

05;06;07

## Фотохромные реакции в нанокompозитах серебра с фрактальной структурой и их сравнительные характеристики

© С.В. Карпов,<sup>1</sup> А.К. Попов,<sup>1</sup> В.В. Слабко<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,  
660036 Красноярск, Россия<sup>2</sup> Красноярский государственный технический университет,  
660074 Красноярск, Россия  
e-mail: karpov@iph.krasn.ru

(Поступило в Редакцию 2 октября 2002 г.)

Исследованы условия изменения поляризационной селективности спектральных провалов в спектрах плазмонного поглощения фрактальных нанокompозитов серебра при облучении их импульсным лазерным излучением. Исследованы энергетические пороги сохранения поляризационной селективности облучаемых образцов, выполнено сравнение поляризационных и спектральных пороговых характеристик. Обсуждаются механизмы влияния фрактальной структуры нанокompозитов на их оптические и фотохромные свойства.

### Введение

Фотохромные процессы в нанокompозитах серебра, содержащих фрактальные кластеры, или фрактальные агрегаты (ФА), впервые были обнаружены и исследованы в [1]. Исследование фотохромных эффектов во фрактальных средах представляет интерес по многим причинам. Во-первых, такие эффекты могут иметь отношение к уникальным нелинейно-оптическим свойствам ФА [2]. Наблюдавшееся уже в первых экспериментах [3,4] гигантское (в  $10^6$  раз) усиление вырожденного четырехволнового параметрического рассеяния (ВЧПР) при агрегации частиц серебра придает особую важность исследованию подобных сред, в том числе в связи с необходимостью оценки роли сопутствующих фотохромных процессов. Во-вторых, данный тип сред рассматривается в качестве одного из перспективных типов фотохромных материалов, в которых может быть реализована полихромная запись информации [5].

Сам эффект, описанный в [1], заключался в том, что при облучении лазерным импульсом желатиновых матриц с внедренными в них коллоидными агрегатами серебра (с объемной плотностью порядка  $10^{-5}$ ) в спектре поглощения „выжигался“ относительно узкий долгоживущий провал вблизи длины волны лазерного излучения с шириной порядка 80–100 nm. При этом провал возникал в спектре поглощения той же самой линейной поляризации, что у лазерного импульса, и имел ширину близкую к однородной ширине полосы плазмонного поглощения отдельной частицы ( $\Gamma$ ).

Визуально в проходящем свете в области облучения образца обнаруживается пятно, имеющее тот же цвет, что и цвет падающего излучения. Наблюдаемое явление связано с так называемой фотомодификацией фрактальных агрегатов (фотоиндуцированным изменением их структуры), возникающей при локальном (пространственно-селективном) поглощении резонансными частицами ФА излучения заданной частоты и поляризации.

Обнаруженное явление нашло вполне наглядное объяснение в рамках теории оптических свойств фрактальных кластеров (ОСФК) [6–8], в которой устанавливается однозначное соответствие между структурными и оптическими свойствами ФА.

Цель настоящей работы состоит в исследовании энергетических порогов поляризационной селективности фотоиндуцированных провалов в спектрах поглощения агрегированных коллоидов серебра и интерпретации полученных результатов на основе представлений о фрактальной структуре агрегатов, обуславливающей появление ряда уникальных оптических свойств этих объектов.

### Оптические свойства фрактальных нанокompозитов серебра

Оптические свойства наночастиц серебра определяются поверхностным плазмонным резонансом с приближенно лоренцевским контуром полосы поглощения с однородной шириной порядка 80 nm и максимумом, лежащим в гидрозольях в области  $\lambda \simeq 420$  nm.

Известно, что агрегация частиц в коллоидах сопровождается образованием фрактальных структур, в которые объединяется в процессе эволюции золь большинства первоначально изолированных частиц (см. ссылки в [6]). Образование подобных структур наблюдается, в частности, и при осаждении кластеров на поверхность подложки в процессе лазерного испарения металлической мишени [9].

При объединении частиц в ФА они уже не могут рассматриваться как изолированные, а потому необходимо учитывать взаимодействие наведенных на них светом осциллирующих дипольных моментов. Рассмотрим подробнее влияние этого взаимодействия на спектры поглощения.

В работах [6,7,9,10] подтверждено, что в спектрах любых частиц, входящих в состав ФА, обнаруживаются признаки сильного влияния соседних частиц. Это

приводит к существенному сдвигу частоты собственных оптических резонансов частиц ( $\omega_r$ ). Причина сдвига резонансных частот связана с электродинамическим взаимодействием частиц (при доминирующем влиянии ближайшей частицы). Как показано, в частности, в [6], влияние соседней частицы проявляется в расщеплении собственного одиночного резонанса  $\omega_r$  отдельной, первоначально изолированной частицы и появление двух пиков — низкочастотного  $\omega_l$  и высокочастотного  $\omega_h$ . При этом сдвиг низкочастотного резонанса на шкале частот приблизительно в два раза превышает сдвиг высокочастотного резонанса [6,10]. Это приводит к значительному неоднородному уширению спектра плазмонного поглощения ФА, охватывающему весь видимый и часть ИК диапазона (см., например, [10]).

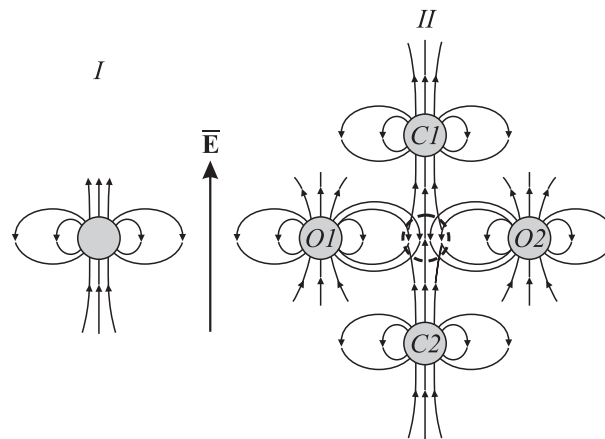
В результате взаимодействия данной частицы с ее ближайшим соседом частота резонанса смещается на некоторую величину  $\Delta\omega \sim \Omega_f$ , где  $\Omega_f$  — характерная (средняя) величина сдвига. Данная величина определяет средний масштаб уширения и низкочастотного сдвига спектра ФА по отношению к спектру индивидуальных частиц (и соответственно протяженность длинноволнового крыла спектра) [8]

