

В.П. Драчев¹, С.В. Перминов¹, С.Г. Раутиан², В.П. Сафонов², Э.Н. Халиуллин¹

Поляризационные оптические нелинейности в коллоидных агрегатах серебра

¹ *Институт физики полупроводников СО РАН,*

² *Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск*

Поступила в редакцию 11.04.2001 г.

Исследованы локальные и нелокальные оптические отклики в кубично-нелинейной изотропной среде – агрегированном коллоидном растворе серебра. Проведено феноменологическое рассмотрение нелинейных поляризационных эффектов в методе пробного поля. Впервые наблюдались обратный эффект Фарадея, оптический Керр-эффект и самовращение эллипса поляризации во фрактально-разупорядоченной нелинейной среде. Изменены компоненты тензоров локальной и нелокальной кубической нелинейности коллоидных растворов серебра при разной степени агрегации.

Введение

Во многих процессах, протекающих в природных условиях и в лабораторных экспериментах, происходит агрегация твердых частиц, блуждающих в газе или в жидкости, с образованием кластеров нерегулярной разветвленной структуры. Большие кластеры, образующиеся, в частности, при агрегации в коллоидных растворах, состоят из сотен и тысяч наночастиц и имеют фрактальную структуру [1]. Оптические свойства случайных кластеров отличаются как от свойств сплошной среды, так и изолированных малых частиц (мономеров), составляющих кластер.

Так, агрегация наночастиц благородных металлов в кластеры приводит к гигантскому усилению комбинационного рассеяния на молекулах, адсорбированных на металлических частицах [2]. В работе [3] было предсказано значительное увеличение нелинейно-оптических откликов агрегатов по сравнению с изолированными наночастицами. В экспериментах, выполненных с нанокомпозитами серебра, наблюдалось гигантское усиление вырожденного четырехфотонного рассеяния [4] и генерации второй гармоники [5] при агрегации частиц серебра в кластеры. В дальнейшем экспериментально исследованы процессы нелинейной рефракции и нелинейного поглощения [6,7], генерации третьей гармоники [8] в агрегированных коллоидах благородных металлов. Нелинейные оптические эффекты в кластерах могут оказаться существенными и для частиц природных сред. В особенности это относится к эффекту двойного усиления оптических откликов кластеров, находящихся внутри микрорезонатора [9], поскольку микрокапли с высокой добротностью оптических мод являются важным компонентом аэрозоля [10].

В теоретическом анализе оптических свойств фрактальных кластеров получила развитие модель связан-

ных диполей [3, 11, 12]. Согласно этой модели световое поле наводит на высокополяризуемых металлических мономерах осциллирующие дипольные моменты. Взаимодействие наведенных волной дипольных моментов приводит к формированию коллективных мод дипольного возбуждения в кластерах, которые и задают оптические свойства нанокмозитов.

Собственные частоты коллективных мод покрывают широкую (до 10^4 см⁻¹) область спектра. Пространственные конфигурации коллективных мод, характеризующиеся распределением электрического поля, могут быть весьма разнообразными. В частности, возможна концентрация оптического возбуждения в области, малой по сравнению с размерами агрегата и длиной волны [13, 14], приводящая к значительному увеличению локального электрического поля. Последнее обстоятельство оказывается особенно существенным для нелинейно-оптических процессов, зависящих от квадрата, куба и более высоких степеней электрического поля. Можно утверждать, что к настоящему времени имеется качественное согласие между экспериментальными результатами, полученными при исследовании спектров линейного поглощения [15], селективной фотомодификации [14], четырехволнового взаимодействия [4] и генерации гармоник [5] в агрегатах серебра, с выводами теории [12].

Менее изученными оказались поляризационные оптические нелинейности металлических нанокмозитов. Между тем поляризационные эффекты несут важную и тонкую информацию о веществе. Поляризационные явления широко используются при разработке методов управления лазерным излучением и оптической записи информации. В нашей работе [16] описаны наблюдения нелинейной оптической активности (НОА) фрактальных агрегатов серебра, обусловленные пространственной дисперсией нелинейного отклика третьего порядка (другими словами, нело-

кальностью взаимодействия среды с полем световой волны). Известно, однако, что в изотропной среде изменение поляризации волны может происходить также вследствие чисто локальной кубической нелинейности. Если поляризация излучения отлична от строго линейной либо круговой, то имеет место поляризационное самовоздействие, состоящее в повороте эллипса поляризации [17].

Нелинейные поляризационные эффекты проявляются также при двухволновом взаимодействии. Взаимодействие двух волн (сильной и пробной) в нелинейной среде с локальным откликом приводит к изменению поляризации пробной (за исключением ситуации, когда обе волны линейно поляризованы в одной плоскости). К таким явлениям относятся, в частности, обратный эффект Фарадея (ОЭФ), т.е. поворот плоскости поляризации пробного поля под действием циркулярно-поляризованной накачки [18], и оптический эффект Керра (ОЭК) [19] – наведение двулучепреломления в изотропной среде линейно-поляризованной сильной волной.

