0 = q_0^{-1} \times \ln(1 + q_0), \quad (3), (4)$$

где T_0 — минимальное нормализованное пропускание в схеме с открытой диафрагмой, q_0 — безразмерный

параметр, величина T_0 определялась из графика $T(Z)$ в случае измерений в схеме с открытой диафрагмой (рис. 3).

Динамика спектров поглощения, соответствующих каждому из агрегатных состояний, представленных на рис. 2, показана на рис. 4. Видно, что спектр поглощения вблизи полосы плазменного резонанса (415 nm) с ростом агрегации вещества уширяется и появляется четко выраженное длинноволновое крыло. Поскольку с ростом агрегации увеличивается коэффициент поглощения коллоидного серебра (с 0.8 до 2 cm^{-1}), в каждом последующем случае мы снижали плотность мощности пикосекундного излучения для предотвращения оптического пробоя среды. Данные изменения учитывались при расчетах нелинейной восприимчивости, нелинейного показателя преломления и нелинейного поглощения. Последнее достигало своего наибольшего значения ($\beta = 3.8 \cdot 10^{-11} \text{ W}^{-1} \cdot \text{cm}$) при степени агрегации ($A = 0.8$). Отметим, что на начальных этапах агрегации двухфотонное поглощение отсутствовало.

На рис. 5, *a* показана зависимость между степенью агрегации (*A*) и нелинейным показателем преломления, измеренным в поле пикосекундной накачки. $\chi^{(3)}(-\omega; \omega\omega - \omega)$ и n_2 агрегированного серебра составили соответственно $1.5 \cdot 10^{-14} \text{ CGSE}$ и $-1.1 \cdot 10^{-13} \text{ CGSE}$. Аналогичная серия измерений была проведена с использованием наносекундных импульсов. Общая картина поведения нелинейно-оптических параметров с ростом степени агрегации (изменение знака n_2 и рост n_2) оставалась неизменной (рис. 5, *b*). Отметим, что не наблюдалось нелинейного поглощения в поле наносекундной накачки при максимальной степени агрегации, что было естественно ожидать при исследованных интенсивностях ($I_{\text{max}} = 8 \cdot 10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$), значительно уступающих интенсивностям пикосекундного излучения ($I_{\text{max}} = 4 \cdot 10^{11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$), при которых наблюдалось двухфотонное поглощение (рис. 3), обусловленное появлением полосы поглощения вблизи 520–550 nm (рис. 4,

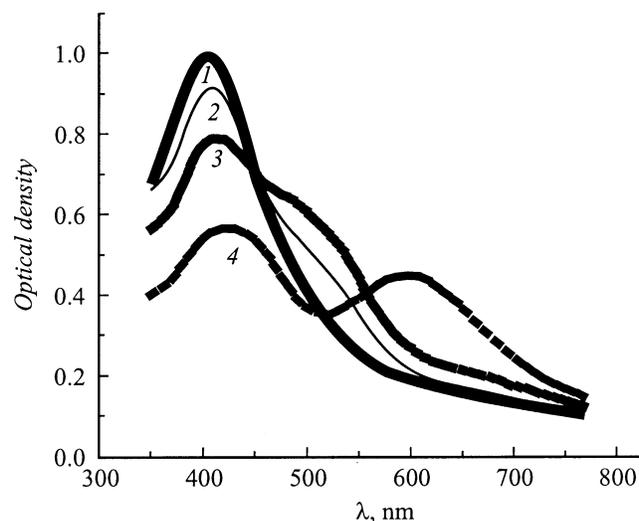


Рис. 4. Спектры поглощения коллоидного серебра с различной степенью агрегации. Значения *A* те же, что на рис. 2.