$$\Omega_f = \omega_m (R_n/R_0)^3, \quad (1)$$

где  $R_0$ ,  $R_n$ ,  $\omega_m$  — характерные расстояния между ближайшими частицами в ФА, размер частиц и частота их возбуждения соответственно, т.е. величина сдвига обратно пропорциональна кубу расстояния между взаимодействующими частицами. Это расстояние (при наличии у частиц адсорбционного слоя) может лишь незначительно превышать  $R_n$ , поэтому  $\Omega_f \simeq \omega_m$ . Иными словами, во фрактале эффект взаимного электродинамического влияния соседних частиц настолько велик, что это приводит к сдвигу их резонансов, резонансные частоты которых сопоставимы с собственной резонансной частотой. Увеличение этого расстояния, например, за счет увеличения толщины адсорбционного слоя частиц или увеличения размеров частиц приведет к уменьшению величин сдвигов резонансов и соответственно к уменьшению протяженности длинноволнового крыла спектра фрактала.

Если частота внешнего излучения лежит в полосе поглощения фрактала, то найдутся резонансные частицы (точнее их пары), которые могут находиться в разных участках ФА. Доля таких частиц составляет, очевидно  $\Gamma/\Omega_f \ll 1$ . Поэтому разные участки фрактала будут поглощать монохроматическое излучение независимо, что связано с сильно неоднородно уширенным (вследствие дисперсии парных взаимодействий) спектром поглощения фрактала.

В гидрозолях протяженность длинноволнового крыла спектра возрастает в процессе формирования фрактальных агрегатов. Это объясняется увеличением разнообразия вариантов пространственного окружения каждой конкретной частицы ФА, при этом относительная доля тесных пар частиц возрастает. Кроме того, с ростом



**Рис. 1.** Формирование самосогласованного поля в месте расположения  $i$ -й частицы (отмечено пунктирной окружностью в центре правой части рисунка) при диполь-дипольном взаимодействии частиц в переменном электрическом поле  $\mathbf{E}$  (случай симметричного окружения  $i$ -й частицы),  $I$  — конфигурация силовых линий поля собственного наведенного диполя на  $i$ -й частице,  $II$  — конфигурация силовых линий полей диполей от коллинеарных ( $C1$ ,  $C2$ ) и ортогональных ( $O1$ ,  $O2$ ) направлению внешнего поля пар частиц в месте расположения  $i$ -й частицы.

периферии ФА усиливается и локальная анизотропия окружения частиц. Возникновение коротковолнового крыла спектра ФА с вдвое меньшей (на частотной шкале) протяженностью обусловлено появлением в спектре поглощения высокочастотного пика взаимодействующих пар.

Наглядной иллюстрацией механизма влияния фрактальной геометрии коллоидных агрегатов и присущей им локальной анизотропии на оптические спектры агрегатов являются электродинамические взаимодействия в системе близкорасположенных малых металлических частиц. Качественно это поясняется рис. 1.

Рассмотрим изотропный случай. Свойством диполь-дипольного взаимодействия является то, что самосогласованное поле, создаваемое вблизи  $i$ -й частицы всеми остальными частицами фрактала, обращается в нуль при усреднении по сферически симметричному распределению частиц. Из рис. 1 видно, что силовые линии электрического поля диполей, наведенных на частицах ортогонально и коллинеарно ориентированных (по отношению к направлению внешнего поля) входят в  $i$ -ю частицу в противоположных направлениях и при строгом усреднении вклада всех соседних частиц, окружающих  $i$ -ю, в значительной степени взаимно компенсируются. Очевидно, что суммарная добавка к локальному полю, возникающему вблизи  $i$ -й частицы и индуцируемому всеми соседними частицами, которые равномерно распределены вокруг нее, стремится к нулю с возрастанием изотропности ее окружения. Отметим, что это справедливо только в трехмерном случае, так как при таком усреднении (в геометрии расположения коллинеарных пар вдоль оси  $Z$ ) необходимо учитывать

ортогональные пары, ориентированные как вдоль оси  $X$ , так и вдоль оси  $Y$  (число таких пар оказывается вдвое большим, чем коллинеарных). Необходимость этого учета объясняется особенностями дипольного взаимодействия, а именно двухкратным превышением энергии взаимодействия коллинеарных пар по сравнению с ортогональными [11].

В отличие от изотропного случая ситуация резко меняется, когда частицы объединены в ФА, т.е. когда большинство частиц, находящихся вокруг данной, окружены либо ортогонально ориентированными парами, либо коллинеарными (с учетом проекций этих конфигураций на направление поля). Иными словами, когда окружение  $i$ -й частицы ФА сильно анизотропно. Отметим, что для коллоидных ФА характерно образование разветвленных цепочечных структур. Конечно, существует и определенная фракция локальных конфигураций частиц с менее выраженной анизотропией. Например, на рис. 1 это соответствовало бы отсутствию одной из частиц в коллинеарных или ортогональных парах, т.е. когда самосогласованное поле формируется тремя окружающими частицами (или, например, пятью в трехмерном случае).

Прокомментируем влияние локальной анизотропии с помощью рис. 1. Будем исходить из максимально анизотропного случая. Для этого на рис. 1 оставим только ортогональные ( $O1$ ,  $O2$ ) или только коллинеарные ( $C1$ ,  $C2$ ) пары частиц. В рамках такой упрощенной модели окажется, что в ортогональных парах частиц добавка к локальному полю вблизи  $i$ -той частицы отрицательна. Напомним, что в данной конфигурации частиц частота внешнего поля лежит в коротковолновом крыле спектра фрактала.

При начальном постоянном значении амплитуды напряженности внешнего поля и тех же значениях констант затухания это эквивалентно уменьшению поляризуемости ( $\chi$ )  $i$ -й частицы в агрегате под влиянием ортогональных пар. В свою очередь уменьшение поляризуемости эквивалентно увеличению отстройки от резонанса  $\Omega = |\omega_r - \omega|$ , ( $\chi \sim \Omega^{-1}$ ) за счет сдвига  $\omega_r$  в высокочастотной диапазон. Таким образом, причина появления некоторого уширения в области высокочастотного крыла спектра поглощения ФА объясняется именно этим эффектом.