В данной статье представлены исследования поляризационных нелинейностей коллоидных агрегатов серебра. Наши измерения показали достаточно большие величины эффектов ОЭФ и ОЭК для нанонагрегатов серебра.

1. Поляризационное самовоздействие и взаимодействие световых волн в кубично-нелинейной среде

Кубическая нелинейная поляризация среды в общем случае содержит два слагаемых:

$$\tilde{\mathbf{P}}^{(3)}(\mathbf{r}, t) = \hat{\chi}^{(3)} \mathbf{E} \mathbf{E} \mathbf{E} + \hat{\Gamma}^{(3)} \mathbf{E} \mathbf{E} \nabla \mathbf{E}. \quad (1)$$

Первый член в правой части (1) отвечает за локальный нелинейный отклик среды третьего порядка, а второй учитывает пространственную дисперсию нелинейного отклика.

Интенсивное монохроматическое поле $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{A} \exp [i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega t)] + \text{к.с.}$ наводит в изотропной среде нелинейную поляризацию следующего вида [20]:

$$\mathbf{P}^{(3)}(\omega) = \chi_1 \mathbf{A} (\mathbf{A} \mathbf{A}^*) + \chi_2 \mathbf{A}^* (\mathbf{A} \mathbf{A}) - ig_1 \{ (\mathbf{A} \mathbf{A}^*) \mathbf{k} \times \mathbf{A} + \mathbf{A} (\mathbf{A}^* [\mathbf{k} \times \mathbf{A}]) \}, \quad (2)$$

где $\chi_1 = 6\chi_{ijj}^{(3)} = 6\chi_{ijij}^{(3)}$; $\chi_2 = 3\chi_{ijji}^{(3)}$; $i, j = 1, 2$; g_1 – единственная (если пренебречь частотной дисперсией) независимая компонента тензора $\hat{\Gamma}^{(3)}$.

Подставляя поляризацию (2) в волновое уравнение, можно получить уравнение (аналогично полученному в [20]) для медленной амплитуды волны, распространяющейся в нелинейной среде:

$$\frac{dA_{\pm}}{dz} = -\delta A_{\pm} + i \frac{2\pi\omega^2}{kc^2} \times \{ (\chi_1 |A|^2 + 2\chi_2 |A_{\mathbf{K}}|^2) \pm 2kg_1 |A_{\pm}|^2 \} A_{\pm}, \quad (3)$$

где $\delta = (\omega^2/2kc^2) \text{Im}\epsilon^{(1)}$ – амплитудный коэффициент линейного поглощения; $\epsilon^{(1)} = n_0^2$ – линейная диэлектрическая проницаемость среды; A_{\pm} – круговые компоненты комплексной амплитуды, связанные с декартовыми компонентами $A_{1,2}$: $A_{\pm} = (A_1 \pm iA_2)/\sqrt{2}$. Мы не рассматриваем здесь естественную (линейную по полю) оптическую активность, и соответствующее слагаемое в (3) и далее опущено.

Из (3) можно получить уравнение для азимута эллипса поляризации $\alpha = \arg(A_+ A_-^*)/2$ при распространении волны в среде:

$$\frac{d\alpha}{dz} = \frac{2\pi\omega}{n_0 c} \text{Re}\chi_2 (|A_-|^2 - |A_+|^2) + \frac{2\pi\omega^2}{c^2} |A|^2 \text{Re} g_1. \quad (4)$$

Первое слагаемое в правой части отвечает известному эффекту самовращения эллипса поляризации [17] в изотропной среде с локальной кубической нелинейностью. Второй член описывает нелинейную оптическую активность, вызванную пространственной дисперсией нелинейного отклика.

Обратимся теперь к анализу нелинейных поляризационных эффектов в схеме пробного поля. Имея в виду исследование ОЭФ и ОЭК, полагаем нелинейный отклик сугубо локальным. Будем считать электрическое поле суммой двух квазиплоских волн с одинаковыми частотами, но различными волновыми векторами:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = [\mathbf{F} \exp(i\mathbf{K}\mathbf{r}) + \mathbf{S} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})] \exp(-i\omega t) + \text{к.с.}, \quad (5)$$

где \mathbf{F} , \mathbf{K} и \mathbf{S} , \mathbf{k} – комплексные амплитуды и волновые векторы соответственно сильной и пробной волн. Зависимость \mathbf{F} и \mathbf{S} от \mathbf{r} будем считать медленной по сравнению с экспоненциальным множителем.

