

П.М. ТОМЧУК, М.С. БРОДИН, В.І. ВОЛКОВ, В.Р. ЛЯХОВЕЦЬКИЙ

Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03028)

УДК 535.015

ОПТИЧНА КУБІЧНА НЕЛІНІЙНІСТЬ НАНОСТРУКТУР БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ

Теоретично розглянуто механізми виникнення дисипативної і недисипативної оптичної нелінійності в ансамблі металевих наночастинок (НЧ), інкорпорованих в діелектричну матрицю. Досліджено вплив форми і розмірів наночастинок на оптичні нелінійності. Оскільки дисипативна нелінійність визначається гарячими електронами, то проведено детальний аналіз факторів, що визначають явище розігріву електронів у цих системах (зокрема: особливості поглинання світла малими частинками, електрон-гратковий енергообмін у таких частинках, тепловідвід в матрицю тощо). Приведено короткий огляд експериментальних робіт з дослідження кубічної оптичної нелінійності наноструктур благородних металів, в основному, золота і срібла. Огляд подано під кутом зору виявлення впливу геометричних параметрів НЧ на величину кубічної сприйнятливості $\chi^{(3)}$, її залежності від оточення, а також від довжини хвилі по відношенню до поверхневого плазмонного резонансу (SPR). Зокрема, показано істотне підсилення нелінійності не лише в резонансі з плазмоном, а і в стороні від нього. Звернуто увагу на висновки робіт щодо природи нелінійності.

Ключові слова: нелінійна сприйнятливість, металеві наночастинки, плазмонний резонанс, дисипативні та недисипативні механізми нелінійності.

1. Вступ

Останніми роками значно розширились рамки експериментальних і теоретичних досліджень оптичних нелінійностей наноструктур благородних металів – Au, Ag, Cu. Пов'язано це з істотним (на декілька порядків) підсиленням нелінійностей в таких структурах при високій їх швидкодії, що може бути використано в надшвидких комунікаціях, збереження оптичної інформації, оптичних обмежувачах, в all-optical switching – приладах та ін. Таке підсилення значною мірою пов'язано з високими внутрішніми локальними полями, що виникають всередині та навколо наночастинок в резонансі з поверхневими плазмонними коливаннями. Саме для благородних металів плазмонні резонанси розташовані в зручній – в видимій або близькій УФ – спектральній області, і це підсилює інтерес до їх наноструктур. Ще в ранніх роботах [1, 2] було отримано значення кубічної нелінійності порядку 10^{-7} esu для силікатного скла з добавкою НЧ золота [1], а також НЧ срібла і міді [2] на частотах плазмонних резонансів (ПР). Гі-

гантське підсилення генерації другої гармоніки [3] і генерації третьої гармоніки [4] спостерігалось в острівцевих плівках срібла. Зокрема, в нашій роботі [5] для наноострівцевих плівок золота, посаджених на скляну підкладку для наносекундного випромінювання з довжиною хвилі 532 нм, близької до плазмонного піка 560 нм, було отримано $\chi^{(3)} = -8,2 \cdot 10^{-5}$ esu. Загалом, наноструктуровані системи, що досліджувались в наявних на сьогоднішній день роботах, являли собою або твердотільні композити діелектрик + НЧ [6–9], колоїдні композити [10–13], або наноструктуровані плівки, посаджені на діелектричні чи напівпровідникові підкладки [5, 14–16].

Оптична нелінійність в ансамблі металевих наночастинок зумовлена як дисипативними, так і недисипативними механізмами. Дисипативний механізм нелінійності пов'язаний з виникненням під дією опромінення в металевих кластерах гарячих електронів. Основною характеристикою гарячих електронів є їх температура, яка визначається поглинутою електронами світловою енергією (від лазера) і інтенсивністю електрон-граткового енергообміну в металевих кластерах. У роботі одного із авторів [17] розвинута теорія поглинання світла в

© П.М. ТОМЧУК, М.С. БРОДИН, В.І. ВОЛКОВ,
В.Р. ЛЯХОВЕЦЬКИЙ, 2013

НЧ залежно від розмірів і форми, розглянуто також особливості поглинання як монохроматичної хвилі [18], так і ультракороткого лазерного імпульсу [19]. Була також побудована теорія поверхневого і об'ємного енергообміну і встановлені розмірні залежності електрон-граткового енергообміну [17, 20].

Дана стаття є спробою дати певний, хай і не зовсім повний, огляд наявних публікацій з цієї тематики, зокрема і огляд власних досліджень.

2. Теорія

Нелінійні оптичні властивості металевих наночастинок і їх ансамблів пов'язані, як правило, з плазмовими резонансами. Плазмові резонанси – це колективні коливання електронної підсистеми металевих наночастинок (НЧ) відносно йонного каркасу. Кількість плазмових резонансів, їх положення на шкалі частот і їх півширини залежать від форми НЧ. В частинці сферичної форми має місце один плазмовий резонанс, у сфероїдальній (еліпсоподібній) плазмових резонансів – два, а в еліпсоподібних НЧ таких резонансів – три.

Нелінійності оптичних властивостей НЧ носять як дисипативний, так і не дисипативний характер. Щоб краще зрозуміти природу дисипативної і не дисипативної нелінійності запишемо найпростіше рівняння для колективних дипольних коливань електронної підсистеми НЧ, які виникають під дією зовнішньої електронної складової електромагнітної хвилі:

$$E(t) = E_0 \cos \omega t. \quad (1)$$

В (1) E_0 – амплітуда, а ω – частота хвилі.

Введемо електричний дипольний момент НЧ:

$$\mathbf{d} = V e n \mathbf{z}_0, \quad (2)$$

де V – об'єм НЧ, e – заряд електрона, n – концентрація електронів, \mathbf{z}_0 – вектор зміщення електронного центра мас відносно йонного.

У випадку сферичної форми НЧ для $\mathbf{z}_0(t)$ отриметься рівняння [21, 22]:

$$\ddot{z}_0 + \gamma \dot{z}_0 + \omega_s^2 z_0 = \frac{e}{m} E_0 \cos \omega t. \quad (3)$$

В (3) введено такі позначення: γ – декремент згасання, ω_s – частота плазмового резонансу, m – маса електрона.

Для сферичної форми НЧ частота плазмового дипольного резонансу дорівнює:

$$\omega_s = \frac{\omega_L}{\sqrt{3}}, \quad (4)$$

де ω_L – ленгмюрівська плазмова частота

$$\omega_L = \left(\frac{4\pi e^2 n}{m} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

У випадку еліпсоїдальної форми НЧ дипольні коливання вздовж головних осей еліпсоїда відбуваються зі своєю частотою ω_j і своїм декрементом γ_j , тобто, можна записати:

$$\ddot{d}_j + \gamma_j \dot{d}_j + \omega_j^2 d_j = V \frac{e^2 n}{m} E_0^{(j)} \cos \omega t. \quad (6)$$

При цьому частота плазмового резонансу дорівнює [22]:

$$\omega_j = \sqrt{L_j} \omega_L, \quad (7)$$

де L_j – фактор деполіризації (для сферичної форми $L_j = \frac{1}{3}$).

Розклад довільних (в розумінні напрямку) дипольних коливань в еліпсоподібних НЧ на незалежні коливання вздовж головних осей еліпсоїда можливе тільки в лінійному наближенні.

Тепер поговоримо про нелінійності.

Дисипативна нелінійність пов'язана з тим, що декремент γ в (3) (або γ_j в (6)) починає при певних полях E_0 залежати від цих полів, тобто $\gamma = \gamma(E_0)$.

При опромінюванні НЧ лазерним потоком електронний газ частинки може розігріватись: електрони стають гарячими. Завдяки електрон-гратковому енергообміну розігріватись може і гратка НЧ. Електронна температура залежить від величини електричного поля E_0 . Від величини цього поля стає залежною також температура гратки НЧ. А оскільки величина γ визначається процесами розсіяння в об'ємі і на поверхні НЧ, а інтенсивність механізмів розсіяння залежать від температури електронів і гратки НЧ, то цим визначається дисипативна нелінійність.

Тепер про недисипативну нелінійність. При зміщенні положення центра мас електронної підсистеми НЧ відносно положення центра мас йонної підсистеми виникає електростатична сила, яка протидіє просторовому рознесенню заданих центрів мас.

Третій член в (3) отриманий в цьому (лінійному) наближенні. Проте, при збільшенні величини зміщення центрів мас електростатична сила починає нелінійно залежати від цього зміщення. Це приводить до появи нелінійних дипольних коливань. Рівняння (3), (6) стають нелінійними.

2.1. Недисипативні нелінійності

Феноменологічні рівняння (3) і (6) відповідають квадратичній залежності потенціальної енергії, яка виникає внаслідок рознесення центрів мас електронної і йонної підсистем. В більш загальному випадку цю енергію можна записати у вигляді

$$u(z_0) = \frac{1}{2}k z_0^2 - \frac{1}{3}m\beta z_0^3 - \frac{1}{4}m\delta z_0^4. \quad (8)$$

Якщо залишити тільки перший член розкладу, то отримуємо рівняння (3) (при цьому $\omega_s^2 = k/m$).

В загальному випадку будемо мати

$$\ddot{z}_0 + \gamma \dot{z}_0 + \omega_s^2 z_0 = \frac{e}{m} E_0 \cos \omega t + \beta z_0^2 + \delta z_0^3. \quad (9)$$

У феноменологічному підході частота, декремент і параметри, які характеризують нелінійність, залишаються невизначеними. Їх вигляд потрібно задавати виходячи з більш точних теорій.

Під час теоретичного дослідження плазмових резонансів в НЧ використовують як мікроскопічний підхід [23, 24], так і більш простий метод, заснований на гідродинамічному наближенні [21, 26]. Останній метод (оскільки простіший) дає певні переваги при дослідженні нелінійних плазмових коливань. Ми коротко на ньому зупинимось відсилаючи читача за деталями до роботи [21].

У гідродинамічному (континуальному) наближенні електронний газ НЧ характеризується концентрацією $n_e(\mathbf{r}, t)$ і середньою гідродинамічною швидкістю $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$. Ці величини є функціями координат (\mathbf{r}) і часу (t). Вихідними служать рівняння, які визначають ці величини:

$$\frac{\partial}{\partial t} n_e + \nabla(\mathbf{v} n_e) = 0, \quad (10)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{v} + (\mathbf{v} \nabla) \mathbf{v} = \frac{\mathbf{F}}{m}, \quad (11)$$

де

$$\mathbf{F} = e \mathbf{E}(t) - e\{\nabla \Phi_e + \nabla \Phi_i\} - \nabla p_e. \quad (12)$$

В (11) \mathbf{F} – повна сила, яка діє на електронну підсистему. Вона складається з дії електричного поля лазерної хвилі \mathbf{E} , а також дії градієнтів електронного (Φ_e) і йонного (Φ_i) потенціалів, а також градієнтів тиску (\mathbf{p}). Поле \mathbf{E} в межах НЧ в дипольному наближенні вважається просторово однорідним.

Якщо ввести вектор, який характеризує положення центра мас електронної підсистеми НЧ:

$$\mathbf{u} = N_e^{-1} \int d^3 r n_e(\mathbf{r}, t) \mathbf{r}, \quad (13)$$

де N_e – число електронів в НЧ, то з використанням рівнянь (10) і (11) для \mathbf{u} отримуємо рівняння руху:

$$m_e \ddot{\mathbf{u}} = N_e^{-1} \langle \mathbf{F} \rangle. \quad (14)$$

В (14)

$$\langle \mathbf{F} \rangle = e \mathbf{E}(t) N_e - \int d^3 r \left\{ e[\nabla \Phi_e(\mathbf{r}, t) + \nabla \Phi_i(\bar{\mathbf{r}}, t)] n_e(\mathbf{r}, t) + \nabla p_e(\mathbf{r}, t) \right\}. \quad (15)$$

Якщо обмежитись наближенням, в якому електронна підсистема як єдине ціле (без деформацій) зміщується відносно йонної підсистеми, то тоді можна записати:

$$\left. \begin{aligned} n_e(\mathbf{r}, t) &= n_e^{(0)}(|\mathbf{r} - \mathbf{u}(t)|) \\ \Phi_e(\mathbf{r}, t) &= \Phi_e^{(0)}(|\mathbf{r} - \mathbf{u}(t)|) \\ p_e(\mathbf{r}, t) &= p_e^{(0)}(|\mathbf{r} - \mathbf{u}(t)|) \end{aligned} \right\}, \quad (16)$$

де $n_e^{(0)}$, $\Phi_e^{(0)}$, $p_e^{(0)}$ – рівноважні значення відповідних величин.