Рассуждая аналогичным образом в отношении коллинеарных пар частиц ( $C1$ ,  $C2$ ), и учитывая, что добавка к локальному полю вблизи  $i$ -й частицы положительна, мы приходим к выводу, что в данных условиях это эквивалентно увеличению поляризуемости частицы. Т.е. увеличение поляризуемости  $i$ -й частицы во фрактале вследствие диполь-дипольного взаимодействия соответствует уже уменьшению величины  $\Omega = |\omega_r - \omega|$  за счет сдвига резонансной частоты  $\omega_r$  в низкочастотный диапазон. Отсюда становится понятным происхождение длинноволнового крыла спектра поглощения ФА.

Количественно вопросы, касающиеся поправок на локальное поле к спектральному положению полос резонансного поглощения, детально рассмотрены в [12–14].

Разработанная модель нашла успешное применение в оптике жидких кристаллов.

Ограничимся анализом лишь некоторых выражений, поясняющих смысл решаемой в [12–14] задачи. Изменение положения максимума полосы поглощения с учетом изменения локального поля и при введении тензора Лоренца ( $L$ ) в выражение  $\mathbf{P} = N\chi_0 f \mathbf{E}$  в линейном приближении определяется зависимостью (2). Здесь  $\mathbf{P}$  — поляризация среды, связанная с макроскопическим (максвелловским) полем  $\mathbf{E}$ , учитывающим поправку на деполаризацию,  $f = 1 + L(\varepsilon - 1)$  — тензор локального поля,  $\chi_0$  — тензор дипольной поляризуемости частиц,  $N$  — концентрация частиц в среде. В этом случае имеем [12]

$$\omega'_r = \omega_r - \frac{\omega_p^2 F_{12} L_j (f_j)_b}{2\omega_r} \left( 1 - \frac{(f_j)_b}{6L_j (\varepsilon_j)_b} \right), \quad (2)$$

где  $\omega_r$  — исходное положение резонанса с учетом влияния окружающей среды;  $\omega'_r$  — положение резонанса, учитывающее изменение локального поля;  $\omega_p$  — плазменная частота;  $F_{12}$  — сила осциллятора перехода (в нашем случае соответствует возбуждению поверхностного плазмона частицы);  $L_j$  — диагональные компоненты тензора Лоренца;  $j = \{xx, yy, zz\}$  (в общем случае  $L_j = 1/3 - B_j/4\pi N$ );  $B_j$  — сумма по диполям в пределах сферы Лоренца (в частности,  $B_{xx} = \Sigma(1/r_i^3 - 3X_i^2/r_i^5)$ , где  $\mathbf{r}_i$  — радиус-вектор  $i$ -й частицы в сфере Лоренца относительно начала координат в центре полости,  $X_i$  — координата вектора);  $(f_j)_b = 1 + L_j[(\varepsilon_j)_b - 1]$  — диагональные компоненты тензора локального поля, описывающие увеличение амплитуды эффективного локального поля, по сравнению с амплитудой макроскопического поля световой волны в этой среде ( $\mathbf{E}_{\text{eff}}^{\text{loc}} = f \mathbf{E}$ );  $(\varepsilon_j)_b = (\varepsilon)_b \delta_{ij}$  — фоновое (с индексом  $b$ ) значение диэлектрической проницаемости, обусловленное всеми другими резонансами среды, за исключением рассматриваемого;  $\delta_{ij}$  — символ Кронекера; произведение компонентов  $L_j \cdot (f_j)_b$  учитывает конфигурацию и взаимодействие в системе частиц.

В частности, в случае изотропного расположения частиц равновесное значение диагональных компонентов равно  $L_j = 1/3$ . При оценке частотного сдвига в выражении (2) для коллинеарных пар частиц (при ориентации вектора поля вдоль оси  $Z$ ) максимальное значение  $L_j$  стремится к единице (используются компоненты  $L_j$  и  $\varepsilon_j$  с  $j = \{zz\}$ ). Для ортогональных пар  $L_j$  стремится к нулю (используются компоненты  $L_j$  и  $\varepsilon_j$  с индексами  $j = \{xx, yy\}$ ).

Отсюда видно, что при таких значениях  $L_j$  в формуле (2) выражение в скобках может приобретать либо положительные, либо отрицательные значения в зависимости от типа конфигураций частиц, определяя тем самым знак сдвига резонансной частоты ( $\omega'_r - \omega_r$ ). Отметим, что выражение (2) точно описывает частотные сдвиги в приближении  $F_{12}/3 \leq \omega_r \Gamma \cdot (\varepsilon_j)_b / \omega_p^2 \cdot (f_j)_b^2$  (для полос поглощения средней и малой интенсивности), однако в нашем случае им можно воспользоваться для качественной интерпретации эффекта.

В приближении сильных полос справедливо выражение (3), из которого при тех же условиях следуют те же самые закономерности в изменении знака частотных сдвигов

$$\omega'_r = \omega_r - \frac{\omega_p^2 F_{12} L_j (f_j)_b}{2\omega_r} + \Gamma/2\sqrt{3}. \quad (3)$$

Таким образом, в силу свойственной фрактальным агрегатам локальной анизотропии окружения большинства частиц взаимной компенсации добавок к локальному полю наблюдаться не будет (рис. 1). Именно по этой причине эффекты значительного усиления локальных электромагнитных полей, рассматриваемые в [15], присущи прежде всего фрактальным структурам. Для проверки этого утверждения в работе [7] в рамках точной теории ОСФК был выполнен расчет спектров поглощения золей Ag со случайно-равномерным пространственным распределением таких же частиц. Оказалось, что для этого случая уширение полос поглощения не отличается от сред с упорядоченным распределением частиц или сред с изолированными частицами.

Отметим также, что максимальное уширение спектров ФА будет наблюдаться для частиц с большими (типичными для металлов) значениями матричных элементов электродипольных моментов переходов, характеризующими оптический резонанс. Для частиц с меньшими, чем у металлических частиц, значениями оптических поляризуемостей эффект диполь-дипольного взаимодействия будет приводить соответственно к меньшему сдвигу резонансов.

Построение аналитических выражений, устанавливающих в общем случае количественную взаимосвязь между фрактальной размерностью агрегатов и величиной уширения их спектров поглощения возможно только в рамках бинарного приближения теории (с учетом его известных ограничений) [8].