Подставим (5) в (2), при этом будем считать пробную волну слабой и оставим только слагаемые, линейные по \mathbf{S} . Получим следующее выражение для комплексной амплитуды волны нелинейной поляризации с волновым вектором \mathbf{k} :

$$\mathbf{P}_{\text{loc}}^{(3)}(\mathbf{k}, \omega) = \chi_1 [(\mathbf{F}^* \mathbf{F}) \mathbf{S} + (\mathbf{F}^* \mathbf{S}) \mathbf{F}] + 2\chi_2 (\mathbf{F} \mathbf{S}) \mathbf{F}^*. \quad (6)$$

Далее подставим в волновое уравнение электрическое поле в виде $\mathbf{E} = \mathbf{S} \exp[-i(\omega t - kz)] + \text{к.с.}$ и нелинейную поляризацию $\tilde{\mathbf{P}}^{(3)} = \mathbf{P}_{\text{loc}}^{(3)} \exp[-i(\omega t - kz)] + \text{к.с.}$ Получаем следующее уравнение для комплексной амплитуды пробного поля:

$$\frac{d\mathbf{S}}{dz} = -\delta \mathbf{S} + i \frac{2\pi\omega^2}{kc^2} \mathbf{P}_{\text{loc}}^{(3)}. \quad (7)$$

Направим орт \mathbf{e}_z (далее декартовы координаты обозначаются индексами x, y, z) вдоль вектора \mathbf{k} и будем считать угол между волновыми векторами \mathbf{K} и \mathbf{k} достаточно малым, так что можно пренебречь компонентами F_z и K_x, K_y . Рассмотрим более подробно два частных случая соотношения поляризаций сильного и пробного полей.

Обратный эффект Фарадея. Пусть сильная волна имеет круговую поляризацию (для определенности правую), $F_- = 0$, а пробная – линейно поляризована.

Будем интересоваться поворотом плоскости поляризации пробной волны. Данный нелинейный эффект известен в литературе как обратный эффект Фарадея.

Переписав (7) в циркулярных компонентах, получаем

$$\frac{d}{dz} \begin{pmatrix} S_+ \\ S_- \end{pmatrix} = -\delta \begin{pmatrix} S_+ \\ S_- \end{pmatrix} + i \frac{2\pi\omega^2}{k_3 c^2} |F_+|^2 \begin{pmatrix} 2\chi_1 & 0 \\ 0 & \chi_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_+ \\ S_- \end{pmatrix}, \quad (8)$$

откуда для угла поворота плоскости поляризации находим следующее выражение:

$$\frac{d\alpha}{dz} = \frac{\pi\omega}{cn_0} |F_+|^2 \operatorname{Re}(\chi_1 - 2\chi_2). \quad (9)$$

Оптический эффект Керра. Рассмотрим теперь другой случай. Пусть обе волны имеют линейную поляризацию, при этом сильная волна поляризована вдоль оси x : $F_y = 0$, а поляризация пробной волны составляет угол 45° по отношению к сильной, так что $S_x = S_y$. Как известно, сильное поле линейной поляризации наводит в среде анизотропию показателя преломления, т.е. среда становится двулучепреломляющей. В результате между компонентами S_1 и S_2 пробного поля возникает фазовый сдвиг, что приводит к изменению эллиптичности поляризации.

Чтобы найти выражение для величины наведенного двулучепреломления, запишем (7) в декартовых компонентах:

$$\frac{d}{dz} \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \end{pmatrix} = -\delta \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \end{pmatrix} + i \frac{2\pi\omega^2}{c^2 k_3} |F_1|^2 \begin{pmatrix} 2(\chi_1 + \chi_2) & 0 \\ 0 & \chi_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Нелинейный фазовый сдвиг между x - и y -компонентами определяется выражением $\Delta\varphi^{\text{нл}} = \arg(S_1 S_2^*)$ и удовлетворяет следующему уравнению:

$$\frac{d\Delta\varphi^{\text{нл}}}{dz} = \frac{2\pi\omega}{cn_0} |F_1|^2 \operatorname{Re}(\chi_1 + 2\chi_2). \quad (11)$$

2. Методика измерений и результаты экспериментов

Мы исследовали этанольный коллоидный раствор серебра, приготовленный восстановлением серебра из AgNO_3 в растворе, содержащем NaOH и поливинилпирролидон, со средним молекулярным весом 360 000. Данная методика описана в [21], а такой коллоид ниже будет обозначаться Ag(PVP) . По данным электронно-микроскопического исследования, типичный диаметр наночастиц в коллоидном растворе, приготовленном по такому рецепту, составляет ~ 10 нм.

Исследованы два образца коллоида с различной степенью агрегации. Наночастицы в коллоиде № 1 образуют кластеры, состоящие из сотен мономеров. Анализ микрофотографий показывает, что кластеры имеют фрактальную структуру с фрактальной размерностью $D \approx 1,8$. Раствор № 2, слабоагрегирован-

ный, содержит кластеры, состоящие из нескольких частиц. Спектры линейного (т.е. в слабом поле) поглощения этих образцов приведены в [16]. Слабоагрегированный коллоид № 2 имеет пик поглощения в области 400 нм, обусловленный возбуждением поверхностного плазмона в изолированных наночастицах, и невысокое «крыло» в видимой области. Для более агрегированного коллоида № 1 характерно увеличение поглощения в длинноволновом «крыле», связанное с возбуждением коллективных плазмонных мод в кластерах. Для экспериментов оба вида коллоидов разбавлялись этанолом в одной и той же пропорции (приблизительно 1:5) с тем, чтобы пропускание коллоида № 1 на длине волны 532 нм составляло приблизительно 50%.