Враховуючи те, що в термодинамічній рівновазі (за відсутності $\mathbf{E}(t)$) має місце рівність:

$$e[\nabla \Phi_e^{(0)} + \nabla \Phi_i^{(0)}] + \nabla p_e = 0, \quad (17)$$

отримуємо із (15):

$$\langle \mathbf{F} \rangle = e \mathbf{E}(t) N_e - \int d^3 r e \nabla \Phi_i(\mathbf{r}) n^{(0)}(|\mathbf{r} - \mathbf{u}(t)|). \quad (18)$$

Рівняння (14) і сила (13) повністю визначають нелінійні дипольні коливання електронної підсистеми НЧ. На основі (14) і (18) в [21] розглянуто нелінійні дипольні коливання в сферично симетричній НЧ. Зокрема, в (18) було використано

$$\Phi_i^{(0)} = \int \frac{d^3 r' \rho_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = V \rho_i \begin{cases} \left(3 - \frac{r^2}{R^2}\right) / 2R, & \text{при } r < R, \\ 1/r, & \text{при } r > R. \end{cases} \quad (19)$$

В (19)

$$\rho_i = e N_i Z_i / V = \text{const} \quad (20)$$

– густина йонного заряду, N_i – кількість йонів в об'ємі V , Z_i – кратність заряду, R – радіус НЧ.

Крім того, в [21] прийнято напрямком зміщення центра мас \mathbf{u} за вісь $0x$ і концентрація електронів в НЧ $n_e(\bar{r}, t)$ задавалась у вигляді

$$n_e(\mathbf{r}, t) = n_0 \Delta_0(R - |\mathbf{r} - \mathbf{x}|), \quad (21)$$

n_0 – рівноважна концентрація електронів, Δ_0 – сходинкоподібна функція:

$$\Delta_0(y) = \begin{cases} 1, & y > 0 \\ 0, & y < 0. \end{cases}$$

В цьому наближенні в [21] було отримано для нейтральної сферично симетричної НЧ нелінійне (з точністю до четвертого порядку) рівняння дипольних коливань:

$$\ddot{x} + 2\Gamma\dot{x} + \omega_s^2 x - \frac{9}{16} \frac{\omega_s^2}{R} x |x| + \frac{1}{32} \frac{\omega_s^2}{R^3} x |x|^3 = \frac{e}{m} E(t). \quad (22)$$

Зауважимо, що частоту коливань і параметри нелінійності в гідродинамічному наближенні отримуємо безпосередньо. В той самий час параметр згасання (2Γ) вводиться чисто феноменологічно (із фізичних міркувань). Для отримання виразу коефіцієнта згасання потрібна більш точна теорія, яка враховує специфіку розсіяння електронів в об'ємі і на поверхні НЧ. Про це буде далі.

У роботі [25] подібним методом було розглянуто нелінійні дипольні коливання в НЧ, форма якої являє собою еліпсоїд обертання (сфероїд). В еліпсоїдних НЧ можна незалежно розглянути нелінійні дипольні коливання тільки у випадку, коли генеруюче ці коливання зовнішнє електричне поле направлено строго по осі симетрії. В загальному ж випадку дипольні коливання вздовж головних осей еліпсоїда (зі своїми частотами і декриментами) в нелінійному наближенні взаємно пов'язані. Тому в [25] був розглянутий найпростіший випадок нелінійного дипольного коливання вздовж осі симетрії сфероїда. Якщо ввести безрозмірне зміщення центра мас електрона (відносно йонів) $\alpha = z_0/R_{\parallel}$ (де z_0 – зміщення вздовж осі $0z$, яка направлена по осі симетрії сфероїда, а R_{\parallel} – більший

радіус кривизни витягнутого сфероїда), то для α в [25] отримано рівняння

$$\ddot{\alpha} + \gamma_{\parallel} \dot{\alpha} + \omega_{\parallel}^2 \alpha + \omega_L^2 \delta(e_p) \alpha^3 = \frac{eE(t)}{mR_{\parallel}}. \quad (23)$$

В (23) $\omega_{\parallel} = \sqrt{L_{\parallel}} \omega_L$, L_{\parallel} – фактор деполаризації вздовж осі $0z$. Крім того, параметр нелінійності дорівнює:

$$\delta(e_p) = \frac{4}{315} \frac{e_p^2}{1 - e_p^2} - \frac{13}{12 e_p^2} + \frac{5}{4 e_p^4} - \frac{5 - 6 e_p^2 + e_p^4}{8 e_p^5} \ln \left(\frac{1 + e_p}{1 - e_p} \right) + \frac{1 - e_p^2}{16 e_p^4} \left\{ \frac{5}{2} - \frac{3}{2 e_p^2} + \frac{3(1 - e_p^2)^2}{4 e_p^3} \ln \left(\frac{1 + e_p}{1 - e_p} \right) \right\}. \quad (24)$$

В формулі (24) e_p – ексцентриситет.

У випадку витягнутого сфероїда $e_p \equiv \left(1 - \frac{R_{\perp}^2}{R_{\parallel}^2} \right)^{1/2}$.

(На жаль в [25] у виразі для $\delta(e_p)$ описка: в третьому члені в (24) в роботі [25] замість потрібного $\frac{5}{4 e_p^4}$ стоїть $\frac{5}{2 e_p^4}$).

В (23) величину згасання γ_{\parallel} введено чисто формально з фізичних міркувань.

Звернемо увагу на те, що у випадку сфероїдальної форми зникає квадратична нелінійність, характерна для сферичної форми, проте з'являється кубічна нелінійність (відсутня в сферичній НЧ).

Було б цікаво зробити в (23) граничний перехід до випадку сфери. На жаль, цього зробити не можна, оскільки остаточний аналітичний вираз (23) отримано в наближенні $0 < e_p < 1$. (А перехід до сфери означає $e_p \rightarrow 0$).

Отже, можна зробити висновок, що характер недисипативної нелінійності залежить від форми НЧ. У випадку нелінійності рівняння (23) можна розв'язати наближено методом теорії збурення. При цьому отримуємо для дипольного моменту вираз:

$$d \approx d_1 + d_3, \quad (25)$$

де

$$d_1 = \frac{V}{4\pi} \frac{\omega_L^2}{\omega_{\parallel}^2 - \omega^2} E_0 \cos \omega t, \quad (26)$$

$$d_3 = \frac{V\delta(e_p)}{16\pi R_{\parallel}^2} \frac{(em)^2\omega_L^3}{(\omega_{\parallel}^2 - \omega^2)^3} E_0^3 \left\{ \frac{3 \cos \omega t}{\omega_{\parallel}^2 - \omega^2} + \frac{\cos 3\omega t}{\omega_{\parallel}^2 - (3\omega)^2} \right\}. \quad (27)$$

На закінчення цього розділу отримаємо вираз для енергії, яку в одиницю часу поглинає НЧ при генерації зовнішнім полем (1) дипольного моменту (в лінійному наближенні).

Отже, поле (1) генерує в НЧ струм

$$\mathfrak{I} = \dot{d} = e V n \dot{z}_0. \quad (28)$$

Середня за період поглинута енергія буде дорівнювати

$$Q = \langle E(t)\mathfrak{I}(t) \rangle = E_0 \langle \cos \omega t \dot{d} \rangle, \quad (29)$$

де $\langle \dots \rangle$ означає усереднення за період.

Підставляючи в (29) розв'язок (3), отримуємо

$$Q = \frac{3}{8\pi} E_0^2 V \frac{\gamma \omega_s^2 \omega^2}{(\omega^2 - \omega_s^2)^2 + (\gamma \omega)^2}. \quad (30)$$

Зауважимо, що у випадку, коли на масштабі порядку довжини оптичної хвилі поглинаючих НЧ знаходиться мала кількість, то сумарну поглинуту енергію потрібно виражати як добуток кількості НЧ на енергію, що поглинається однією частинкою, а не користуватись формулами геометричної оптики і поняттям показника заломлення.

2.2. Дисипативна нелінійність

При розгляді дисипативної нелінійності в попередньому розділі ми бачили, що в теоріях, заснованих на континуальному наближенні (гідродинамічне наближення), можна отримати частоти дипольних коливань, а також встановити параметри недисипативної нелінійності. Що стосується дисипації, то в цих теоріях вона описувалась феноменологічними параметрами (γ_j), які вводились в теорію з фізичних міркувань. Більш точна кінетична теорія повинна встановлювати зв'язок параметрів дисипації (γ_j) з механізмами розсіяння електронів (в об'ємі і на поверхні НЧ). Точніше, така теорія повинна давати залежність параметрів дисипації (γ_j) від температури гарячих електронів і температури ґратки НЧ. Крім того, повинна визначати залежність температур електронів і ґратки НЧ від інтенсивності опромінення і його характеристики (монохроматичне чи імпульсне опромінення).

Для визначення температури електронів НЧ (T_e) і температури ґратки НЧ (T_i), а також температури матриці (T_m), в об'ємі або на поверхні якої розміщений ансамбль НЧ, служать балансні рівняння [26]:

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_e T_e) = \text{div}(K_e \nabla T_e) + Q - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \right)_{e,ph}, \quad (31)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_i T_i) = \text{div}(K_i \nabla T_i) + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \right)_{e,ph}, \quad (32)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (C_m T_m) = \text{div}(K_m \nabla T_m). \quad (33)$$

В формулах (31)–(33) через C_e, C_i, C_m позначено відповідно теплоємності електронів і ґратки НЧ, а також теплоємність матриці. Аналогічно K_e, K_i і K_m позначають теплопровідності відповідних систем.

Крім того, в (31) Q – поглинута в одиницю часу НЧ енергія, а вираз $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \right)_{e,ph}$ описує електрон-ґратковий енергообмін всередині НЧ. Цей вираз з різними знаками входить в рівняння (31) і (32).

Рівняння (31)–(33) потрібно доповнити граничними умовами, які зводяться до нерозривності температури і теплових потоків на межі металевого кластера і скінченності температури матриці на далекій відстані від НЧ.

Розв'язок рівнянь (31)–(33) при різних методах опромінення НЧ (монохроматичним чи імпульсним потоком), а також різних розмірах НЧ (як більших, так і менших за розміром довжини вільного пробігу електрона) проведено в [19, 26–30]. Явний аналітичний вираз для T_e і T_i можна отримати в граничних випадках дії постійного потоку або дії ультракоротких імпульсів [27, 30].

Проте знання вигляду $T_e(t)$ і $T_i(t)$ ще недостатньо для визначення дисипаційної нелінійності. Потрібно ще знати як коефіцієнти згасання γ_j залежать від T_e і T_i і від механізмів розсіяння. А це може дати тільки кінетична теорія. Всі кінетичні характеристики можна розрахувати, якщо відома функція розподілу електронів за швидкостями. В рівноважному випадку (за відсутності опромінення) функція розподілу електронів в НЧ задає функція Фермі. При дії на НЧ лазерного потоку внутрішнє електричне поле в НЧ, індуковане зовнішнім полем лазерної хвилі, змінює розподіл електронів за швидкостями і нову функцію розподілу

можна визначити із розв'язку відповідного кінетичного рівняння. Зручніше використовувати функцію розподілу електронів за імпульсами $f_{\mathbf{p}}$ (а не за швидкостями). Кінетичне рівняння для визначення вигляду $f_{\mathbf{p}}$ в полі внутрішнього електричного поля \mathbf{E}_{in} в НЧ має вигляд

$$\frac{\partial f_{\mathbf{p}}}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f_{\mathbf{p}}}{\partial \mathbf{r}} + e \mathbf{E}_{\text{in}} \frac{\partial f_{\mathbf{p}}}{\partial \mathbf{p}} = (\hat{I}_{e-e} + \hat{I}_{e,\text{ph}}) f_{\mathbf{p}}. \quad (34)$$

В (34) t – час, \mathbf{r} – вектор координат, \mathbf{v} – швидкість електрона, \hat{I}_{e-e} – інтеграл електрон-електронних зіткнень, $\hat{I}_{e,\text{ph}}$ – інтеграл електрон-фононних зіткнень, e – заряд електрона.