Описанию спектров поглощения ФА в рамках точной модели ОСФК посвящены, в частности, работы [6,7,10]. Однако в этом случае представление взаимосвязи между величиной уширения и фрактальной размерностью в аналитическом виде невозможно в силу аддитивности модели и описания ее свойств совокупностью уравнений для поляризуемости ФА, количество которых превосходит  $N_0^3$  ( $N_0$  — количество частиц). Тем не менее зависимость спектра поглощения от величины фрактальной размерности также сохраняется, поскольку фрактальной геометрией обладают сами агрегаты, по частицам которых ведется суммирование.

## Эксперимент и обсуждение результатов

Фотомодификация ФА наиболее ярко проявляется в средах со степенью агрегации, близкой к предельной. Агрегированный гидрозоль серебра состоит из агрегатов размером 0.1–1  $\mu\text{m}$  и более, образованных из частиц радиусом 5–10 nm. Оценка фрактальной размерности

получена по сопоставлению числа частиц и размеров самих агрегатов на микроизображениях, значение которой составило  $D \simeq 1.7$ , что типично для такого типа объектов.

Спектр плазмонного поглощения гидрозоля с неагрегированными Ag частицами имеет вид контрастного пика при  $\lambda_{pl} \simeq 420 \text{ nm}$  и  $\Gamma = 80\text{--}100 \text{ nm}$ . Для агрегированной среды характерно появление широкой полосы поглощения в видимой и ближней ИК областях  $\lambda > 1\text{--}1.5 \mu\text{m}$  (см., например, [10]).

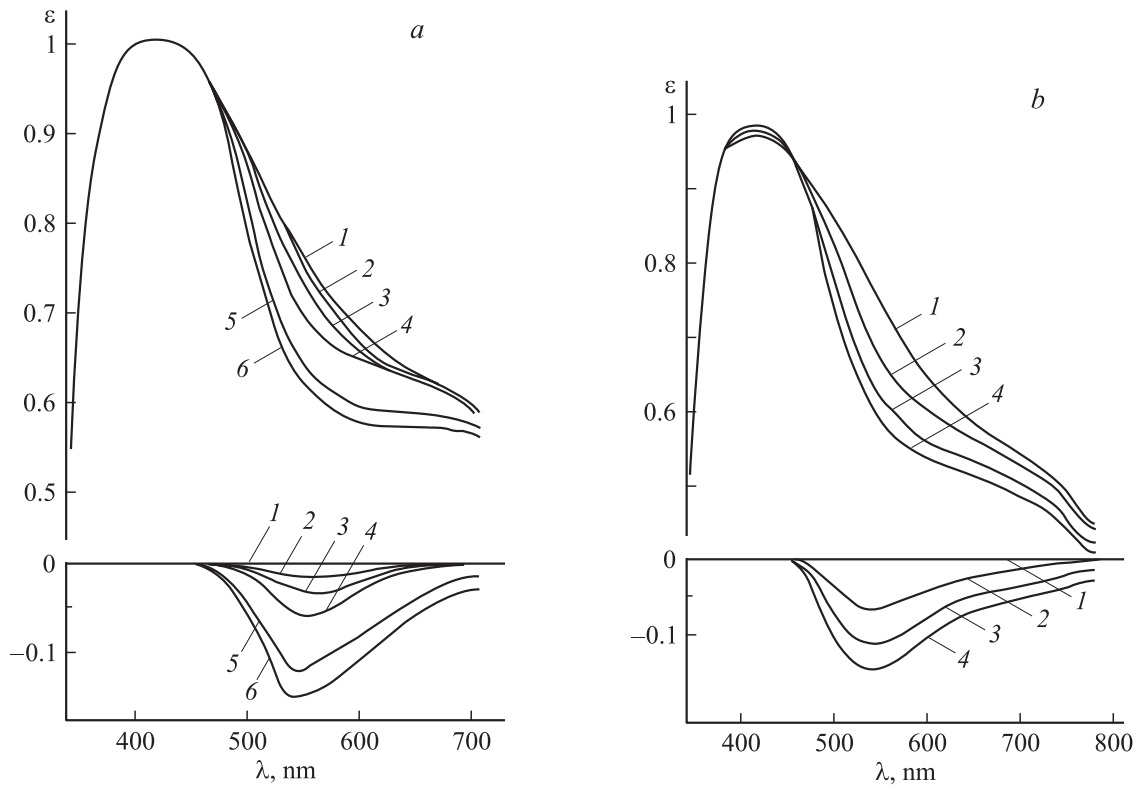
Агрегированные Ag золи (или агрегаты Ag в желатине) облучались импульсами вторых гармоник ( $\lambda = 532$  и 540 nm) излучения лазеров на  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Nd}$  и  $\text{YAlO}_3:\text{Nd}$ , а также излучения, полученного при ВКР в ацетоне ( $\lambda = 641 \text{ nm}$ ). Использовались гигантские ( $\tau \simeq 10 \text{ ns}$ ) и сверхкороткие ( $\tau \simeq 30 \text{ ps}$ ) импульсы. На рис. 2, a, b и 3, a, b показаны изменения в спектрах поглощения золей, появляющиеся после облучения. Эти изменения имеют вид провалов вблизи лазерных длин волн.

Из рис. 2, 3, a, b, видно, что глубина и ширина провалов растут при увеличении как числа облучающих импульсов, так и их энергии. Объясняется это тем, что выжигание провала — эффект пороговый (или сильно нелинейный) по плотности энергии импульса. В гидрозоле (рис. 2, a, b) при  $\tau = 15 \text{ ns}$  спектральный провал на  $\lambda = 532 \text{ nm}$  наблюдается при плотности энергии импульсов  $W \geq 4\text{--}10 \text{ mJ/cm}^2$ . В пикосекундном режиме облучения пороговая энергия может быть в несколько раз меньше, чем в наносекундном.