Использовалась вторая гармоника YAG:Nd импульсного лазера с длительностью импульса $\tau \sim 10$ нс и длиной волны 532 нм. После удвоителя частоты излучение проходило через поляризатор – призму Глана, обеспечивающий остаточную эллиптичность на уровне $\sim 10^{-5}$ по интенсивности. Далее излучение разделялось на два пучка – сильный и пробный, которые фокусировались в кювету толщиной 3 мм из плавленного кварца, содержащую исследуемый раствор серебра. Диаметр перетяжки обоих пучков (по уровню $1/e$) составлял при этом 0,5–0,6 мм, а отношение мощностей сильного и пробного – примерно 13. Регистрация сигналов осуществлялась фотодиодами с постоянной времени 10 мкс.

В экспериментах с пробным полем (ОЭФ, ОЭК) измерялись параметры прошедшего через поляриметр пробного пучка. В экспериментах по исследованию эффектов самовоздействия (НОА, самовращение эллипса поляризации) пробный пучок перекрывался и измерялись параметры сильного поля.

При обработке результатов принималось во внимание, что в реальном эксперименте интенсивность поля накачки всегда имеет некоторое распределение во времени и в пространстве. В наших измерениях использовались медленные фотоприемники и реально измерялись средние по времени величины. Размер площадки фотодиодов превышал диаметр светового пучка, поэтому при измерениях регистрировались усредненные по сечению сигналы. Полагая распределение интенсивности во времени и в поперечном сечении гауссовым, нетрудно получить, что учет пространственно-временного усреднения дает множитель $2\sqrt{2}$.

Эффекты самовоздействия. При разработке метода измерений приняты во внимание следующие обстоятельства. В среде, негиротропной в линейном приближении, нелинейное вращение плоскости поляризации линейно поляризованной волны ($|A_+|^2 = |A_-|^2$) вызвано только нелокальностью нелинейного отклика. В (4) этому эффекту отвечает слагаемое, содержащее g_1 . В случае эллиптической поляризации имеет место дополнительное вращение плоскости поляризации, связанное с локальным нелинейным откликом (член с $\operatorname{Re}\chi_2$). Поскольку в условиях эксперимента поляризация излучения всегда «слабоэллиптическая», то необходимо учитывать оба слагаемых.

Для разделения вкладов локального и нелокального откликов применялся метод, предложенный нами в [16], суть которого заключается в следующем. Заметим, что в (4) $|A_+|^2 - |A_-|^2 = 2|A_x||A_y|\sin(\phi_x - \phi_y)$, 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 локального отклика, в то время как вклад нелокального отклика будет оставаться постоянным.

Подробно схема экспериментальной установки и процедура измерений описаны нами в [16]. Измерения *нелинейного поворота плоскости поляризации* дали следующие результаты. Эффект нелинейной оптической активности сильно зависит от степени агрегации. Значение $\alpha_g/I_{\text{eff}} \propto \text{Re}\Gamma^{(3)}$ для коллоида № 1 оказалось примерно в 80 раз больше, чем для № 2: $\text{Re}\Gamma_1^{(3)} \approx 0,9 \cdot 10^{-16}$ СГСЭ, $\text{Re}\Gamma_2^{(3)} \approx 1,1 \cdot 10^{-18}$ СГСЭ. В обоих случаях среда оказывалась левовращающей. Дать интерпретацию причин возникновения НОА и знака угла поворота в настоящее время затруднительно.

Для нахождения константы χ_2 мы провели эксперимент, в котором измерялся угол поворота эллипса поляризации сильного поля при прохождении через нелинейную среду. Измерения проводились для коллоидного раствора № 1. При изменении интенсивности перед кюветой от 0,7 до 5 МВт/см² поворот эллипса составил $\alpha_{\text{SR}} \approx -(1,8 \pm 0,2)$ мрад для правой поляризации и $\alpha_{\text{SR}} \approx (2,1 \pm 0,2)$ мрад – для левой, при эллиптичности $|F_y|^2/|F_x|^2 \approx 1:6$. Как видно, углы поворота для левой и правой поляризаций несколько отличаются по абсолютной величине, что может быть проявлением нелинейной гиротропии, в соответствии с (4), и приблизительно отвечает НОА при 5 МВт/см². Взяв полуразность этих значений, можно исключить влияние НОА и вычислить величину χ_2 :

$$\text{Re}\chi_2 = 1,3 \cdot 10^{-11} \text{ ед. СГСЭ.}$$

В тех же экспериментах измерялось нелинейное поглощение световой волны в коллоидном растворе серебра, что позволяет определить величину мнимой части суммы компонент χ_1 и χ_2 :

$$\text{Im}(\chi_1 + \chi_2) [\text{СГСЭ}] = 2\sqrt{2} \frac{\delta(e^{-2l\delta} - T)}{T(1 - e^{-2l\delta})} \times \frac{cn_0 \lambda [\text{СГСЭ}]}{16\pi^3 \cdot 10^{13} I_0 [\text{МВт/см}^2]} \approx -1,1 \cdot 10^{-10}, \quad (12)$$