Інтеграл електрон-фононних зіткнень має вигляд

$$\hat{I}_{e,\text{ph}} f_{\mathbf{p}} = - \sum_{\mathbf{p}', \mathbf{q}} W_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}} \left\{ [(N_{\mathbf{q}} + 1) f_{\mathbf{p}} (1 - f_{\mathbf{p}'}) - N_{\mathbf{q}} f_{\mathbf{p}'} (1 - f_{\mathbf{p}})] \delta[\varepsilon_{\mathbf{p}'} - \varepsilon_{\mathbf{p}} + \hbar \omega_{\mathbf{q}}] + [N_{\mathbf{q}} f_{\mathbf{p}} (1 - f_{\mathbf{p}'}) - (N_{\mathbf{q}} + 1) f_{\mathbf{p}'} (1 - f_{\mathbf{p}})] \delta[\varepsilon_{\mathbf{p}'} - \varepsilon_{\mathbf{p}} - \hbar \omega_{\mathbf{q}}] \right\}. \quad (35)$$

В (35) $N_{\mathbf{q}}$ – функція розподілу фононів за енергією квантів $\hbar \omega_{\mathbf{q}}$, \mathbf{q} – імпульс фонона, $W_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}}$ – ймовірність переходу в одиницю часу електрона із стану \mathbf{p} в стан \mathbf{p}' .

Якщо описувати взаємодію електронів з фононами за допомогою деформаційного потенціалу Бардіна–Шоклі, то ймовірність $W_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}}$ має вигляд

$$W_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}} = \frac{\pi \Lambda^2 q}{\rho \hbar s V} \delta_{\mathbf{p}', \mathbf{p} - \mathbf{q}}. \quad (36)$$

В (36) Λ – енергетична константа потенціалу Бардіна–Шоклі, s – швидкість поздовжнього звуку, ρ – густина металу, V – об'єм.

Що стосується інтеграла електрон-електронних зіткнень \hat{I}_{e-e} , то явний його вигляд нам не буде потрібний. Досить мати на увазі, що завдяки високій концентрації електронів в металі інтеграл зіткнень \hat{I}_{e-e} в (34) визначає в основному вигляд симетричної (за імпульсами) частини функції розподілу електронів і при цьому функція Фермі з довільною електронною температурою (T_e):

$$f_0(\varepsilon) = \left\{ \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k T_e}\right) + 1 \right\}^{-1} \quad (37)$$

задовольняє умову:

$$\hat{I}_{e-e} f_0(\varepsilon) = 0. \quad (38)$$

(В (37)) μ – енергія Фермі, $\varepsilon = \varepsilon_{\mathbf{p}}$.

Завдяки умові (38) на проміжках часу більших за час електрон-електронної релаксації розв'язок рівняння (34) шукають у вигляді

$$f_{\mathbf{p}} = f_0(\varepsilon) + f_1(\mathbf{p}, \mathbf{r}). \quad (39)$$

Вигляд $f_1(\mathbf{p})$ визначається із (34) після підстановки (39) в (34). Про це буде далі.

Стосовно $f_0(\varepsilon)$, вигляд цієї функції вже заданий формулою (37) і залишається визначити ефективну електронну температуру (T_e). Для її визначення служить рівняння енергетичного балансу (31). Це балансне рівняння, в свою чергу, можна отримати із кінетичного рівняння (34) шляхом домноження (34) на $\varepsilon_{\mathbf{p}}$ і підсумовування обох сторін рівності за всіма значеннями імпульсу \mathbf{p} .

Зокрема, якщо прийняти, що функція розподілу фононів – це функція Планка з температурою ґратки НЧ (T_i):

$$N_{\mathbf{q}} = \left\{ \exp\left(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}}}{k T_i}\right) - 1 \right\}^{-1} \quad (40)$$

і обмежитись високими температурами, коли

$$\hbar \omega_{\mathbf{q}} \ll k T_i, \quad (41)$$

то із (35) отримуємо

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}\right)_{e,\text{ph}} = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_{\mathbf{p}} \hat{I}_{e,\text{ph}} f_0(\varepsilon_{\mathbf{p}}) \approx \sum_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}} W_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} \times \left\{ f_0(\varepsilon_{\mathbf{p}}) (1 - f_0(\varepsilon_{\mathbf{p}'})) + k T_i \frac{\partial f_0(\varepsilon_{\mathbf{p}})}{\partial \varepsilon_{\mathbf{p}}} \right\} \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}'}). \quad (42)$$

Використовуючи (36) і переходячи від суми до інтеграла

$$\sum_{\mathbf{p}} \dots \rightarrow \frac{2V}{(2\pi \hbar)^3} \int d\mathbf{p} \dots,$$

ми із (42) отримуємо

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}\right)_{e,\text{ph}} = k (T_e - T_i) g_0 V, \quad (43)$$

де

$$g_0 = \frac{m^2 \Lambda^2}{2\rho} \frac{1}{(2\pi \hbar)^3} \begin{cases} (q_D/\hbar)^4, & \text{при } q_D < 2p_F \\ (2p_F/\hbar)^4, & \text{при } q_D > 2p_F \end{cases}. \quad (44)$$

В (44) q_D – імпульс Дебая, p_F – фермівський імпульс електрона.

Зауважимо, що вираз g_0 не залежить в прийнятому наближенні від розмірів і температури НЧ. Проте, так буде не завжди. Користуючись інтегралом зіткнень (35) ми тим самим неявно допустили, що розміри НЧ більші за довжину вільного пробігу електрона. В протилежному випадку, коли розміри НЧ менші за довжину вільного пробігу, змінюється характер руху електрона. Рух електронів стає в основному балістичним (електрони здійснюють осциляційний рух від однієї потенціальної стінки до протилежної). Це приводить до зміни характеру електрон-граткового енергообміну [17]. Появляється квазіосциляційна залежність енергообміну від розмірів НЧ. Зокрема в [17] показано, що при певних розмірах НЧ об'ємний електрон-гратковий енергообмін зникає зовсім (залишається лише поверхневий енергообмін) і тоді константа електрон-граткового енергообміну набуває найменшого значення. При таких розмірах електронна температура (при заданій енергії, яка вводиться в НЧ) стає максимальною. А значить максимальною стає дисипативна оптична нелінійність. Критичний розмір НЧ, менше якого зникає об'ємний електрон-гратковий енергообмін і за якого (при заданій потужності, яка вводиться в НЧ) електронна температура набуває максимального значення, задана виразом [17]:

$$L_c = \pi v_F / \omega_D, \quad (45)$$

де v_F – швидкість Фермі, ω_D – частота Дебая.

Зауважимо також, що навіть для розмірів НЧ, більших за довжину вільного пробігу, такий простий вираз (43) отримується тільки для високих температур, при яких виконується нерівність (41). При низьких температурах електрон-гратковий енергообмін стає складнішим [31].

В найпростішому випадку, а саме:

- 1) коли на НЧ діє постійний лазерний потік;
- 2) коли в (31), (32) неістотні градієнтні члени (а це має місце, коли розміри НЧ не набагато перевищують довжину вільного пробігу електрона);
- 3) коли температура ґратки не дуже низька (щоб був справедливий вираз (43)), то при таких умовах і (31), і (43) отримуємо

$$k(T_e - T_i) \approx \sigma_{ad} I_0 / g_0. \quad (46)$$

В (46) σ_{ad} – переріз поглинання світла, I_0 – інтенсивність. Після підстановки (46) в (32) можна знайти T_i , а далі також і T_m . Вирази для T_e , T_i , T_m

при різних способах опромінювання досліджувались в роботах [27, 28, 30].

Тепер, коли стало ясно як визначаються температури електронів і ґратки НЧ, необхідно вяснити, як ці температури визначають оптичні нелінійності НЧ.

Отже, повернемося до кінетичного рівняння (34) і підставимо в нього вираз (38). В результаті для $f_1(\mathbf{p})$ отримуємо рівняння

$$\frac{\partial f_1(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial t} + \nu f_1(\mathbf{p}, \mathbf{r}) + \mathbf{v} \frac{\partial f_1(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} + e \mathbf{E}_{in} \frac{\partial f_0(\varepsilon_{\mathbf{p}})}{\partial \mathbf{p}} = 0. \quad (47)$$

При отриманні (47) ми, по-перше, знехтували малим членом $e \mathbf{E}_{in} \frac{\partial f_1(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{p}}$, який зумовлює недисипативні поправки до дисипативних ефектів, а по-друге, в пружному наближенні (тобто при виконанні (41)) дію інтеграла зіткнень (35) на функцію $f_1(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ було замінено на $\nu f_1(\mathbf{p}, \mathbf{r})$. При цьому, як видно із (35)

$$\hat{I}_{e,ph} f_1(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \approx - \sum_{\mathbf{p}', \mathbf{q}} W_{\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{q}} \frac{2kT_i}{\hbar \omega_{\mathbf{q}}} (f_1(\mathbf{p}, \mathbf{r}) - f_1(\mathbf{p}', \mathbf{r})) \delta(\varepsilon_{\mathbf{p}'} - \varepsilon_{\mathbf{p}}). \quad (48)$$

Із вигляду рівняння (47) видно, що кутову залежність функції $f_1(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ можна прийняти у вигляді:

$$f_1(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \eta(\varepsilon_{\mathbf{p}}) \cos \theta, \quad (49)$$

де θ – кут між \mathbf{p} і \mathbf{E}_{in} , а $\eta(\varepsilon_{\mathbf{p}})$ – функція енергії електрона, яка підлягає визначенню із (47). При такому вигляді кутової залежності $f_1(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ із (48) використовуємо (36), отримуємо

$$\hat{I}_{e,ph} f_1(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \approx -\nu f_1(\mathbf{p}, \mathbf{r}). \quad (50)$$

При цьому

$$\nu = \frac{1}{\tau} = \frac{\Lambda^2 m k T_i p}{\pi \hbar^4 s^2} \begin{cases} \left(\frac{q_D}{2p}\right)^4, & \text{при } q_D < 2p \\ 1, & \text{при } q_D > 2p \end{cases}. \quad (51)$$

В (51) ν – частота зіткнень, τ – час релаксації імпульсу електронів.

Ми бачимо, що ν пропорційна температурі ґратки НЧ. Це зумовлено збільшенням з температурою кількості фононів, на яких розсіюються електрони.

Одна із причин дисипативної нелінійності пов'язана з залежністю температури ґратки НЧ від розігріваючого електронного поля E_{in} .

2.3. Поглинання світла НЧ

Якщо розв'язати рівняння (44) з відповідними граничними умовами (дифузним чи дзеркальним розсіянням електронів на межі (НЧ)), то за допомогою виразу

$$\mathbf{j} = \frac{e}{(2\pi\hbar)^3} \int \mathbf{v} f_1(\mathbf{p}, \mathbf{r}) d^3p \quad (52)$$

можна знайти густину високочастотного струму, зумовленого внутрішнім електричним полем \mathbf{E}_{in} в НЧ. А вже визначивши \mathbf{j} можна знайти поглинуту (середню за період) енергію електронами НЧ:

$$Q = \frac{1}{2} \text{Re} \int (\mathbf{j} \mathbf{E}_{\text{in}}^*) d^3r. \quad (53)$$

Зокрема, якщо врахувати відомий зв'язок між внутрішнім (\mathbf{E}_{in}) і зовнішнім (\mathbf{E}_0) полями [32], для форми НЧ у вигляді еліпсоїда обертання можна отримати [18]:

$$Q = \frac{V}{2} \sum_{j=1}^3 \frac{\sigma_{jj} \omega^4 |E_0^{(j)}|^2}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + (4\pi L_j \sigma_{jj} \omega)^2}, \quad (54)$$

де σ_{jj} – діагональні компоненти тензора оптичної провідності, вираз яких наведено в [18, 33].

У випадку сфери $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} \equiv \sigma$ і, крім того, $L_j = 1/3$, будемо замість (54) мати:

$$Q = \frac{3}{8\pi} |E_0|^2 V \frac{(\frac{4\pi}{3}\sigma) \omega^4}{(\omega^2 - \omega_s^2)^2 + (\frac{4\pi}{3}\sigma \omega)^2}. \quad (55)$$

Порівняємо тепер вираз (55) з аналогічним виразом (30), який отримано в гідродинамічному наближенні. По-перше, ми бачимо, що

$$\gamma = \frac{4\pi}{3} \sigma, \quad (56)$$

тобто вираз для півширини плазмового резонансу (як і частота резонансу ω_s) отримано із кінетичної теорії, а не вводиться із фізичних міркувань.