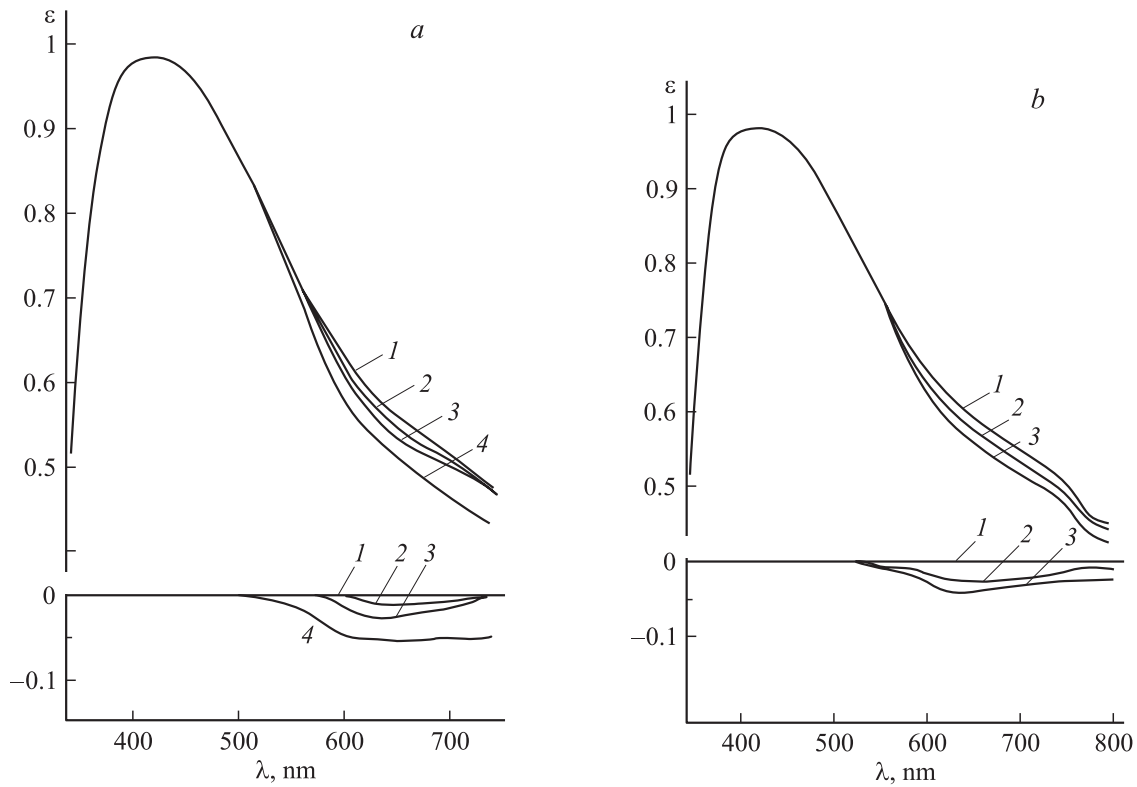
Характерная ширина провалов (около  $3500 \text{ cm}^{-1}$ ) близка к однородной ширине полосы поглощения отдельных частиц в неагрегированном гидрозоле ( $3500\text{--}5000 \text{ cm}^{-1}$ ) и составляет малую долю от полосы поглощения ФА (более  $20\,000 \text{ cm}^{-1}$ ). При этом самые узкие провалы ( $1800 \text{ cm}^{-1}$ ) были зарегистрированы в спектре агрегатов в голографической фотоэмульсии в работе [1]. Отметим, что даже в неагрегированном гидрозоле полоса поглощения также имеет некоторое неоднородное уширение, связанное с полидисперсностью золя и разбросом резонансной частоты разноразмерных фракций частиц (в диапазоне размеров 5–30 nm в пределах  $\Delta\lambda = 15 \text{ nm}$ ). Кроме того, наличие в золе даже микроагрегатов приводит к дополнительному уширению полосы плазмонного поглощения.

В соответствии с существующими представлениями появление провала при фотомодификации объясняется выжиганием в агрегатах тех частиц, сдвиг резонансной частоты которых вследствие диполь-дипольного взаимодействия с окружающими частицами как раз и соответствует частоте падающего излучения. Именно с фактом выжигания (разрушения) связывается пороговый по интенсивности характер процесса фотомодификации.

По оценкам, каждая резонансная частица фрактала при  $W = 1.5 \text{ mJ/cm}^2$  и концентрации частиц порядка  $10^{12} \text{ cm}^{-3}$  поглощает за один импульс приблизительно  $3 \cdot 10^5$  фотонов, что соответствует или несколько превышает энергию, необходимую для испарения частицы



**Рис. 2.** Спектр поглощения (вверху) и дифференциальный (разностный) спектр (внизу) облученных и необлученных (1) агрегатов серебра в желатине при воздействии пикосекундного и наносекундного излучения с длиной волны  $\lambda = 540$  nm: *a* — импульсы с  $W = 2$  мДж/см<sup>2</sup> и длительностью  $\tau = 30$  ps (кривые 2, 3, 4, 5 и 6 соответствуют количеству облучающих образец импульсов  $n = 1, 10, 20, 80$  и 230); *b* — импульсы с  $W = 8, 10$  и 12.4 мДж/см<sup>2</sup> (2–4 соответственно) ( $\tau = 15$  ns,  $n = 1$ ).



**Рис. 3.** То же, что на рис. 2, для излучения с длиной волны  $\lambda = 641$  nm. *a* — 20 и 120 импульсов с  $W = 2$  мДж/см<sup>2</sup> (2, 3) и с  $W = 8$  мДж/см<sup>2</sup> (4);  $\tau = 30$  ps; *b* — 20 (2) и 40 импульсов (3) с  $W = 4$  мДж/см<sup>2</sup>;  $\tau = 15$  ns.

с радиусом 10 nm. Размер области локализации поглощаемой энергии  $d \propto \sqrt{\tau}$  при  $\tau = 30$  ps соответствует размеру одной частицы, а при  $\tau = 15$  ns охватывает уже несколько частиц. Этим объясняется большее значение пороговой энергии и частичная потеря частотной и поляризационной селективности при увеличении длительности импульсов, что наблюдается в эксперименте.