где T – коэффициент пропускания (по интенсивности) с учетом как линейного, так и нелинейного поглощения; $\delta = 1,15 \text{ см}^{-1}$ – амплитудный коэффициент линейного поглощения; $l = 3 \text{ мм}$ – длина пути света в нелинейной среде; I_0 – пиковая интенсивность на оси пучка перед кюветой. В эксперименте пропускание составило $T \approx 0,65$ при $I_0 \approx 6 \text{ МВт/см}^2$.

Перейдем к описанию экспериментов с пробным полем.

Оптический эффект Керра. Для измерения величины ОЭК использовалась схема, показанная на рис. 1. Поляризация пробного пучка была под углом

45° к направлению поляризации сильного. На пути пробного пучка после кюветы располагался фазовый элемент, позволяющий вносить разность фаз между

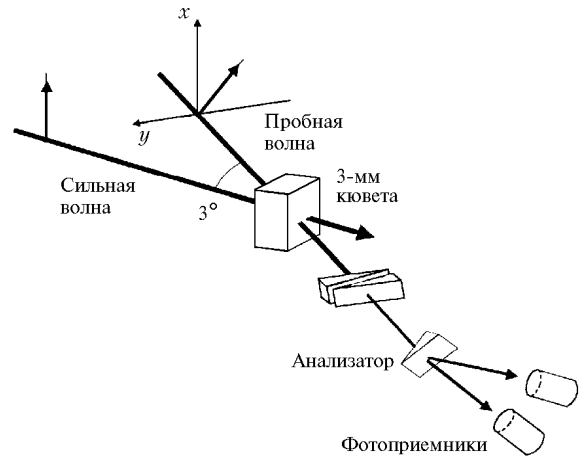


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования оптического эффекта Керра

его x - и y -компонентами. Далее пробный пучок проходил анализатор, ориентированный так же, как и в предыдущей схеме (ось под углом 45° к оси x). Выделенные анализатором пучки попадали на фотоприемники, сигналы с которых можно записать следующим образом:

$$I_1 = \frac{1}{2} (|S_x|^2 + |S_y|^2 - 2|S_x||S_y|\cos\Delta\phi),$$

$$I_2 = \frac{1}{2} (|S_x|^2 + |S_y|^2 + 2|S_x||S_y|\cos\Delta\phi), \quad (13)$$

где $\Delta\phi$ – разность фаз между компонентами x и y . $\Delta\phi$ содержит нелинейный фазовый сдвиг $\Delta\phi^{\text{нл}}$, набираемый в среде, и разность фаз, вносимую фазовым элементом $\Delta\phi_0$:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_0 + \Delta\phi^{\text{нл}}. \quad (14)$$

В эксперименте измерялся разностный сигнал $I_2 - I_1$, который при малом нелинейном сдвиге фаз можно записать так:

$$\Delta I \equiv I_2 - I_1 \approx 2|S_x||S_y|(\cos\Delta\phi_0 - \Delta\phi^{\text{нл}}\sin\Delta\phi_0). \quad (15)$$

Фазовым элементом устанавливался сдвиг $\Delta\phi_0 = -\pi/2$, при этом нелинейный сдвиг выражался через измеряемые величины (учитывая, что $|S_x| = |S_y|$) следующим образом:

$$\Delta\phi^{\text{нл}} = \Delta I / 2 |S_x|^2. \quad (16)$$

Результаты измерений ОЭК для наших образцов даны на рис. 2. На графике приведена величина нелинейного фазового сдвига между x - и y -компонентами пробного пучка в зависимости от интенсивности накачки, определенная из экспериментальных данных согласно (16).

Обратный эффект Фарадея. Схема эксперимента по регистрации ОЭФ отличалась от схемы, приведенной на рис. 1, тем, что фазовый элемент помещался в сильный пучок до кюветы с коллоидом. Сильно-

му пучку с помощью фазового элемента придавалась правая циркулярная поляризация. В эксперименте измерялся угол поворота плоскости поляризации пробного пучка. Для этого он направлялся на анализатор,

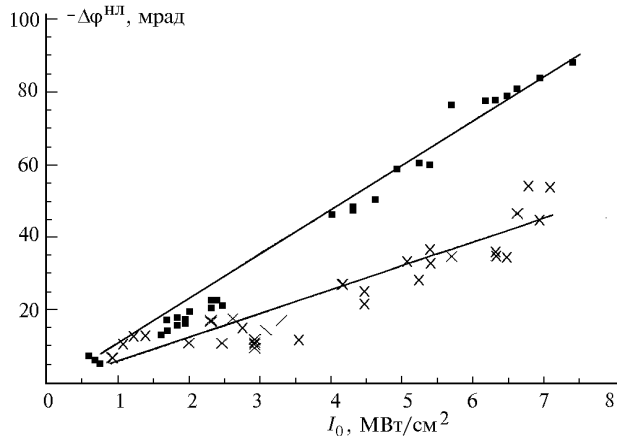


Рис. 2. Зависимость нелинейного фазового сдвига между x - и y -компонентами пробного поля от интенсивности сильного поля. Черные квадраты – коллоид № 1, кресты – коллоид № 2