По-друге, бачимо, що (55) збігається з (30) при $\omega \rightarrow \omega_s$ і дещо відрізняється при віддаленні від резонансу. Ця відмінність зумовлена тим, що в (30) враховане тільки дипольне поглинання, в той час як в (55) окрім дипольного (колективного) згасання враховані індивідуальні втрати. На резонансній частоті (ω_s) індивідуальні втрати малі порівняно з колективними і тому (55) і (30) збігаються при $\omega \rightarrow \omega_s$.

В [18] показано, що у випадку, коли форма частинки відрізняється від сферичної, то оптична провідність стає тензорною величиною. Для еліпсоподібної форми частинки компоненти тензора оптичної провідності отримані в [18] і детально проаналізовані в [33]. Для сферичної частинки оптична провідність набуває простого вигляду:

$$\sigma = \frac{\omega_L^2}{4\pi} \frac{\nu}{\nu^2 + \omega^2}. \quad (57)$$

Така формула для оптичної провідності сферичної НЧ справедлива, коли розміри НЧ більші за довжину вільного пробігу електрона. В протилежному випадку оптична провідність починає залежати від розмірів НЧ, оскільки рух електронів стає балістичним (електрони бігають від однієї потенціальної стінки до протилежної). Цей випадок часто описують виразом (57) шляхом заміни в ньому

$$\nu = \frac{3}{4} \frac{v_F}{R} \equiv \nu_s, \quad (58)$$

де v_F – швидкість Фермі, R – відстань між потенціальними стінками. В [33] показано, що така заміна може бути обґрунтована тільки в граничних випадках (частота ω або значно більша, або значно менша за прольотну частоту $\nu_F L$). А в загальному випадку розмірна залежність оптичної провідності значно складніша (має квазіосциляційний характер [33]).

Повернемось до обговорення дисипативної нелінійності. Згідно з (55) і (56) основний інтерес становить значення декремента $\gamma = \gamma(\omega)$ при $\omega \rightarrow \omega_s$, (тобто на резонансній частоті) Оскільки ω_s знаходиться в видимому діапазоні, то $\omega_s \gg \nu$. Тому згідно з (56), (57), (58) матимемо

$$\gamma \approx \begin{cases} \nu, & \text{при } \nu > \nu_s, \\ \nu_s, & \text{при } \nu < \nu_s. \end{cases} \quad (59)$$

Зауважимо, що в формулах (54) і (55) вже входять значення частоти зіткнення (51), взятої при $p = p_F$.

Отже, як видно із (59) і (51), залежність декремента згасання дипольного плазмового резонансу від інтенсивності опромінення міститься, поперше, в залежності від цієї інтенсивності температури ґратки (T_i) НЧ, а по-друге, в залежності фермієвського імпульсу електрона p_F від темпера-

тури електронів (T_e):

$$p_F(T_e) \approx p_F(0) \left[1 + \frac{5\pi^2}{24} \left(\frac{k T_e}{\mu_0} \right)^2 \right]. \quad (60)$$

Наголосимо, що такий простий вигляд декременту згасання (59) має місце лише для сферичної НЧ. В загальному випадку для еліпсоподібних форм НЧ, як видно із порівняння (54) і (55), декременти згасання дипольних плазмових коливань вздовж різних головних осей еліпсоїда будуть різними (і будуть залежати від радіусів кривизни). Крім того, якщо опромінювати НЧ не постійним лазерним потоком, а в імпульсному режимі, то поглинання буде залежати не тільки від енергії лазерного імпульсу, а і від його форми. В цьому випадку характер оптичних процесів залежить від різних часів релаксації, а саме: часу електрон-електронної і електрон-фононної релаксації в НЧ, а також часу релаксації температури НЧ – матриця.

У загальному випадку температура електронів (T_e) і ґратки (T_i) в НЧ окрім інтенсивності опромінення залежить ще від багатьох інших параметрів (а саме: від константи електрон-ґраткового енергообміну, від величини оптичної провідності, від теплопровідності і теплоємності НЧ і матриці). Тому залежно від інтенсивності опромінення і інших параметрів температура T_e може як істотно перевищувати T_i , так і не набагато відрізнятися від T_i . Якщо розглядати з боку низьких інтенсивностей опромінення НЧ, то існує діапазон інтенсивностей, при яких поправки до T_e і T_i малі і як видно із (31), (32) і (46) в цьому випадку можна записати:

$$T_e = T_0 + \alpha_e E_0^2, \quad (61)$$

$$T_i = T_0 + \alpha_i E_0^2, \quad (62)$$

де T_0 – температура ґратки при $E_0 \rightarrow 0$, а α_e і α_i – константи.

При такій залежності температур від поля, як видно із (59), декременту можна надати вигляд

$$\gamma = \gamma(0) + \gamma_1 E_0^2 \quad (63)$$

(γ_1 – константа).

Такий вигляд γ зумовлює кубічну дисипативну нелінійність. Оптичні нелінійності більш звично сприймати на мові дипольного моменту. Якщо скористатись зв'язком струму з дипольним моментом

(типу (28)), то знаючи високочастотний струм легко знайти дипольний момент НЧ. Зокрема таким чином в [34] для НЧ у формі еліпсоїда обертання було отримано для фур'є-компоненти дипольного моменту

$$\mathbf{d}(\omega) = \alpha_{\perp}(\omega) \mathbf{E}_0 + (\alpha_{\parallel}(\omega) - \alpha_{\perp}(\omega)) (\mathbf{i}_0 \mathbf{E}_0) \mathbf{i}_0, \quad (64)$$

де \mathbf{i}_0 – орт вздовж осі симетрії еліпсоїда.

Крім того, в (64) $\alpha_{\parallel}(\omega)$ – компонента тензора поляризованості вздовж осі обертання еліпсоїда, а $\alpha_{\perp}(\omega) = \alpha_{xx}(\omega) = \alpha_{yy}(\omega)$ – компоненти тензора поляризованості в напрямку перпендикулярному до осі симетрії НЧ. При цьому в [34] отримано:

$$\alpha_{\perp, \parallel}(\omega) = \frac{V}{4\pi} \frac{\epsilon_{\perp, \parallel}(\omega) - 1}{1 + L_{\perp, \parallel}(\epsilon_{\perp, \parallel}(\omega) - 1)}, \quad (65)$$

де

$$\begin{aligned} \epsilon_{\perp, \parallel}(\omega) &= 1 - \frac{\omega_L^2}{\omega^2} + i \frac{4\pi}{\omega} \sigma_{\perp, \parallel}(\omega) \equiv \\ &\equiv 1 - \frac{\omega_L^2}{\omega^2} + i \frac{\gamma_{\perp, \parallel}}{L_{\perp, \parallel} \omega}. \end{aligned} \quad (66)$$

Для сферичного випадку $\gamma_{\perp} = \gamma_{\parallel} = \gamma$ і згідно з (56) і (57) для оптичного діапазону частот матимемо:

$$\gamma \approx \frac{\omega_L^2}{4\pi} \begin{cases} v, & v > v_s, \\ \frac{3}{4R} v_F, & v < v_s. \end{cases} \quad (67)$$

Отже бачимо, що оптична нелінійність міститься в польовій залежності $\gamma(\omega)$. Якщо тепер використати вираз (63) і розкласти $\alpha_{\perp, \parallel}(\omega)$ по малому параметру $\gamma_1 E_0^2$, то отримаємо в (64) кубічну оптичну нелінійність, яка цілком пов'язана із дисипацією. Бачимо також, що у випадку несферичної форми НЧ, поляризованість стає тензорною величиною.

До цього часу ми не враховували той факт, що діелектрична проникність матриці ϵ_m відмінна від одиниці. Якщо це врахувати, то замість (54) матимемо [18]:

$$Q = \frac{V}{2} \sum_{j=1}^3 \frac{\sigma_{jj}(\epsilon_m \omega^2 / g_j)^2 |E_j^{(0)}|^2}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + (4\pi \sigma_{jj} / g_j)^2 \omega^2}. \quad (68)$$

В (68) введено такі позначення:

$$g_j = \epsilon_m + L_j(1 - \epsilon_m), \quad (69)$$

$$\omega_j = \left(\frac{L_j}{g_j}\right)^{1/2} \omega_L. \quad (70)$$

Як бачимо, діелектрична проникність матриці впливає як на частоти плазмових резонансів, так і на їх декременти. Зокрема, тепер у випадку еліпсоїдальних форм НЧ на відміну від (56) матимемо вигляд декрементів

$$\gamma_i = \frac{4\pi L_j \sigma_{jj}}{g_j}. \quad (71)$$

Ще раз наголосимо, що у випадку несферичних НЧ говорити про нелінійні плазмові резонанси можна тільки коли зовнішнє (збуджуюче такі коливання поле) \mathbf{E}_0 направлено строго по головній осі еліпсоїда. При іншій орієнтації поля різні плазмові резонанси зав'язані між собою. Наголосимо ще, що дисипативну нелінійність найлегше відрізнити по температурній залежності.

Дисипативна нелінійність чутлива до температури в той час як недисипативна ні (якщо нехтувати слабким впливом ангармонізму на плазмову частоту).

На закінчення цього розділу зауважимо, що на сьогодні дослідники вивчають широкий діапазон розмірів металевих кластерів (починаючи з лічельної кількості атомів у кластері і закінчуючи частинками, в яких число атомів містить багато порядків). Такий широкий набір розмірів НЧ важко описати в єдиній моделі. В нашій статті мова йшла в основному про розміри НЧ, в яких міститься велика кількість атомів і тому є можливість прослідкувати перехід властивостей НЧ у відповідні властивості об'ємного металу. Зокрема, ми це бачили на прикладі електрон-граткового енергообміну. Тут характерним розміром, починаючи з якого проступають класичні розміри залежності, служить довжина вільного пробігу електрона (порівняно з розміром НЧ).

Зовсім інша ситуація має місце при малій кількості атомів у кластері. В цьому випадку на перший план виходять квантові ефекти. Зокрема в [24] в квантовомеханічному підході побудована теорія поверхневих плазмонів у моделі желе. Оскільки в цій моделі ґратка як така відсутня, то і механізми дисипації відрізняються від розглянутих вище. Читачів, яких цікавить специфіка поверхневих плазмонів в ультрамалих металевих кластерах, відсилаємо до роботи [24]. Зрештою квантово-

механічні розмірні поправки до коефіцієнта поглинання можуть мати місце, як це показано, наприклад, в [35, 36], і при великій кількості атомів у кластері. Проте, побудова нелінійної теорії поглинання в багаторівневій системі, до якої можна віднести НЧ, пов'язана зі значними складнощами. Тому для характеристики дисипативних процесів вводять феноменологічні параметри (так звані релаксаційні константи). В принципі ці константи, як ми бачили вище, самі можуть залежати від величини поля лазерної хвилі.

3. Експериментальні роботи

Основними питаннями більшості відомих експериментальних робіт були: вивчення залежності величини кубічної нелінійності $\chi^{(3)}$, а також плазмонних спектрів від форми і розміру НЧ; залежності $\chi^{(3)}$ від довжини хвилі діючого лазерного поля відносно положення плазмонного резонансу (ПР), дослідження впливу оточення НЧ на нелінійність; вивчення впливу тривалості лазерного імпульсу і встановлення природи нелінійності.

Нижче приведено короткий огляд літератури в відповідності з цими питаннями.

3.1. Вплив форми і розміру НЧ на нелінійності

При відхиленні форми НЧ від сферичної ускладнюється плазмонний спектр – з'являється декілька резонансів у відповідності з відмінностями величини дипольних моментів плазмонних коливань в різних напрямках НЧ. Як вказувалось в розділі 1, для простого випадку сфероїдальної форми НЧ таких резонансів буде два, що відповідають дипольним коливанням вздовж головних осей – виникають поперечні і поздовжні плазмони, положення яких залежить від "витагнутості" НЧ. Відповідно, оптичні нелінійності також повинні бути залежні від форми і розміру. Такі залежності справді спостерігаються експериментально.