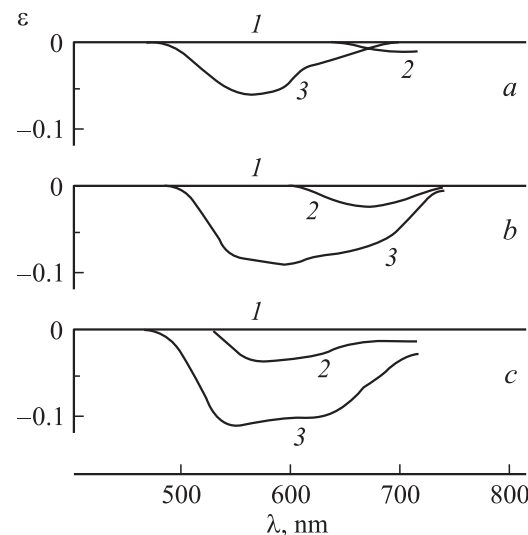
Среди обнаруженных закономерностей при наблюдении фотомодификации обращает на себя внимание то, что приблизительно через час после облучения всей кюветы с гидрозолем спектральный провал может несколько смещаться в длинноволновый диапазон и уширяться, при этом поглощение в области плазмонного пика несколько возрастает. Последнее может быть связано с процессами фотостимулированной агрегации [16–19] при наличии в среде микроагрегатов или небольшой фракции свободных частиц.

Стабильные (по крайней мере в течение месяца) провалы в спектре поглощения наблюдаются в случае агрегатов серебра, зафиксированных в желатине (рис. 2, 3, *a, b*). Еще более стабильные провалы в наших экспериментах зафиксированы с использованием полиакриламидных матриц. Так, некоторые облученные образцы сохраняют спектральную селективность с 1987 г. Резкое замедление релаксации можно связать с меньшей, чем в жидкости, подвижностью частиц.

Отметим, что пороговая энергия фотомодификации может несколько увеличиваться, если частицы золь имеют полимерный адсорбционный слой.

Помимо появления в спектре поглощения ФА провала вблизи лазерной длины волны, область облучения проявляет и поляризационную селективность, которая также определяется поляризацией падающего излучения. Объясняется этот эффект тем, что в коллинеарных конфигурациях пар частиц, как уже отмечалось, резонанс смещается в низкочастотный диапазон относительно резонанса изолированной частицы ( $\omega'_r < \omega_r$ ), а в ортогональных конфигурациях — в высокочастотный ( $\omega'_r > \omega_r$ ). Отсюда следует важный вывод: монохроматическое линейно поляризованное излучение при взаимодействии с агрегатом должно селективно определять определенную конфигурацию взаимного расположения ближайших частиц. Напомним, что если излучение лежит в области длинноволнового крыла, то оно взаимодействует лишь с коллинеарными парами.

На рис. 4 представлены изменения состояния поляризации провала в дифференциальном (разностном) спектре поглощения агрегированного серебра (внедренного в желатиновую матрицу) вблизи длины волны лазерного излучения ( $\lambda = 540$  nm,  $\tau = 15$  ns). Поскольку поляризационная селективность является следствием взаимодействия излучения с коллинеарными и ортогональными парами частиц, то это означает, что излучение взаимодействует в ФА с этими типами конфигураций одновременно. Соответственно облучение агрегированной среды в области только длинноволнового или только коротковолнового крыла спектра поглощения приводит



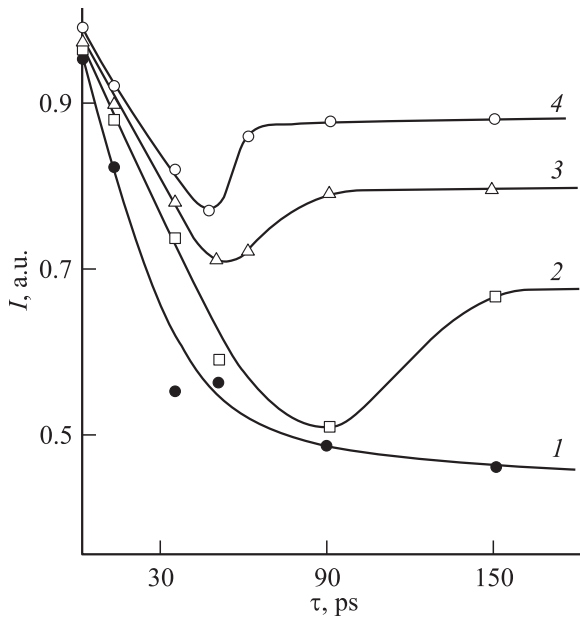
**Рис. 4.** Изменения состояния поляризации спектрального провала (в дифференциальных спектрах поглощения) при облучении импульсами с длиной волны  $\lambda = 540$  nm и длительностью 15 ns. *a* —  $W = 7$ , *b* — 30, *c* — 60 mJ/cm<sup>2</sup>. 1 — необлученная среда, 2 — облученная среда в ортогональной излучению линейной поляризации, 3 — поляризация, соответствующая падающему излучению.

к одновременному образованию двух провалов, один из которых появляется в диапазоне  $\lambda > \lambda_{pl}$ , другой — в  $\lambda < \lambda_{pl}$ , при этом направления их поляризации взаимно ортогональны.

Как видно из рис. 4, увеличение плотности энергии импульсов с 7 до 60 mJ/cm<sup>2</sup> приводит к уширению низкочастотного провала, прежде всего в длинноволновую область, что связано с тем, что в процесс частично вовлекаются нерезонансные пары соседних частиц, что соответствует ухудшению спектральной селективности. Одновременно отмечается также и увеличение амплитуды провала в ортогональной поляризации, что может быть связано в том числе и с ухудшением локальной анизотропии вблизи резонансных частиц после действия импульса.

Наблюдаемые особенности находятся в полном соответствии с существующими представлениями [20] о процессах, приводящих к нарушению локального характера взаимодействий при превышении энергетического порога.

Для наблюдения поляризационного эффекта при „выжигании“ спектрального провала облучаемые ФА необходимо пространственно зафиксировать с использованием различных неразрушающих матриц. Времена релаксации фотохромных процессов существенно превышают времена сохранения поляризационного эффекта. Так, визуально определяемое время диффузионного размытия цветовой особенности зоны облучения в гидрозолях не превышает нескольких секунд. Что касается поляризационной селективности, то в гидрозолях время его сохранения ( $\tau_p$ ) в области облучения (если агрегаты



**Рис. 5.** Изменение амплитуды оптического отклика при ВЧПР в агрегированном гидрозоле серебра со временем, прошедшим после воздействия облучающими импульсами ( $\lambda = 540$  nm,  $\tau = 30$  ps),  $W$ , мДж/см<sup>2</sup>: 1 — 8.25, 2 — 20.76, 3 — 24.75, 4 — 30.