оси которого ориентированы под углом 45° к оси x . Анализатор разделял пробное поле на два ортогонально поляризованных пучка, которые затем попадали на фотодетекторы. Сигналы с детекторов выражаются через угол α между осью x и плоскостью поляризации пробного поля:

$$I_1 = |S_x|^2 \cos^2(45^\circ - \alpha), \quad I_2 = |S_x|^2 \sin^2(45^\circ - \alpha). \quad (17)$$

При малом α справедливо

$$\alpha \approx \frac{I_1 - I_2}{2|S_x|^2}. \quad (18)$$

На рис. 3 приведены зависимости угла поворота плоскости поляризации пробного пучка в схеме ОЭФ от интенсивности сильного пучка для двух коллоидных растворов различной степени агрегации. Величина угла α находилась по формуле (18).

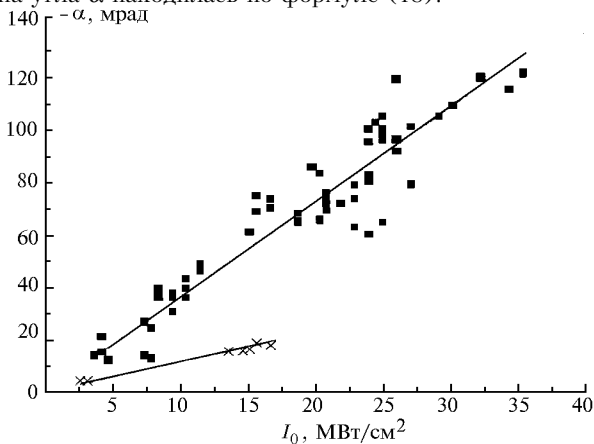


Рис. 3. Зависимость угла поворота плоскости поляризации пробного поля от интенсивности сильного поля с круговой поляризацией. Черные квадраты – коллоид № 1, кресты – коллоид № 2

Обращает на себя внимание тот факт, что данные эксперименты не выявили какого-либо насыщения ни ОЭФ, ни ОЭК при повышении интенсивности падающего излучения вплоть до 35 МВт/см^2 .

Перейдем теперь к определению констант кубической нелинейности по экспериментальным данным. Из измерений ОЭФ находим комбинацию $\chi_1 - 2\chi_2$:

$$\begin{aligned} \text{Re}(\chi_1 - 2\chi_2) [\text{СГСЭ}] &= \\ &= 2\sqrt{2} \frac{\lambda \alpha}{l} \frac{n_0^2 c [\text{СГСЭ}]}{4\pi^3 \cdot 10^{13} I_{\text{eff}} [\text{МВт/см}^2]}, \quad (19) \end{aligned}$$

где введена эффективная интенсивность $I_{\text{eff}} = \left(\int_0^l I(z) dz \right) / l$ для учета ослабления сильного поля

из-за линейного поглощения в среде. Поглощение в сильноагрегированном коллоиде при толщине кюветы $l = 3 \text{ мм}$ составляло 50%, что отвечает $I_{\text{eff}} \approx 0,72I_0$, где I_0 – интенсивность перед кюветой, на оси пучка в максимуме импульса. Подставляя численные значения из рис. 3, получаем $\text{Re}(\chi_1 - 2\chi_2) = -(1,14 \pm 0,06) \times 10^{-10}$ ед. СГСЭ для коллоида № 1, $\text{Re}(\chi_1 - 2\chi_2) = -(3,6 \pm 0,25) \cdot 10^{-11}$ ед. СГСЭ для коллоида № 2.

Величина двулучепреломления вследствие ОЭК пропорциональна сумме нелинейных коэффициентов χ_1 и $2\chi_2$. Аппроксимируя данные на рис. 2 линейной зависимостью, находим величину $\text{Re}(\chi_1 + 2\chi_2) = -(1,9 \pm 0,24) \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ для коллоида № 1, $\text{Re}(\chi_1 + 2\chi_2) = -(9,0 \pm 3,6) \cdot 10^{-11}$ ед. СГСЭ для коллоида № 2.

Объединяя результаты измерений ОЭФ и ОЭК, можно получить величину χ_1 :

$$\text{Re}\chi_1 = -(1,5 \pm 0,15) \cdot 10^{-10} \text{ ед. СГСЭ для коллоида №1,}$$

$$\text{Re}\chi_1 = -(6,0 \pm 1,8) \cdot 10^{-11} \text{ ед. СГСЭ для коллоида №2.}$$

Обращает на себя внимание тот факт, что значение $\chi_2 = -(1,9 \pm 0,75) \cdot 10^{-11}$ ед. СГСЭ, которое может быть получено по измерениям ОЭФ и ОЭК, значительно (в том числе по знаку) отличается от величины, полученной измерением самовращения эллипса поляризации. Удовлетворительного объяснения этому различию в настоящее время нет.