В роботі [37] експериментально досліджувалась нелінійність рефракції ансамблів нанострижнів Au двох різних розмірів R_1 та R_2 , діаметри 25 і 35 нм, при дії на них наноімпульсів лазерного випромінювання $\lambda = 532$ нм, резонансного з поперечним плазмонном, спектральне положення якого було майже однаковим для двох типів зразків ($\lambda_p = 532$ нм і $\lambda_p = 527$ нм). Відповідно, резонанси поздовжніх

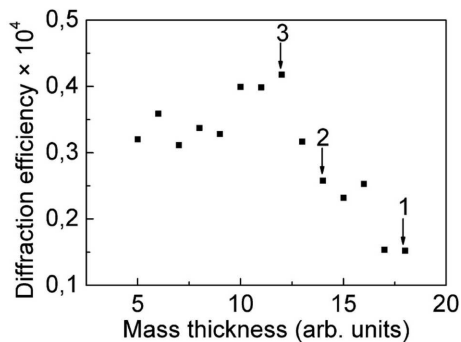


Рис. 1. Залежність дифракційної ефективності від масової товщини острівцевої плівки золота

плазмонів розташовані при 738 нм і 685 нм. Для двох зразків R1 і R2 отримано величини коефіцієнтів нелінійної зміни показника заломлення $n_2 = +1,65 \cdot 10^{-4}$ і $+0,77 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{GW}$. Різні величини n_2 пов'язуються з різним розміром НЧ, а також з тим, що для R1 діюче випромінювання падає в резонанс з ПР, а для R2 – дещо зміщене від резонансу.

В роботі [38] виміряно нелінійне оптичне розсіяння індивідуальними нанострижнями при їх опроміненні надкороткими фемтосекундними лазерними імпульсами в резонансі з їх поздовжніми плазмонними модами. Ізольовані окремі стрижні дозволяли уникнути неоднорідного розширення плазмонної смуги і отримати високу нелінійність, значно вищу, ніж для ансамблю нанострижнів. Нечікуваним для авторів був їх висновок про те, що спостережуваний ефект може бути пояснений нагрівом електронів провідності за відсутності нелінійності, прямо пов'язаної з когерентними плазмонними коливаннями.

У нашій роботі [5] були проведені вимірювання кубічної нелінійності острівцевих плівок золота, посаджених на скляну підкладку, окремі острівки – наночастинки яких мали форму сплюснутих напівсфер. Експерименти проводились на плівках у формі клина зі змінною масовою густиною.

На рис. 1 наведено графік залежності дифракційної ефективності, записаної на довжині хвилі $\lambda = 532 \text{ нм}$, $\tau_{\text{імп}} = 10 \text{ нс}$, динамічних голографічних ґраток від масової товщини острівцевої плівки золота. Зображення поверхні плівки, одержані за допомогою електронного мікроскопа в точках 1, 2, 3, що відповідають вказаним на кривій рис. 1, показано на рис. 2. Поряд наведені відповідні гі-

стограми розподілу острівців золота за латеральними розмірами. Як видно, із зменшенням масової товщини збільшується середній розмір НЧ і при тому збільшується дифракційна ефективність. Це свідчить про збільшення нелінійності показника заломлення, тобто, збільшення величини $\chi^{(3)}$. Отже, величина нелінійності рефракції виявилась істотно залежною від латерального розміру НЧ.

Зміна розміру і форми НЧ впливає не лише на положення плазмонного резонансу, а приводить також до зміщення краю міжзонного поглинання і можливого його часткового перекриття з плазмонною смугою, змінюючи її форму. Це також впливатиме на величину кубічної нелінійності на частотах, близьких до плазмонної смуги. Розмірну залежність спектра міжзонного поглинання НЧ Au і його впливу на форму смуги ПР детально досліджено в роботі [16]. В ній розглянуті ансамблі наночастинок золота, посаджених на кремнієву підкладку. Показана істотна залежність перекриття короткохвильового крила смуги ПР і краю міжзонного поглинання $L_2 - L_1$ від розміру НЧ в рамках 14 – 60 нм. Таким чином, залежність нелінійності Au НЧ від їх розміру, особливо на частотах, розташованих на короткохвильовому крилі SPR, визначатиметься не лише розмірною залежністю форми SPR, а і зміною спектра міжзонного поглинання.

Торкнемся питання про особливості оптичної нелінійності наночастинок сферичної форми. Із теорії випливає (див. главу 1), що у випадку НЧ сферичної форми, розмір яких менший від довжини вільного пробігу електронів, кубічна нелінійність відсутня, натомість присутня квадратична нелінійність. Нам невідомі літературні експериментальні дані, які би однозначно відповідали на це питання. В деяких роботах, наприклад [8], приводяться досить високі значення $\chi^{(3)}$ для НЧ, причому вказується на їх сферичну форму. Однак, немає впевненості в тому, що форма справді строго сферична і часто відсутні дані про розміри НЧ.

Ми провели експериментальні дослідження системи наночастинок золота, отриманих в колоїдних розчинах, з середнім розміром НЧ 4–5 нм. За даними електроннографії їх форма була дуже близькою до сферичної. В спектрах їх поглинання спостерігалась чітко виражена плазмонна смуга (рис. 3). Експерименти, виконані за методикою

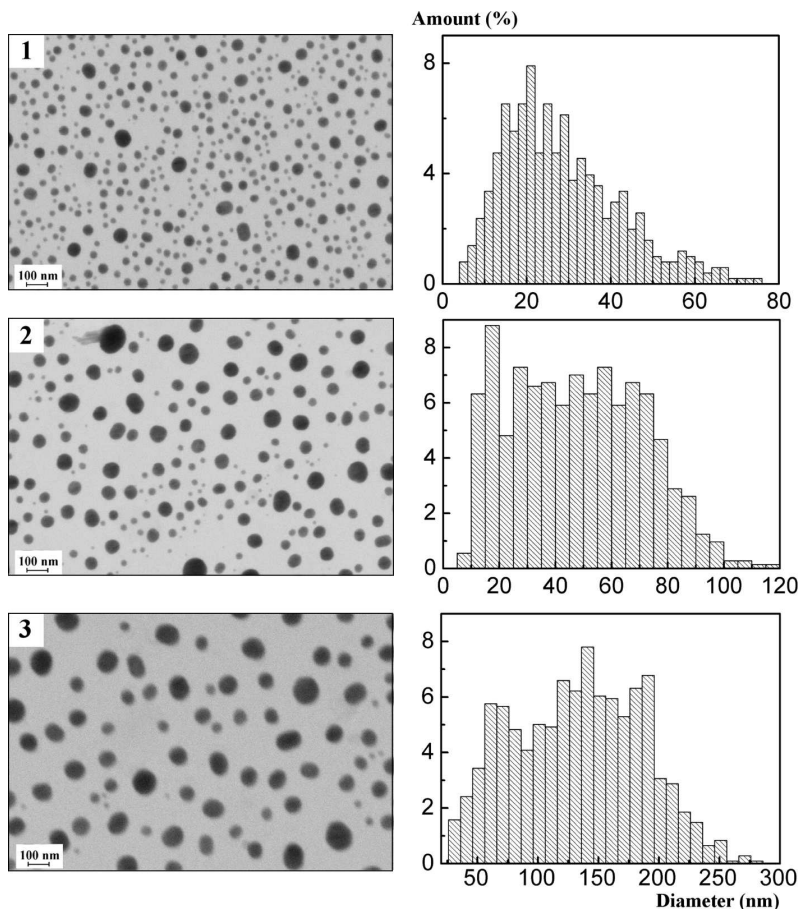


Рис. 2. Мікроснімки поверхні острівцевої плівки золота клиновидної форми в точках 1, 2, 3, що відповідають цим цифрам на рис. 1. Справа для кожного зображення показана гістограма розподілу частинок за розмірами

самодифракції при імпульсному наносекундному лазерному випромінюванні $\lambda = 532$ нм, $I = 10$ МВт/см², практично не виявили кубічної нелінійності. Ми схильні вважати, що це пов'язано саме зі сферичністю НЧ.

3.2. Залежність нелінійності наночастинок від оточення НЧ

Як вже вказувалось вище, дослідження нелінійностей наносистем благородних металів здебільшого проводились на зразках двох типів, коли НЧ розміщувались в твердотільних матрицях [6, 9] чи в колоїдних розчинах [10, 13], або в вигляді наноструктурованих плівок, посаджених на діелектричну чи напівпровідникову підкладку [14, 16]. В цих випадках НЧ знаходились в різному оточенні.

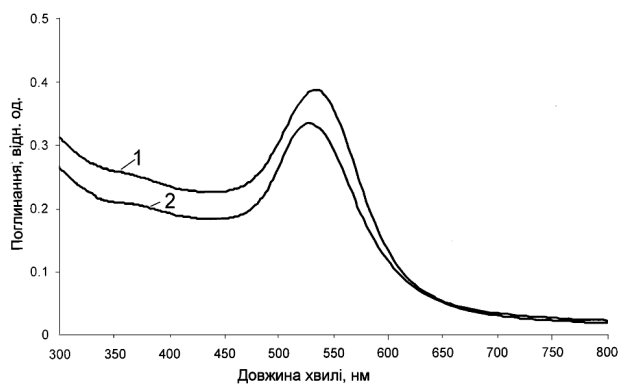


Рис. 3. Спектр поглинання колоїдного розчину наночастинок золота

Діелектричне оточення НЧ може істотно впливати на їх нелінійні властивості. Непогодження діелектричних сталей НЧ і оточення впливає на по-

ложення плазмонного резонансу, що, з свого боку, впливає на величину $\chi^{(3)}$ НЧ на фіксованій довжині хвилі. Якщо ж розглядати композити на основі твердої чи рідинної матриці з вмістом МЧ, то нелінійність таких композитів визначається не лише нелінійністю власне НЧ, а і змінами діелектричних властивостей матриці, спричиненої наявністю НЧ і характером їх взаємодії з діючим випромінюванням, наприклад, через нагрів НЧ. Вплив нагріву матриці особливо значимий для колоїдних розчинів МЧ.

У роботі [39] було досліджено рефрактивні нелінійності колоїдного розчину Au НЧ в касторовій олії з різним ступенем наповнення НЧ. Використовувалось випромінювання T_1 – сапфірового лазера, $\lambda = 800$ нм, імпульси тривалістю 200 фс. Показано, що присутність в розчині НЧ золота призводить до істотного підсилення негативної рефрактивної нелінійності, вклад в яку вносять електронна і термооптична нелінійність.

Істотна нелінійність золотих і срібних наноклоїдів, що спостерігалась в роботі [13] під дією випромінювання 532 нм, також пов'язувалась з тепловим самофокусуванням в середовищі композита.

У роботі [9] досліджувались нелінійності композита $Ba_{0,6}Sr_{0,4}TiO_3$ з включенням наночастинок Au. Плівка нанокompозита розміщувалась на $MgO(100)$ підкладці. Значення $\chi^{(3)}$, визначене для імпульсного наносекундного ($\Delta\tau = 10$ нсек) лазерного випромінювання $\lambda = 532$ нм, виявилось залежним від концентрації НЧ. Максимальна отримана оптична нелінійність становила: $Re\chi^{(3)} = 1,13 \times 10^{-5}$ од. СГСЕ, $Im\chi^{(3)} = 1,93 \cdot 10^{-6}$ од. СГСЕ.

Згідно з наявними в літературі даними, величини рефрактивної нелінійності нанокompозитів в околі плазмонного резонансу тим більша, чим більший показник заломлення матриці, оскільки це збільшує величину внутрішнього локального поля. Так, в роботі [7] показано, що значення $Re\chi^{(3)}$ нанокompозита Au:TiO₂ для λ , близьких до плазмонного резонансу, в п'ять разів більше від $Re\chi^{(3)}$ композита Au:SiO₂, поміряного в однакових умовах, і пов'язують це з тим, що TiO₂ $n = 2,7$, а для SiO₂ $n = 1,46$.

У випадку, коли наночастинок розташовані на діелектричних чи напівпровідникових підкладках, їх оточення комбіноване: більшою частиною своєї поверхні вони контактують з атмосферою і лише частиною – з матеріалами підкладки. Підкладка,

звичайно, дає певний внесок у діелектричну функцію НЧ і її нелінійність, але цей внесок не буде істотним.

У наноструктурованих плівках НЧ, зазвичай, розташовані близько одна від одної. В проміжках між НЧ і несиметричних плазмонних наноболонках можливо істотне підсилення локальних електричних полів [40]. У випадку кластерів самоподібних НЧ, це підсилення може бути особливо значимим. Підсилене великорозмірною НЧ поле є збуджуючим полем для наступної, меншої за розміром НЧ і т. д. Так, для системи із трьох самоподібних сферичних НЧ з поміркованим підсиленням, наприклад, в 10 разів, результуючий ефект буде вже порядку 10^3 [23]. Звичайно, це підсилить і оптичну нелінійність.