не фиксировать) не превысит микросекунд и будет определяться вращательной диффузией агрегатов при их броуновском движении. Как известно, угол поворота броуновской частицы  $\Theta_0$ , связан со временем поворота выражением

$$\sin^2 \Theta_0 = (2/3) [1 - \exp(-6D_r t)],$$

где  $D_r$  — коэффициент вращательной диффузии  $D_r = kT/8\pi\eta(2R_a)^3$ ,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура среды,  $2R_a$  — размер агрегата,  $\eta$  — динамическая вязкость среды.

При  $\eta = 0.001$  Па·с [16],  $a = 10^{-7}$  м и  $\Theta_0 = 45^\circ$ , время вращательной диффузии, соответствующее этому углу, составит величину порядка  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  с, что и определит время  $\tau_p$ .

С целью получения информации о временах развития процесса фотомодификации ФА был поставлен эксперимент по исследованию кинетики вырожденного четырехволнового параметрического взаимодействия (в схеме обращения волнового фронта) с ФА в гидрозолях Ag при различных значениях плотности энергии пикосекундных импульсов второй гармоники ( $\lambda = 540$  nm) YAlO<sub>3</sub>:Nd лазера [21], в том числе и превышающих порог фотомодификации.

Для формирования в исследуемой среде динамической интерференционной решетки использовались 30-пикосекундные импульсы, при этом считывающий (пробный) импульс подавался с регулируемой задержкой. На рис. 5 представлена зависимость амплитуды оптического отклика при ВЧПР в агрегированном гидрозоле Ag, инерционная часть которой обусловлена соответствующим

изменением коэффициента поглощения золя вследствие фотомодификации агрегатов серебра в облучаемом золе от времени, прошедшего после воздействия облучающим импульсом ( $\tau = 30$  ps) при различных значениях плотности энергии импульсов.

Было обнаружено, что при плотности энергии импульсов выше пороговой помимо безынерционного отклика, который наблюдается в диапазоне  $t \leq 50$  ps, возникает также и инерционный отклик (при  $t > 50$  ps), соответствующий времени развития фотомодификации ФА [4]. При этом данное время зависит от плотности энергии импульсов и может сокращаться со 150 до 50 ps. Это соответствовало изменению суммарной плотности энергии импульсов накачки следующим значениям (без учета френелевских потерь):  $W = 20.76$ , 24.75 и 30 мДж/см<sup>2</sup>. При значении  $W = 8.25$  мДж/см<sup>2</sup> и менее инерционный отклик не наблюдался (рис. 5). Уточним, что в эксперименте энергия исходного лазерного импульса распределялась в два опорных, формирующих решетку показателя преломления, и один пробный импульс приблизительно в равных пропорциях.

Кинетика процесса фотомодификации, связанного с поглощением за один импульс энергии, необходимой для испарения частицы с радиусом 10 nm, определяется скоростью последующего за этим расширения продуктов испарения, или изменения структуры ФА, до тех пор, пока глубина оптической модуляции среды (по отношению к равновесному значению), обусловленная этими процессами, не станет ниже предела чувствительности применяемого метода измерений.

Необходимо принять во внимание и другую точку зрения на процесс фотомодификации, а значит и на кинетику этого процесса. В работе [22] анализируется возможность фотоиндуцированных изменений структуры фрактальных агрегатов в поле световой волны под действием возникающих диполь-дипольных сил. По мнению авторов, это может приводить как к появлению наведенного дихроизма, так и способствовать коалесценции (слиянию) резонансных частиц, нагреваемых поглощаемым излучением, причем этот нагрев может быть незначительным.

В работах [20,23,24] анализируются некоторые особенности появления порога по энергии фотомодификации и сообщается о появлении двух порогов. Первый связан с выжиганием провала с коротковолновой стороны от максимума поглощения ФА, который физически обусловлен изменением поликристаллической структуры отдельных частиц. Второй порог связан с одновременным появлением двух провалов. Один из них возникает в длинноволновом крыле, вблизи частоты модифицирующего излучения, второй — в коротковолновом крыле. При этом, как уже отмечалось, частота низкочастотного провала отличается от частоты максимального поглощения неагрегированного гидрозоля на величину, в два раза большую по сравнению со сдвигом высокочастотного провала. Выполненные в [20,23] измерения показали, что наибольшую глубину имеет

низкочастотный провал, при этом его поляризация ортогональна поляризации высокочастотного провала, что также полностью соответствует существующим теоретическим представлениям.

Особенность процесса фотомодификации состоит в том, что в коротких импульсах его энергетический порог определяется не столько интенсивностью импульсов, сколько плотностью энергии, что в конечном счете соответствует количеству фотонов, поглощаемой каждой резонансной частицей. Хотя и интенсивность излучения, соответствующая напряженности электрического поля световой волны, также необходимо учитывать, так как она определяет особенности процесса разрушения кристаллической решетки частицы при энергообмене со свободными электронами, возбуждаемыми электромагнитной волной. При переходе к длинным импульсам (в частности, импульсам свободной генерации при  $\tau = 0.1 \text{ ms}$  и  $W = 0.1 \text{ J/cm}^2$ ), а также непрерывному излучению фотомодификация исчезает [1]. Увеличение длительности импульса сопровождается также и усилением процессов теплообмена.

Кроме того, длительность облучающих импульсов также отражается на спектральных особенностях фотомодификации. Так, переход от наносекундных импульсов к пикосекундным позволяет уменьшить область локализации поглощенной энергии и соответственно получать спектральные провалы с наименьшей шириной. В случае облучения агрегатов наносекундными импульсами процесс разрушения (перестройки структуры) резонансных доменов (участков) агрегатов охватывает и прилегающие к ним частицы, резонансные частоты которых могут отличаться от таковых для резонансных доменов. Этим, в частности, и объясняется то, что спектральная ширина провалов несколько возрастает. Данная особенность подтверждается рис. 2, 3, *a, b*.

Другой особенностью процесса фотомодификации является то, что ширина провала возрастает при приближении длины волны излучения к спектральному максимуму поглощения (410–420 nm) [5,20,23,24]. Это объясняется тем, что чем ближе к исходному плазмонному максимуму, тем большим оказывается количество резонансных частиц. И наоборот, чем дальше от него, тем меньше наиболее тесных пар частиц с наибольшим сдвигом резонансов. Данная особенность подтверждается и тем, что пороговая энергия при удалении от исходного плазмонного максимума уменьшается, поскольку излучение поглощается меньшим количеством резонансных частиц. Это еще раз подтверждает то, что в первом случае поглощаемая энергия распределяется по всему агрегату, локализуясь тем не менее в резонансных доменах, а во втором случае — в достаточно удаленных друг от друга доменах. Поскольку, как было отмечено выше, процесс разрушения резонансных доменов частично может охватывать и прилегающие к ним участки ФА, то такая делокализация может привести к вовлечению в процесс большего количества нерезонансных частиц.