Поляризационные измерения $\text{Re}(\chi_1 + \chi_2)$ и измеренное $\text{Im}(\chi_1 + \chi_2)$ (напомним, что $\chi_{1111} = (\chi_1 + \chi_2)/3$) дают величину $|\chi_{1111}| \approx 6,7 \cdot 10^{-11}$ СГСЭ, что близко к восприимчивости агрегированного водного коллоида ($|\chi_{1111}| \sim 10^{-10}$ СГСЭ), измеренной по эффективности вырожденного четырехфотонного рассеяния (ВЧР) [4] на длине волны 532 нм, и существенно превышает нелинейную восприимчивость мономеров $|\chi_{1111}| \sim 10^{-13}$ СГСЭ [22]. При этом согласно нашим измерениям ОЭК и ОЭФ нелинейная восприимчивость наиболее значительно растет на начальной стадии агрегации, когда из мономеров образуются малые агрегаты, состоящие из 2–3 наночастиц. (Отметим, что этот результат соответствует данным работы [4], измеренным для водного боргид-

ридного коллоида методом ВЧР). Дальнейшее увеличение размеров кластеров до $100 \div 1000$ частиц вызывает более слабый рост $\chi^{(3)}$. Это означает, что ключевым моментом для усиления нелинейных откликов является обеспечение условий коллективного резонанса на частоте падающего излучения, что вполне выполнимо уже в случае двух достаточно близкорасположенных мономеров благодаря взаимодействию индуцированных диполей (или мультиполей). Действительно, увеличение локального поля по отношению к падающему для резонансных мод в бинарном приближении дает $E_{i \text{ res}}/E_0 \sim \epsilon_1^2/3\epsilon_0 \epsilon_2 = 18$ для $\lambda = 532$ нм, где $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ и ϵ_0 – диэлектрические проницаемости металлической частицы и окружающей среды, что сравнимо со значением фактора усиления для больших агрегатов, полученного численными методами [12].

Заключение

В работе изучены поляризационные эффекты в агрегированном коллоидном растворе серебра, вызванные кубической нелинейностью оптического отклика с учетом пространственной дисперсии. Впервые наблюдались обратный эффект Фарадея, оптический Керр-эффект и самовращение эллипса поляризации в наноконструкциях серебра. В тех же условиях измерялась константа нелинейной оптической активности.

Измерения компонент тензора $\hat{\chi}^{(3)}$ локальной нелинейной восприимчивости показали, что для коллоида Ag(PVP) не наблюдается уменьшение нелинейных констант, по крайней мере при интенсивностях ~ 35 МВт/см². По-видимому, можно говорить, что в данном коллоиде в указанном диапазоне интенсивностей не происходит заметной модификации локальных конфигураций мономеров. Другими словами, те группы из нескольких мономеров, для которых выполняется условие коллективного резонанса, в основном остаются неизменными, и в силу этого сохраняется большая величина нелинейного отклика. Вместе с тем уменьшение нелокальной нелинейности при интенсивности выше некоторой говорит о пороговом изменении структуры агрегатов на размерах порядка длины волны.

Поляризационные измерения позволили измерить соотношение независимых констант локальной нелинейности. Полученное соотношение $\text{Re}\chi_2/\text{Re}\chi_1 \approx -0,09$ существенно отличается от типичных значений $\sim 0,5$ для твердотельных сред [23], характерных для нерезонансного электронного механизма нелинейности. Этот факт можно рассматривать как довод в пользу существенной роли инерционных вкладов в механизм нелинейности агрегированных коллоидов серебра при наносекундных длительностях импульсов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 99-02-16670 и № 01-02-06047, а также Американского фонда гражданских исследований и развития для

независимых государств бывшего Советского Союза (CRDF), грант RE1-2229.