3.3. Нелінійно-оптичний відгук металевих наночастинок при їх нерезонансному збудженні на різних довжинах хвиль

У більшості випадків оптичні нелінійності в наноструктурах благородних металів досліджувались в умовах збудження близьких за частотою до плазмонних резонансів.

З наукової і практичної точки зору важливо мати інформацію про величину, знак і природу оптичної нелінійності металевих наноструктур не лише в резонансі з плазмонами, а і для довжин хвиль, зміщених від резонансу. Для таких довжин хвиль вплив плазмонних коливань на нелінійний відгук зменшується, проте в гру можуть включатись інші фактори. Зокрема, для частот, що розташовані з короткохвильового боку від ППР, важливими можуть виявитись міжзонні переходи, з якими ці частоти можуть перекриватись.

У літературі мало даних щодо залежності величини кубічної нелінійності від довжини хвилі по відношенню до плазмонного резонансу. В роботі [7] проведено вимірювання кубічної нелінійної сприйнятливості $\chi^{(3)}$ плівок Au:TiO₂ для трьох довжин хвиль діючого лазерного фемтосекундного ($\tau_1 = 200$ фс) випромінювання: $\lambda = 532$ нм, 630 нм і 670 нм, близьких до плазмонного резонансу $\lambda_{SPR} = 680$ нм.

Для $\lambda = 532$ нм одержано $Re \chi^{(3)} = 2-3 \times 10^{-8}$ од. СГСЕ, при цьому ця величина практично не мінялась при зміні концентрації Au НЧ.

Для $\lambda = 630$ нм і 670 нм значення нелінійності зросло і виявилось залежним від вагового вмісту Au в композиті. Максимальні значення $\text{Re } \chi^{(3)} = 6 \cdot 10^{-7}$ од. СГСЕ отримані для 670 нм. Дослідження динаміки $\chi^{(3)}$ з пікосекундним часовим розділенням дали авторам змогу припустити, що для використаної тривалості лазерних імпульсів (200 фс) нелінійність визначається двома факторами – внеском міжзонних переходів і внеском збудження гарячих електронів поблизу плазмонного резонансу, причому, на їх думку, перший внесок переважає.

Нами було проведено експериментальне дослідження величини, знака та природи кубічної нелінійності острівцевих плівок золота, посаджених на скляну підкладку для довжин хвиль $\lambda = 800$ нм, $\lambda = 460$ нм і $\lambda = 400$ нм, спектрально розташованих з довгохвильового і короткохвильового боку плазмонного резонансу $\lambda = 560$ нм (див. також [41]). При цьому використовувалося випромінювання фемтосекундного лазера з робочою довжиною хвилі 800 нм. Вихідна енергія імпульсу випромінювання становила $2,5$ мДж при частоті слідування імпульсів 1 кГц. Довжина імпульсу накачки на напіввисоті, яка оцінювалась за автокореляційною функцією, ~ 100 фс.

Як відомо [42, 43], під дією фемтосекундних імпульсів при частоті випромінювання, зміщений від ППР, може відбуватись зміна інтенсивності і форми смуги ППР. Для виявлення такого ефекту в нашому випадку також були проведені відповідні дослідження з використанням методики pump&probe. Вони важливі для врахування можливого впливу таких змін на величину і знак вимірюваної на вибраних довжинах хвиль λ нелінійної сприйнятливості $\text{Re } \chi^{(3)}$. “Білий континуум” зонduючого пучка отримувався при проходженні сфокусованого лазерного пучка крізь сапфірову платівку. Довжина імпульсу “білого” світла в області плазмонної полоси становила $\cong 180$ фс. У ролі пучка накачки I_p використовувалась частина вихідного випромінювання підсилювача на довжині хвилі 800 нм. Спектр зонduючого пучка після проходження зразка реєструвався за допомогою дифракційного спектрографа Acton SP500i та ПЗС камерою. Для отримання генерації на довжині хвилі 400 нм проводилось подвоєння частоти основного генератора (800 нм).

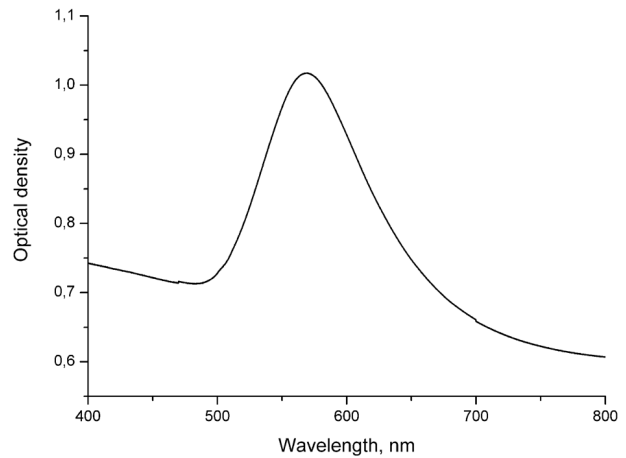


Рис. 4. Спектр поглинання острівцевої плівки

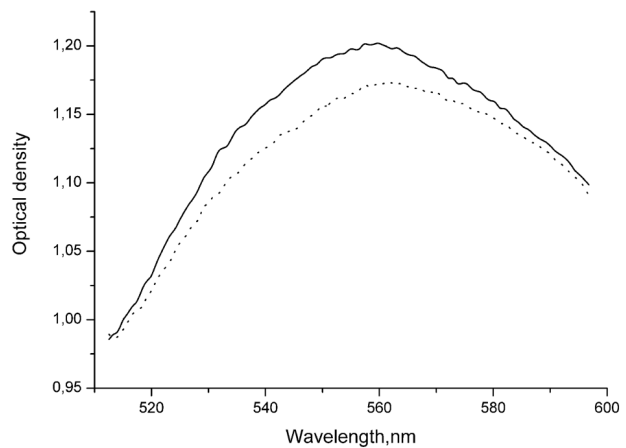


Рис. 5. Смуга ПР до (суцільна лінія) і після (пунктирна лінія) дії потужного фемтосекундного лазерного імпульсу

На рис. 4 показано спектр поглинання нанострівцевої плівки золота на скляній підкладці в області смуги ППР. Наночастинки, в основному, мали форму сплюснутих наносфер, своєю основою частково заглиблених у підкладку. Середній діаметр наночастинок становить ~ 60 нм, їх висота ~ 12 нм. Положення максимуму смуги відповідає $\lambda = 560$ нм. Характерне довгохвильове затягнення смуги, як і, взагалі, її значна ширина, можуть бути пояснені певним розкидом розмірів НЧ. З короткохвильового боку смуги спостерігається помітне зростання поглинання зі зменшенням довжини хвилі, що, очевидно, свідчить про внесок міжзонних переходів: нижній зона-зонний перехід, познач-

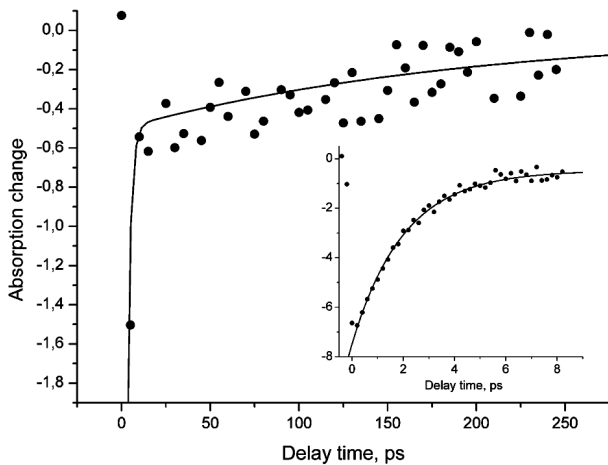


Рис. 6. Кінетика зміни поглинання в максимумі ПР при збудженні на довжині хвилі 800 нм при кімнатній температурі. Суцільна лінія біекспонентна апроксимація експериментальних даних (точки), що дає $\tau_1 = 2$ пс та $\tau_2 = 200$ пс. На вставці показано початкову ділянку часової залежності з більшим масштабом

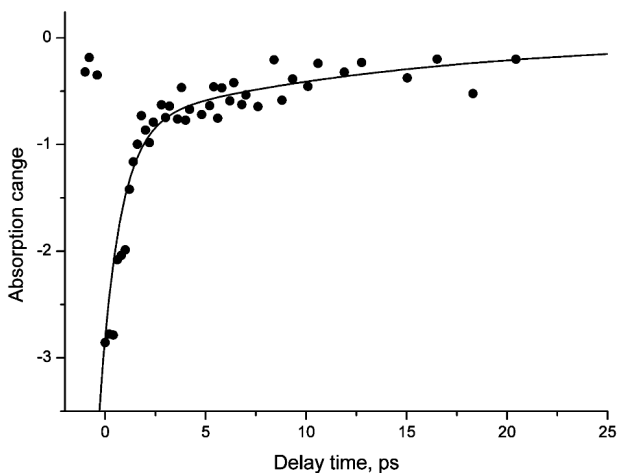


Рис. 7. Кінетика зміни поглинання в максимумі ПР при збудженні на довжині хвилі 800 нм при температурі рідкого азоту $T = 77$ К. Суцільна лінія біекспонентна апроксимація експериментальних даних (точки), що дає $\tau_1 = 1$ пс та $\tau_2 = 15$ пс

чуваний також як $L_3 - L_2$ перехід, розміщений поблизу 3 eV (400 нм) [44].

На рис. 5 наведено фрагмент контуру смуги поглинання плазмонного резонансу, виміряний до дії (неперервна лінія) на зразок потужного фемтосекундного імпульсу, $\lambda = 800$ нм, $P_{\text{пот}} = 80$ мВт (інтенсивність приблизно 10^9 Вт/см²) і під час та-

кої дії (перервна лінія). Видно, що фемтосекундне опромінення наноструктурованої плівки золота приводить до істотного зменшення пікового поглинання плазмонного резонансу. Відносна величина цього зменшення $\Delta T/T$ становить 10^{-2} при вказаній потужності випромінювання. При цьому відбувається розширення резонансу на крилах його смуги, які не попали в спектральні рамки проведеного вимірювання. Необхідно зазначити, що визначена нами для розглянутого ансамблю НЧ золота величина $\Delta T/T$ істотно, майже на два порядки, вища від величини, отриманої в роботах [45] для ізольованих НЧ срібла розміром 20 та 30 нм.

Виникає питання про часи релаксації наведеної зміни оптичної густини, що важливо для встановлення швидкодії нелінійно-оптичного матеріалу і його застосування в оптоелектроніці. Результати вимірювання кінетики вказаних змін показані на рис. 6. Із графіка видно, що істотне просвітлення спостерігається в інтервалі часу порядку тривалості імпульсу ($\sim 0,2$ пс), а релаксація наведених змін проходить в два етапи з двома показниками експонент $\tau_1 = 2$ пс (швидка) і $\tau_2 = 200$ пс (повільна). Значення величин τ_1 і τ_2 отримані в результаті апроксимації експериментальних даних біекспоненційною функцією:

$$\alpha(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2}. \quad (72)$$

Можна припустити, як це зроблено в роботах [42, 45–49] у випадку різних НЧ, що “просвітлення” плазмової смуги при дії потужного лазерного поля на довжині хвилі $\lambda=800$ нм пов’язано з розігрівом електронного газу діючим опроміненням, а дві стадії його релаксації – відповідно, з термалізацією розігрітих електронів внаслідок взаємодії електронів з ґраткою і поверхнею НЧ (τ_1) і з передачею тепла від НЧ до повітря та підкладки (τ_2).

Щоб якоюсь мірою підтвердити припущення про природу τ_2 , ми провели вимірювання динаміки змін спектра поглинання плазмонного резонансу при охолодженні зразка до температури рідкого азоту $T = 77$ К ($\lambda_{\text{нак}} = 800$ нм). Очікувалось, що при цьому теплообмін між НЧ і оточуючим їх рідким азотом зміниться. Результати вимірювання наведено на рис. 7. Із нього видно, що, загалом, характер кривої релаксації наведених змін в максимумі плазмонного резонансу подібний до кривої, одержаної при кімнатній температурі. Під час

дії імпульсу накачки відбувається швидко ($\tau < 0,2$ пс) зменшення пікового поглинання, а релаксація цієї зміни проходить з двома характерними часами – $\tau_1 = 1$ пс і $\tau_2 = 15$ пс. При цьому величина τ_1 близька до величини τ_1 при кімнатній температурі, а τ_2 зменшилось майже в 15 разів. Таке зменшення пов'язане із більшою теплопровідністю рідкого азоту в порівнянні з повітрям.