В работах [5,23] регистрировались изменения структуры ФА после воздействия лазерным импульсным

излучением. Оказалось, что вместо отдельных частиц в облученных ФА появляются новые, более крупные образования сферической и эллипсоидальной формы. При этом доля модифицированных частиц зависит от длины волны облучающего излучения. Так, при  $\lambda = 450 \text{ nm}$  она составляет 0.7, при  $\lambda = 540 \text{ nm}$  — 0.3, при  $\lambda = 1079 \text{ nm}$  — 0.1.

В работах [20,23,24] приведены результаты численного моделирования процесса фотомодификации, в основе которого лежат уравнения теории ОСФК. Было показано, что удаление из фрактальных агрегатов резонансных частиц приводит к формированию в спектре поглощения ФА провала, сходного с наблюдаемым в эксперименте.

Несмотря на существенный прогресс в изучении закономерностей фотомодификации фрактальных наноагрегатов благородных металлов, на сегодняшний день физическая модель и механизмы этого явления, позволяющие объяснить всю совокупность экспериментальных фактов и учитывающие влияние сопутствующих процессов, еще окончательно не сформулированы и исследования в этом направлении продолжают.

## Выводы и заключение

1. Фотомодификация фрактальных коллоидных агрегатов металлических зол экспериментально подтверждает неоднородный характер уширения полосы плазмонного поглощения их спектров, поскольку ширина выжигаемого провала близка к однородной ширине линии поглощения отдельных частиц.

2. Поляризационный эффект также однозначно указывает на неоднородность уширения спектра фрактальных агрегатов и, следовательно, на локальный характер их фотомодификации. Кроме того, данный эффект является следствием локальной анизотропии фракталов и взаимодействия излучения с коллинеарными и ортогональными направлению поля конфигурациями пар частиц.

3. Переход от наносекундных облучающих импульсов к пикосекундным позволяет уменьшить область локализации поглощенной энергии и соответственно получать спектральные провалы с наименьшей шириной.

4. Энергетический порог фотомодификации определяется не столько интенсивностью импульсов, сколько плотностью энергии, что в конечном счете соответствует количеству фотонов, поглощаемому каждой резонансной частицей ФА. Энергетический порог снижается с ростом длины волны облучающих импульсов.

## Список литературы

- [1] Карнов С.В., Попов А.К., Раутиан С.Г. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. Вып. 10. С. 528–531.
- [2] Danilova Yu.E., Lepeshkin N.N., Rautian S.G., Safonov V.P. // Physica A. 1997. Vol. 241. P. 231–235.
- [3] Раутиан С.Г., Сафонов В.П., Чубаков П.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 47. Вып. 4. С. 200–203.



- [4] *Butenko A.V., Danilova Yu.E., Chubakov P.A., Karпов S.V.* et al. // *Z. Phys.* 1990. Vol. 17. P. 283–289.
- [5] *Safonov V.P., Shalaev V.M., Markel V.M.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 80. N 5. P. 1102–1105.
- [6] *Маркель В.А., Муратов Л.С., Штокман М.И.* // *ЖЭТФ.* 1990. Т. 92. С. 819–837.
- [7] *Markel V.M., Shalaev V.M., Stechel E.V.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 53. N 5. P. 2425–2436.
- [8] *Шалаев В.М., Штокман М.И.* // *ЖЭТФ.* 1987. Т. 92. Вып. 2. С. 509–521.
- [9] *Плеханов А.И., Плотников Г.Л., Сафоносов В.П.* // *Опт. и спектр.* 1991. Т. 71. № 5. С. 775–780.
- [10] *Карпов С.В., Басько А.Л., Попов А.К., Слабко В.В.* // *Коллоид. журн.* 2000. Т. 62. № 6. С. 773–789.
- [11] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теория поля. М.: Наука, 1973. 504 с.
- [12] *Аверьянов Е.М.* Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск: Наука, 1999. С. 552.
- [13] *Аверьянов Е.М.* // *Письма в ЖЭТФ.* 1997. Т. 66. Вып. 12. С. 805–810.
- [14] *Аверьянов Е.М.* // *Оптический журн.* 1998. Т. 65. № 7. С. 5–15.
- [15] *Shalaev V.M., Poliakov E.Y., Markel V.A.* // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 53. N 5. P. 2437–2449.
- [16] *Таблицы физ. величин / Под ред. И.К. Кикоина.* М.: Наука, 1970. 1006 с.
- [17] *Карпов С.В., Басько А.Л., Кошелев С.В.* и др. // *Коллоид. журн.* 1997. Т. 59. № 6. С. 765–773.
- [18] *Карпов С.В., Попов А.К., Слабко В.В.* // *Письма в ЖЭТФ.* 1997. Т. 66. Вып. 2. С. 97–100.
- [19] *Карпов С.В., Слабко В.В., Чиганова Г.А.* // *Коллоид. журн.* 2002. Т. 63. № 4. С. 474–492.
- [20] *Данилова Ю.Е., Раутиан С.Г., Сафоносов В.П.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1996. Т. 60. № 3. С. 56–64.
- [21] *Карпов С.В., Попов А.К., Слабко В.В.* // *Изв. РАН.* 1996. Т. 60. № 6. С. 43–50.
- [22] *Драчев В.П., Перминов С.В., Раутиан С.Г., Сафоносов В.П., Халиуллин Э.Н.* // *ЖЭТФ.* 2002. Т. 121. Вып. 5. С. 1051–1067.
- [23] *Danilova Yu.E., Safonov V.P.* // *Fractal Rev. in the Natural and Applied Sciences. Proc. 3<sup>d</sup> IFIP Conf. on Fractal in the Natural and Applied Sciences.* Marseille; London: Chapman and Hall, 1995. P. 102–112.
- [24] *Данилова Ю.Е., Маркель В.А., Сафоносов В.П.* // *Оптика атмосферы и океана.* 1993. Т. 6. № 11. С. 1436–1443.