1. *Смирнов Б.М.* Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 133 с.
2. *Chang R.K., Furtak T.E.* (eds.) Surface-Enhanced Raman Scattering. New York; London: Plenum Press, 1982. 408 с.
3. *Бутенко А.В., Шалаев В.М., Штокман М.И.* Гигантские примесные нелинейности в оптике фрактальных кластеров // Ж. эксперим. и теор. физ. 1988. Т. 94. Вып. 1. С. 107–124.
4. *Раутиан С.Г., Сафонов В.П., Чубаков П.А., Шалаев В.М., Штокман М.И.* Гигантское параметрическое рассеяние света на кластерах серебра // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. Вып. 4. С. 200–203.
5. *Акимов И.А., Баранов А.В., Дубков В.М., Петров В.И., Сулабэ Е.А.* Влияние формы и агрегации частиц серебра на усиление спектров комбинационного рассеяния и второй гармоники // Оптика и спектроскопия. 1987. Т. 63. Вып. 6. С. 1276–1279.
6. *Данилова Ю.Э., Драчев В.П., Перминов С.В., Сафонов В.П.* Нелинейность коэффициентов преломления и поглощения металлических фрактальных кластеров в коллоидных растворах // Изв. РАН. Сер. физ. 1996. Т. 60. № 3. С. 18–22.
7. *Lepeshkin N.N., Kim W., Safonov V.P., Zhu J.G., Armstrong R.L., White C.W., Zühr R.A., Shalaev V.M.* Optical nonlinearities of metal-dielectric composites // J. Nonlinear Opt. Phys. and Materials. 1999. V. 8. № 2. P. 191–210.
8. *Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Усманов Т.* Генерация третьей гармоники пикосекундного излучения Nd:YAG-лазера в коллоидных растворах платины и меди // Квант. электрон. 2001. Т. 31. № 2. С. 185–186.
9. *Kim W., Safonov V.P., Shalaev V.M., Armstrong R.L.* Fractals in microcavities: Giant coupled, multiplicative enhancement of optical responses // Phys. Rev. Lett. 1999. V. 82. № 24. P. 4811–4814.
10. *Гейнц Ю.Э., Землянов А.А., Зуев В.Е., Кабанов А.М., Погодаев В.А.* Нелинейная оптика атмосферного аэрозоля. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 260 с.
11. *Маркель В.А., Муратов Л.С., Штокман М.И.* Теория и численное моделирование оптических свойств фракталов // Ж. эксперим. и теор. физ. 1990. Т. 98. Вып. 3. С. 819–837.
12. *Shalaev V.M.* Nonlinear optics of random media: Fractal composites and metal-dielectric films. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 158 p.
13. *Stockman M.I.* Inhomogeneous eigenmode localization, chaos, and correlations in large disordered clusters // Phys. Rev. E. 1997. V. 56. № 6. P. 6494–6507.
14. *Safonov V.P., Shalaev V.M., Markel V.A., Danilova Yu.E., Lepeshkin N.N., Kim W., Rautian S.G., Armstrong R.L.* Spectral dependence of selective photomodification in fractal aggregates of colloidal particles // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. № 5. P. 1102–1105.
15. *Данилова Ю.Э., Маркель В.А., Сафонов В.П.* Поглощение света случайными серебряными кластерами // Оптика атмосфер. и океана. 1993. Т. 6. № 11. С. 1436–1446.
16. *Драчев В.П., Перминов С.В., Раутиан С.Г., Сафонов В.П.* Гигантская нелинейная оптическая активность в агрегированном наноконструкте серебра // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 68. Вып. 8. С. 618–622.

17. *Maker P., Terhune R., Savage C.* Intensity-dependent changes in the refractive index of liquids // *Phys. Rev. Lett.* 1964. V. 12. № 11. P. 507–509.
18. *Арутюнян В.М., Папазян Т.А., Адоц Г.Г., Карменян А.В., Ишханян С.П., Хольц Л.* Резонансное вращение плоскости поляризации в парах калия // *Ж. эксперим. и теор. физ.* 1975. Т. 68. Вып. 1. С. 44–50.
19. *Бонч-Бруевич А.М., Костин Н.Н., Ходовой В.А.* Резонансное двойное лучепреломление в электрическом поле световой волны // *Письма в ЖЭТФ.* 1966. Т. 3. Вып. 11. С. 425–429.
20. *Akhmanov S.A., Lyakhov G.A., Makarov V.A., Zharikov V.I.* Theory of nonlinear optical activity in isotropic media and liquid crystals // *Optica acta.* 1982. V. 29. № 10. P. 1359–1369.
21. *Hirai H.* Formation and catalytic functionality of synthetic polymer-noble metal colloid // *J. Macrom. Sci. Chem.* 1979. V. A13. P. 633–649.
22. *Ricard D., Roussignol P., Flytzanis C.* Surface-mediated enhancement of optical phase conjugation in metal colloids // *Opt. Lett.* 1985. V. 10. № 10. P. 511–513.
23. *Азаренков А.Н., Альтшулер Г.В., Белашенков Н.Р., Козлов С.А.* Нелинейность показателя преломления лазерных твердотельных диэлектрических сред // *Квант. электрон.* 1993. Т. 20. № 8. С. 733–757.

V.P. Drachev, S.V. Perminov, S.G. Rautian, V.P. Safonov, E.N. Khaliullin. **Polarization optical nonlinearities in silver colloidal aggregates.**

Local and nonlocal optical responses in cubic nonlinear isotropic medium – aggregated silver colloidal solution – were studied. Nonlinear polarization effects in pump – probe technique were considered phenomenologically. Inverse Faraday effect, optical Kerr effect, and self-induced rotation of polarization ellipse in disordered fractal medium were observed for the first time. Components of tensors of local and nonlocal nonlinearities of silver colloidal solutions with different degree of aggregation were measured.