Подібні вимірювання кінетики наведених змін в максимумі плазмонного резонанса ми провели також при збудженні наноструктурованої плівки золота фемтосекундним випромінюванням з довжиною хвилі $\lambda = 400$ нм, $P_p = 40$ мВт, розташованої з короткохвильового боку від плазмонного резонансу. Експеримент проведено при кімнатній температурі. Результати вимірювання показані на рис. 8. Із рисунка видно, що, як і в попередніх випадках, під дією лазерного імпульсу за час $< 0,2$ пс відбувається різке просвітлення плазмонного піка, яке в подальшому релаксує експоненційно з двома характерними часами $\tau_1 = 5$ пс, і $\tau_2 = 200$ пс. Звертає на себе увагу різке збільшення τ_1 , тобто збільшення часу встановлення температурної рівноваги між електронним газом і ґраткою. Це може свідчити про те, що у випадку збудження хвилею 400 нм, досягається більш високий рівень нагріву електронів, ніж при $\lambda = 800$ нм. Це можливо, якщо врахувати, що випромінювання $\lambda = 400$ нм збуджує як внутрішньозонні, так і міжзонні (одnofотонні) переходи, а енергія квантів цього випромінювання (2,7 еВ) в 1,7 раза більша за енергію квантів світла $\lambda = 800$ нм (1,55 еВ).

Із теорії, представленій в першому розділі, випливає, що величини τ_1 , тобто характер термалізації гарячих електронів, взагалі-то, повинні залежати від розміру НЧ. Релаксація енергії гарячих електронів відбувається як за рахунок об'ємної взаємодії, так і взаємодії електронів з поверхнею. Відносний внесок цих двох типів розсіяння залежить від розміру НЧ. При наближенні розмірів НЧ до довжини вільного пробігу електронів їх рух все більше стає осциляційним (електрони пролітають від однієї потенціальної стінки до протилежної). Цей характер об'ємного руху електронів НЧ зумовлює для певних розмірів квазіосциляційну розмірну залежність сумарного енергообміну. Для певних розмірів, згідно з теорією, об'ємний електрон-ґратковий обмін може зникнути зовсім, натомість залишається поверхневий енер-

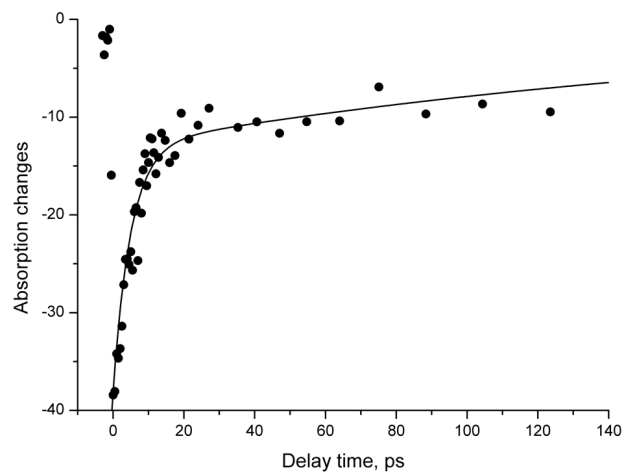


Рис. 8. Кінетика зміни поглинання в максимумі ПР при збудженні на довжині хвилі 400 нм при кімнатній температурі. Суцільна лінія – біекспонентна апроксимація експериментальних даних (точки), що дає $\tau_1 = 5$ пс та $\tau_2 = 200$ пс

гообмін. Це означає, що при цих умовах константа електрон-ґраткової взаємодії набуває мінімального значення. На жаль, наші експерименти не дають змоги судити про те, яку долю в розсіянні енергії нагрітих при збудженні електронів вносять електрон-фононний чи електрон-поверхневий обмін. Проте, можна стверджувати, оскільки середній розмір НЧ в використаних структурах 60 нм дещо менший від довжини вільного пробігу електронів (~ 80 нм), то мають місце обидва типи розсіяння, причому, поверхнєве розсіяння переважає.

В роботі [53] проведено експериментальне дослідження часу термалізації (релаксації) гарячих електронів, збуджених фемтосекундним опроміненням сферичних НЧ золота і срібла, залежно від їх розміру. Розглянуто набір розмірів НЧ від 30 до 3,2 нм для Ag і від 20 до 2,2 нм для Au. Системи НЧ розміщувались в різних середовищах – $\text{BaO-P}_2\text{O}_5$, Al_2O_3 , полімерних матрицях чи колоїдальних розчинах. Як накачка використовувалось фемтосекундне випромінювання 1,45 еВ (для Ag) і 2,9 еВ (для Au) поміркованої інтенсивності. Енергія кванта випромінювання пробного імпульсу для золота була 1,45 еВ, для срібла – 2,96 еВ, тобто зміщена від плазмонних резонансів. Отримана залежність часу релаксації енергії гарячих після опромінення електронів (що в роботі трактується як час електрон-фононного обміну) має характер спочатку плавного, для золота в рамках 20–10 нм,

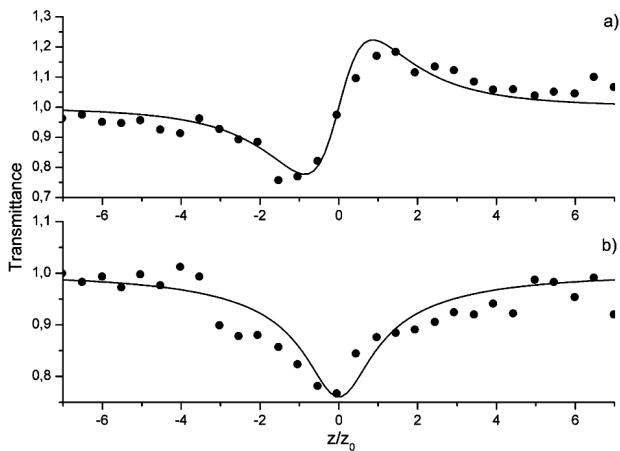


Рис. 9. Результати вимірювань за методикою Z -scan на довжині хвилі $\lambda = 800$ нм: *a* – із закритою діафрагмою; *b* – з відкритою діафрагмою. Суцільна лінія – це теоретична апроксимація

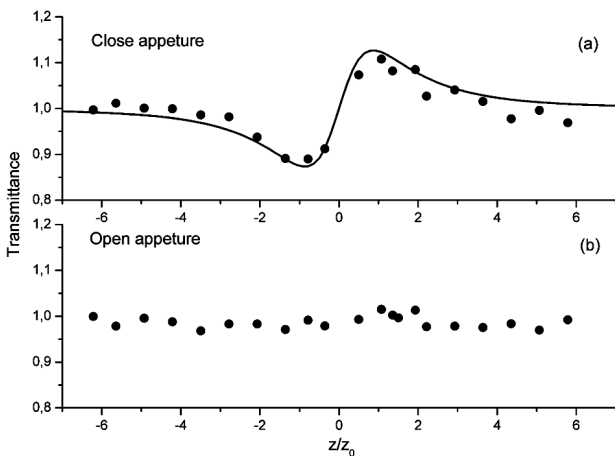


Рис. 10. Результати вимірювань за методикою Z -scan на довжині хвилі $\lambda = 460$ нм: *a* – із закритою діафрагмою; *b* – з відкритою діафрагмою. Суцільна лінія – це теоретична апроксимація

а для срібла – 30–20 нм, а потім для $R \leq 10$ нм різкого спаду зі зменшенням розміру. При цьому характер розмірної залежності практично однаковий для різного оточення. На підставі цього авторами [53] зроблено висновок про різке збільшення об'ємного електрон-фононного зв'язку для НЧ, менших від 10 нм. Ми схильні вважати, що різкий спад вказаної залежності свідчить не про підсилення об'ємного електрон-фононного зв'язку, а про збільшення внеску поверхневого розсіювання.

Для довжин хвиль $\lambda = 800$ нм та $\lambda = 460$ нм нами були проведені вимірювання комплексної нелінійної сприйнятливості третього порядку $\chi^{(3)}$ методом Z -scan. Результати вимірювань наведені на рис. 9 (для $\lambda = 800$ нм) та рис. 10 (для $\lambda = 460$ нм). На рисунках показані пропускання схеми Z -scan відносно положення зразка на осі Z в околі перетяжки: *a* – з закритою діафрагмою, *b* – з відкритою діафрагмою. За допомогою апроксимації цих експериментальних даних ми отримали значення $\text{Re}\chi^{(3)}$ для $\lambda = 800$ нм $\chi^{(3)} = +1,7 \cdot 10^{-7}$ од. СГСЕ та для $\lambda = 460$ нм $\text{Re}\chi^{(3)} = +1 \cdot 10^{-7}$ од. СГСЕ. Як видно, на обох довжинах хвиль дійсна частина $\chi^{(3)}$ має додатний знак. Уявна частина для $\lambda = 800$ нм є додатною $\text{Im}\chi^{(3)} > 0$, а для $\lambda = 460$ нм – нульовою.

Наведені величини $\chi^{(3)}$, природно, набагато менші від отриманих у резонансних з ППР умовах ($\chi^{(3)} \sim 10^{-4}$ од. СГСЕ), але все-таки досить високі, так що і в цих спектральних ділянках наноструктуровані острівцеві плівки золота можуть розглядатись як досить перспективний для практичного використання нелінійно-оптичний матеріал.

Поряд із значенням $\text{Re}\chi^{(3)}$ була також отримана інформація про нелінійне поглинання (Z -scan з відкритою діафрагмою, див. рис. 9, *b*), а саме, було зареєстровано нелінійне поглинання на довжині хвилі $\lambda = 800$ нм, і показана його відсутність на $\lambda = 460$ нм (рис. 10, *b*). Наявність нелінійного поглинання на $\lambda = 800$ нм може бути пов'язана з двофотонними переходами (енергія двох квантів $2\hbar\omega = 3,1$ еВ попадає в область міжзонних переходів з заповненої d -зони в напівзаповнену $s-p$ зону), довгохвильовий поріг яких $\hbar\omega = 2,8$ еВ [42], а також з розігрівом електронів провідності внаслідок внутрішньозонних переходів. Для випромінювання з $\lambda = 460$ нм основним є однофотонне міжзонне поглинання.

Одержані значення $\text{Re}\chi^{(3)}$ на двох довжинах хвиль близькі і мають один знак. У величину $\text{Re}\chi^{(3)}$ для $\lambda = 800$ нм можуть давати внесок внутрішньозонні і, частково, міжзонні двофотонні переходи, розширення і зменшення амплітуди плазмонного резонансу згідно з дисперсійним співвідношенням Крамерса–Кроніга. На нашу думку, основний вклад в $\chi^{(3)}$ вносить селективне збудження лазерним пучком електронів провідності з подальшою термалізацією електронного газу за рахунок електрон-електронного розсіювання.

Вплив плазмонного резонансу на оптичну нелінійність розглянуто в першому розділі даної роботи. Було показано, що для несферичної НЧ рівняння коливань електронного газу має нелінійний розв'язок. Таким чином, дипольний момент НЧ $d \approx d_1 + d_3$, де d_1 – лінійний член по полю, d_3 – кубічний член по полю. Вираз для d_3 наведений у формулі (27). Оскільки нас цікавить оптична нелінійність на довжині хвилі збурення, то доданок на потроєній частоті (3ω) ми розглядати не будемо. Отже

$$d_3(\omega) = \frac{V\delta(\epsilon_p)}{16\pi R_{\parallel}^2} \frac{(em)^2\omega_L^3}{(\omega_{\parallel}^2 - \omega^2)^4} 3E_0^3 \cos \omega t. \quad (73)$$

Ця формула дає дуже різку залежність d_3 від частоти, тобто її віддаленості від ППР. І хоча знак d_3 через $\delta(\epsilon_p)$ [25] від'ємний, його абсолютна величина на $\lambda = 800$ нм незначна, і відповідний внесок не може поміняти знак сумарної сприйнятливості $\chi^{(3)}$. До речі, зовсім інша ситуація для резонансного випадку, коли ω близька до ω_R . Як уже зазначалось, для подібних наноструктур золота, на довжині хвилі $\lambda = 532$ нм наносекундного лазера в нашій попередній роботі [5] отримано $\chi^{(3)} = -8 \cdot 10^{-5}$ од. СГСЕ.

Випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 460$ нм розташоване з короткохвильового боку від плазмонного резонансу на відстані $\Delta\lambda = 100$ нм і попадає в область зона-зонного поглинання. В цьому випадку в $\chi^{(3)}$ вносять вклад як внутрішньозонні, так і міжзонні переходи. Доля внеску плазмонних коливань не дуже істотна, хоч і більша, ніж при $\lambda = 800$ нм (менше зміщення від резонансу) і не змінює позитивний знак сумарної $\chi^{(3)}$.

Загалом, треба відзначити, що дані про природу підсиленої кубічної нелінійності, що приводяться в різних публікаціях, неоднозначні. Значною мірою це пов'язано з різними умовами експериментів, які проводились. В різних роботах досліджувались наноструктури різного характеру – окремі (невзаємодіючі) НЧ чи ансамблі НЧ з різною мірою полідисперсності розміру і форми, з різним оточенням, що могло приводити до розширення і зміщення плазмонної смуги, а це, в свою чергу, впливало на величину і механізми нелінійності при даній частоті. Використовувалось лазерне випромінювання з різною тривалістю імпульсів – від наносекунд до фемтосекунд, що також впливало на набір і дольову участь тих чи інших ме-

ханізмів нелінійної рефракції. Все ж ряд авторів вважає, що основним механізмом великої кубічної нелінійності металевих НЧ в умовах, близьких до плазмонного резонансу, є підсилене внутрішнє локальне поле, пов'язане з коливаннями ансамблю вільних електронів і що таку нелінійність можна вважати недисипативною. Проте, є і інші висновки з окремих досліджень. Так, в згадуваній вище роботі [37] досить велика рефрактивна нелінійність, експериментально визначена при збудженні Au нанострижнів при опромінюванні їх імпульсами наносекундної тривалості в резонансі з поперечним плазмоном, приписується сильному внутрішньозонному збудженню електронів. Автори роботи [38] відносять різко підсилену надшвидку нелінійність (фемтосекундне збудження) поблизу подовжньої плазмонної моди одиночних нанострижнів Au також до нагріву електронів провідності і неочікувано для себе не виявили внеску в нелінійний відгук когерентних плазмонних коливань. В роботі [7] кубічна нелінійність композита НЧ Au: TiO₂ під дією фемтосекундних імпульсів в умовах, близьких до плазмонного резонансу, пов'язується з міжзонними електронно-дипольними переходами, і вважається, що збудження гарячих електронів лише частково впливає на величину $\chi^{(3)}$.

Це щодо швидких нелінійностей, збуджуваних короткими лазерними імпульсами. При неперервному лазерному збудженні – такі дослідження проводились переважно на наноклоїдних розчинах Au і Ag (див., наприклад, [39, 13]) – нелінійність носить термооптичний характер.

На закінчення слід відзначити, що досить велика кількість наявних експериментальних і теоретичних робіт, присвячених дослідженню оптичної нелінійності наноструктур благородних металів, особливо золота і срібла, виявили їх високу швидкодіючу кубічну нелінійність, що робить ці структури перспективними для різноманітних практичних застосувань. Дослідження в цій актуальній області продовжуються, і вони спрямовані на удосконалення технології отримання структур з контрольованими формою і розміром НЧ, з виявленням умов максимального підсилення нелінійного оптичного відгуку, з уточненням фізичних механізмів нелінійності.

Що стосується теорії, то завдяки високій чутливості нелінійно-оптичних характеристик металевих НЧ і їх ансамблів до форми НЧ і взаємній по-

в'язаності до плазмонних резонансів (в нелінійно-му наближенні) побудова послідовної теорії нелінійних оптичних властивостей таких систем тільки починається. В своєму огляді ми перш за все хотіли звернути увагу на ті фактори, що повинні визначати оптичну нелінійність металевих кластерів і їх ансамблів (з врахуванням також оточення, в яке інкорпоровані НЧ).

1. K. Fukumi, A. Chayahara, K. Kadono *et al.*, J. Appl. Phys. **75**, 3075 (1994).
2. K. Uchida, S. Kaneko, S. Omi *et al.*, J. Opt. Soc. Am. B **11**, 1236 (1994).
3. A. Wkaun, J.G. Bergman, J.P. Heritage *et al.*, Phys. Rev. B **24**, 849 (1981).
4. M. Kim, S.S. Elovikov, T.V. Murzina *et al.*, JETP Lett. **80**, 600 (2004).
5. А.А. Борщ, М.С. Бродин, В.И. Волков и др., Письма ЖЭТФ **84**, 248 (2006).
6. H.B. Liao, R.F. Xiao, J.S. Fu, and G.K.L. Wong, Appl. Phys. B **65**, 673 (1997).
7. H.B. Liao, R.F. Xiao, H. Wang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **72**, 1817 (1998).
8. R.A. Ganeev, A.I. Ryasnyansky, A.L. Stepanov *et al.*, Opt. Comm. **253**, 205 (2005).
9. C. Chen, T. Ning, Y. Zhou *et al.*, J. Phys. D **41**, 225301 (2008).
10. S. Link, C. Burda, M.B. Mohamed *et al.*, Phys. Rev. B **61**, 6086 (2000).
11. E.L. Falcao-Filho, Cid B. de Araujo, and J.J. Rodrigues, J. Opt. Soc. Am. **24**, 2948 (2007).
12. T. Jia, T. He, P. Li *et al.*, Opt. Laser Tech. **40**, 936 (2008).
13. H. Nadjari and Z. Abasi Azad, Opt. Laser Tech. **44**, 1629 (2012).
14. Е.М. Ким, С.С. Еловиков, Т.В. Мурзина и др., Письма ЖЭТФ **80**, 600 (2004).
15. P. Wang, Y. Lu, L. Tang *et al.*, Opt. Comm. **229**, 425 (2004).
16. M. Losurdo, M.M. Giangregorio, G.V. Bianco *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 155451 (2010).
17. Y. Bilotsky and P.M. Tomchuk, Surf. Sci. **602**, 383 (2008).
18. P.M. Tomchuk and N.I. Grigorchuk, Phys. Rev. B **73**, 155423 (2006).
19. N.I. Grigorchuk and P.M. Tomchuk, Eur. Phys. J. B **80**, 371 (2011).
20. E.D. Bilotsky and P.M. Tomchuk, Int. J. Electron. **69**, 169 (1990).
21. S.V. Fomichev, S.V. Popruzhenko, D.F. Zaretsky, and W. Becker, J. Phys. B **36**, 3817 (2003).
22. В.В. Климов, *Наноплазмоника* (Физматлит, Москва, 2010).
23. L.G. Gerchikov, C. Guet and A.N. Ipatov, Phys. Rev. A **66**, 053202 (2003).
24. G. Weick, G.L. Ingold, R.A. Jalabert, and D. Weinmann, Phys. Rev. B **74**, 165421 (2006).
25. П.М. Томчук, Д.В. Бутенко, УФЖ **56**, 1110 (2011).
26. R.D. Fedorovich, A.G. Naumovets, and P.M. Tomchuk, Phys. Rep. **328**, 73 (2000).
27. П.М. Томчук, УФЖ **38**, 1174 (1993).
28. І.В. Блонський, Є.А. Єлисеєв, П.М. Томчук, УФЖ **45**, 1100 (2000).
29. І.В. Блонський, М.С. Бродин, Ю.П. Пирятинський и др., ЖЭТФ **107**, 1685 (1995).
30. Y. Bilotsky, N.I. Grigorchuk, and P.M. Tomchuk, Surf. Sci. **603**, 3267, (2009).
31. М.И. Каганов, И.М. Лифшиц, Л.В. Танатаров, ЖЭТФ **31**, 232 (1956).
32. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред* (Изд. Техничко-теоретической литературы, Москва, 1957).
33. N.I. Grigorchuk and P.M. Tomchuk, Phys. Rev. B **84**, 085448 (2011).
34. П.М. Томчук, М.І. Григорчук, Журн. фіз. досл. **14**, 4701 (2010).
35. С.Г. Раутиан, ЖЭТФ **112**, 836 (1997).
36. J.B. Monteiro-Filho and L. Gomez-Malagon, J. Opt. Soc. Am. B **29**, 1793 (2012).
37. S. Qu, H. Li, T. Peng *et al.*, Mater. Lett. **58**, 1427 (2004).
38. M. Pelton, M. Liu, and S. Park, Phys. Rev. B **73**, 155419 (2006).
39. R.F. Souza, M.A. Alencar, E.C. da Silva *et al.*, Appl. Phys. Lett **92**, 201902 (2008).
40. M.I. Stockman, Phys. Today **64**, 39 (2011).
41. M. Brodyn, V. Volkov, V. Lyakhovetsky *et al.*, Appl. Phys. B (2013).
42. C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos *et al.*, J. Phys. Chem. B **105**, 2264 (2001).
43. I. Dmitruk, I. Blonskiy, I. Pavlov *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 033401 (2010).
44. M. Losurdo, M. Giangregorio, G. Bianco *et al.*, Phys. Rev. B **82**, 155451 (2010).
45. O. Muskens, N. Del Fatti, and F. Vallée, Nano Letters **6**, 552 (2006).
46. J.-Y. Bigot, V. Halte, J.-C. Merle *et al.*, Chemical Physics **25**, 181 (2000).
47. V.V. Golovlev, Yu.A. Matveets, A.M. Sanov, and V.S. Letokhov, JETP Lett. **55**, 450 (1992).
48. H. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1995).
49. A. Arbouet, C. Voisin, and D. Christofilos, Phys. Rev. Lett. **90**, 177401 (2003).
50. G.V. Hartland, Chem. Rev. **111**, 3667 (2011).

Одержано 18.03.13

П.М. Томчук, М.С. Бродин,
В.И. Волков, В.Р. Ляховецкий

ОПТИЧЕСКАЯ КУБИЧЕСКАЯ
НЕЛИНЕЙНОСТЬ НАНОСТРУКТУР
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Резюме

Теоретически рассмотрены механизмы появления диссипативной и недиссипативной оптической нелинейности в ансамбле металлических наночастичек (НЧ), инкорпорированных в диэлектрическую матрицу. Исследуется влияние формы и размеров наночастичек на оптические нелинейности. Так как диссипативная нелинейность определяется горячими электронами, то проведен детальный анализ факторов, которые определяют явление разогрева электронов в этих системах (в частности: особенности поглощения маленькими частичками, энергообмен электрон-решетка в таких частичках, теплоотвод в матрицу и др.). Приведен краткий обзор экспериментальных работ по исследованию кубической оптической нелинейности наноструктур благородных металлов, в основном, золота и серебра. Обзор подан с точки зрения определения влияния геометрических параметров НЧ на величину кубической восприимчивости $\chi^{(3)}$, ее зависимости от окружения, а также от длины волны по отношению к плазмонному резонансу. В частности, показано существенное усиление нелинейности не только в резонансе с плазмоном, но и вне резонанса. Обращено внимание на выводы относительно природы нелинейности.

P.M. Tomchuk, M.S. Brodyn,
V.I. Volkov, V.R. Lyakhovetski

THIRD-ORDER OPTICAL NONLINEARITY
OF NOBLE METAL NANOSTRUCTURES

Institute of Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(46, Prosp. Nauky, Kyiv 03028, Ukraine)

S u m m a r y

Mechanisms of dissipative and nondissipative nonlinearities in metal nanoparticles (NP) incorporated in a dielectric matrix are theoretically considered. Influence of the shape and the size of NP on optical nonlinearities is studied. Since the dissipative nonlinearity is determined by hot electrons, the detailed analysis of factors defining the heating of electrons in such systems (in particular, light absorption by small particles, electron-lattice energy exchange in the particles, heat sink from the particles into the matrix, etc.) is carried out. A concise survey of experimental papers studying the cubic optical nonlinearity of the noble metal nanostructures (Au, Ag) is carried out. The survey is especially directed to show the influence of the geometrical parameters of NP, their environment, and the spectral position of the light wavelength against the plasmon resonance on the third-order susceptibility $\chi^{(3)}$ value. In particular, it is shown that the nonlinearity can be sufficiently enhanced not only in resonance with the surface plasmon, but also aside of it. The optical nonlinearity nature is discussed as well.