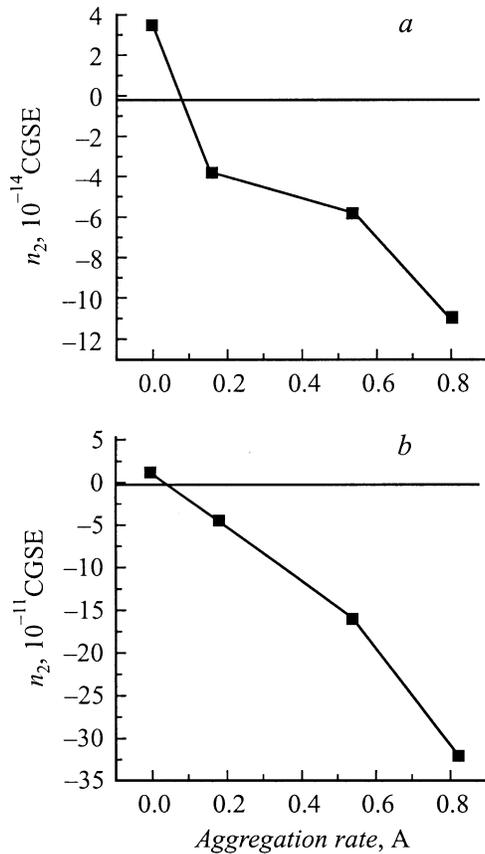


Рис. 5. Зависимости между степенью агрегации и нелинейным показателем преломления, измеренные в поле пикосекундной (а) и наносекундной (б) накачки.

кривая 4). $\chi^{(3)}(-\omega; \omega\omega - \omega)$ и n_2 агрегированного серебра в этом случае составили соответственно $-4.4 \cdot 10^{-11}$ CGSE и $-3.2 \cdot 10^{-10}$ CGSE. Положительное значение n_2 при малой степени агрегации могло быть обусловлено преобладающим влиянием растворителя (воды), имеющего положительное значение нелинейного показателя преломления и малой концентрацией коллоидного серебра. Исследование концентрационных характеристик неагрегированного серебра показали, что при увеличении начальной концентрации в 5 и 10 раз знак n_2 меняется с положительного на отрицательный.

Анализ размерных характеристик коллоидного серебра на различных этапах агрегации с использованием микрофотографирования и электронно-микроскопического фотографирования осажденных на подложку частиц показал, что размеры последних варьируются от ~ 10 (на начальных этапах агрегации) до 40–100 nm.

Для определения физических механизмов самодефокусировки наносекундного излучения в агрегатном серебре мы исследовали динамику изменения временных характеристик лазерного импульса, прошедшего через кювету с раствором, и ограничивающую диафрагму при различных положениях кюветы относительно точки фокусировки ($Z = 0$). При достижении определенной плотности энергии часть излучения дефокусировалась

и через диафрагму на регистратор (ФК-39) попадала меньшая доля излучения. На рис. 6 представлены осциллограммы, каждая из которых соответствует определенному положению кюветы за фокусом, отмеченному в расстояниях от точки фокусировки. Импульс излучения, прошедший кювету, расположенную вблизи положения $Z(T_{\min})$, и диафрагму, достигает своего максимума гораздо раньше максимума импульса, попавшего на приемник в случае расположения кюветы вдали от фокуса. Такое поведение характерно для термической природы самодефокусировки. Тепловая линза образуется с ростом поглощения, и ее влияние наиболее эффективно в задней части импульса. Аналогичная картина наблюдалась ранее в коллоидном золоте [14,17].

Отметим определяющую роль плотность энергии излучения наносекундных импульсов (по сравнению с плотностью мощности излучения) на протекание процессов тепловой самодефокусировки. Полученный результат можно интерпретировать как тепловую самодефокусировку, обусловленную передачей поглощенной кластерами части энергии электромагнитного поля молекулам воды. Величина тепловой самодефокусировки обуславливается интегралом поглощенной энергии. Таким образом, в большей степени определяющей в этом процессе является не плотность мощности, а плотность энергии излучения.

Как уже отмечалось выше, интерес к подобным средам не в последнюю очередь обусловлен возможностью создания на их основе оптических ограничителей лазерного излучения, безынерционно снижающих пропускание с ростом плотности потока излучения. Исследованы возможности использования коллоидного серебра для этих целей. Кювета с образцом устанавливалась в области минимального пропускания через диафрагму в Z -схеме с ограничивающей апертурой. Измерялась зависимость между нормализованным пропусканием излучения и плотностью энергии излучения накачки (рис. 7).

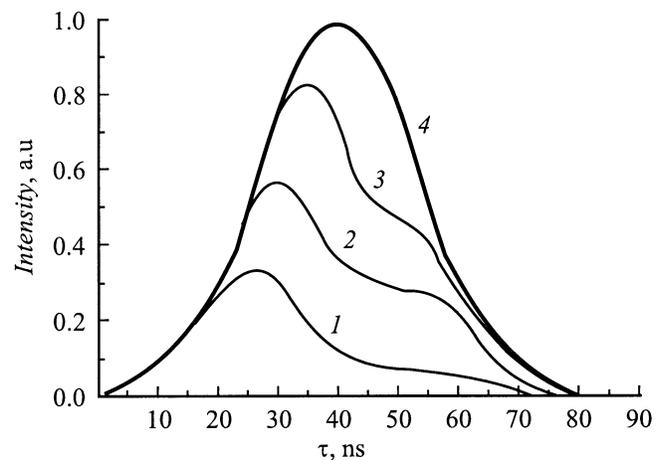


Рис. 6. Осциллограммы импульсов излучения, прошедших кювету, расположенную вблизи положения $Z(T_{\min})$, и диафрагму, на различных расстояниях (в см) от точки фокусировки (1–3). Осциллограмма импульса в случае расположения кюветы вдали от фокуса (4). 1 — 0.8, 2 — 1.5, 3 — 1.9, 4 — 3.5.

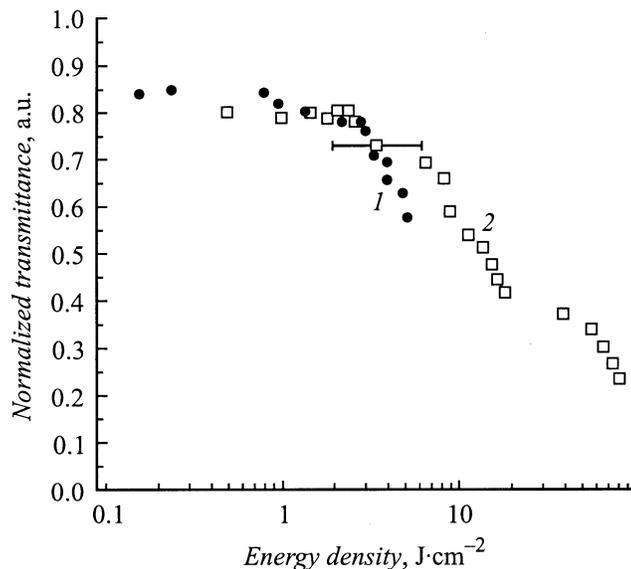


Рис. 7. Зависимость пропускания кюветы с коллоидным серебром от интенсивности излучения с длиной волны $\lambda = 1064 \text{ nm}$. 1 — пикосекундные, 2 — наносекундные импульсы.

Видно, что по достижении определенной плотности энергии ($\sim 3 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$) идет резкое уменьшение доли энергии, прошедшей через диафрагму. Эта зависимость несколько круче для пикосекундных импульсов, что обуславливается суммой влияния керровской самодефокусировки и нелинейного поглощения, в то время как для наносекундных импульсов последний процесс играет незначительную роль. Отметим, что имеющиеся в настоящее время оптические ограничители (на основе фуллеренов и полупроводниковых структур) обладают лучшими характеристиками по сравнению с исследованными нами ограничителями на основе коллоидного серебра (ввиду их малой эффективности).

Заключение

Проведены исследования взаимосвязи между динамикой ряда нелинейно-оптических характеристик коллоидного серебра в поле лазерных импульсов различной длительности и его степенью агрегации, полученной на основе анализа спектральных характеристик раствора. На основе анализа временной структуры наносекундных импульсов, прошедших через коллоидный раствор серебра в различных участках Z-схемы, сделан вывод о тепловой природе самодефокусировки в данной среде. Для анализа поведения коллоидного серебра в поле пикосекундных импульсов привлекается керровский механизм самодефокусировки. Приводится сравнение с ранее проведенными исследованиями коллоидного золота по аналогичной схеме. Исследованы характеристики агрегированного серебра в качестве оптического ограничителя пикосекундных и наносекундных импульсов лазерного

излучения. К характерным особенностям проведенного цикла исследований следует отнести смену знака n_2 с ростом степени агрегации как в случае использования наносекундных, так и пикосекундных импульсов. Нелинейные показатели преломления, ответственные за керровскую и тепловую самодефокусировку, составили $-1.1 \cdot 10^{-13} \text{ CGSE}$ и $-3.2 \cdot 10^{-10} \text{ CGSE}$.

Нелинейное поглощение начинало играть заметную роль на конечных стадиях агрегации, ведущих к появлению длинноволнового крыла спектрального поглощения и росту вероятности двухфотонного поглощения в поле пикосекундных импульсов.

Список литературы

- [1] Ricard D., Roussignol P., Flytzanis C. // Optics Lett. 1985. Vol. 10. P. 511.
- [2] Nache F., Ricard D., Flytzanis C., Kreibig U. // Appl. Phys. A. 1988. Vol. 47. P. 347.
- [3] Данилова Ю.Э., Драчев В.П., Перминов С.В., Сафонов В.П. // Изв. РАН. Сер. физ. 1996. Т. 60. № 3. С. 18.
- [4] Раутиан С.Г., Сафонов В.П., Чубаков П.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. С. 200.
- [5] Бутенко А.В., Данилова Ю.Э., Ишикаев С.М., Сафонов В.П. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. Т. 53. № 6. С. 1195.
- [6] Карпов С.В., Попов А.К., Слабко В.В. // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 66. С. 97.
- [7] Карпов С.В., Попов А.К., Слабко В.В., Шевнина Г.Б. // Коллоидный журнал. 1995. Т. 57. С. 199.
- [8] Бутенко А.В., Шалаев В.М., Штокман М.И. // ЖЭТФ. 1988. Т. 94. С. 901.
- [9] Карпов С.В., Басько А.А., Кошелев С.В. и др. // Коллоид журн. 1997. Т. 59. С. 765.
- [10] Карпов С.В., Попов А.К., Слабко В.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 1996. Т. 60. С. 43.
- [11] Шалаев В.М., Штокман М.И. // ЖЭТФ. 1987. Т. 92. С. 509.
- [12] Маркель В.А., Мурадов Л.С., Штокман М.И. // ЖЭТФ. 1990. Т. 98. С. 819.
- [13] Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T. et al. // IEEE J. Quantum Electron. 1990. Vol. 26. P. 760.
- [14] Mehendale S.C., Mishra S.R., Bindra K.S. et al. // Opt. Commun. 1997. Vol. 133. P. 273.
- [15] Reintjes J.F. Nonlinear Optical Parametric Processes in Liquids and Gases. Academic Press, 1984.
- [16] Kwak C.H., Lee Y.L., Kim S.G. // J. Opt. Soc. Am. B. 1999. Vol. 16. P. 600.
- [17] Swartzlanger G.A., Justus B.L., Huston A.L. et al. // Int. J. Nonlin. Opt. Phys. 1993. Vol. 2. P. 577.