

Сверхбыстрая широкополосная нелинейная спектроскопия коллоидного раствора золотых наночастиц

С. И. Кудряшов^{+*1)}, А. А. Самохвалов⁺, Э. И. Агеев⁺, В. П. Вейко⁺

⁺ Университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 С.-Петербург, Россия

^{*} Физический институт им. П. Н. Лебедева, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 декабря 2018 г.

После переработки 28 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 декабря 2018 г.

Экспериментально исследована генерация излучения суперконтинуума при филаментации фемтосекундных лазерных импульсов (800 нм) со сверхкритической пиковой мощностью гигаваттного уровня в чистой воде и коллоидных растворах плазмонных золотых наночастиц (пертурбативный режим). После коррекции на экстинкцию жидкости позади филамента сопоставляются и анализируются в зависимости от пиковой мощности излучения выходы излучения суперконтинуума из активной зоны филаментации в воде (источник широкополосного излучения) и коллоидном растворе (источник широкополосного излучения, модифицированный различными *in situ* взаимодействиями с наночастицами). В результате, с помощью предложенного метода сверхбыстрой широкополосной нелинейной спектроскопии в настоящей работе наблюдаются эффекты насыщающегося двухфотонного межзонного поглощения золотых наночастиц в спектральной области генерации суперконтинуума и усиления последней в области плазмонного резонанса наночастиц.

DOI: 10.1134/S0370274X19050047

1. Филаментация ультракоротких лазерных импульсов (УКИ) в прозрачных средах является сложным нелинейно-оптическим явлением, в ходе которого диэлектрическая проницаемость прозрачной среды динамически включает нелинейные вклады действительного и мнимого характера, связанные с самофокусировкой, нелинейным поглощением и нелинейно-оптической спектральной конверсией излучения [1, 2] согласно простейшему уравнению материальной среды с оптическими восприимчивостями высших порядков $\chi^{(n)}$ (n), взаимодействующей с полем амплитуды E

$$P_D = \chi_D E + \chi_D^{(2)} E^2 + \chi_D^{(3)} E^3 + \dots, \quad (1)$$

которая определяет диэлектрическую проницаемость среды с учетом нелинейных взаимодействий

$$\varepsilon_D = 1 + \chi_D + \chi_D^{(2)} E + \chi_D^{(3)} E^2 + \dots \quad (2)$$

В последние десятилетия с развитием нанотехнологий появились новые возможности эффективно управлять линейно- и нелинейно-оптическими взаимодействиями света с веществом с помощью субволновых наноструктур (метаматериалы, метаповерхности [3, 4]), которые могут существенно проявлять-

ся при филаментации УКИ. В частности, в последнее десятилетие в плане филаментации и, в частности, генерации суперконтинуума как ее спектрально-оптического индикатора, исследовались жидкости с поглощающими молекулами и плазмонными коллоидными наночастицами [5–8]. При этом предполагалось, по аналогии с плазмонными наноструктурами в нелинейной нано-оптике [9], что локальное усиление ближнего поля при возбуждении плазмонного резонанса наноструктур будет способствовать нелинейно-оптической конверсии излучения накачки, включая генерацию суперконтинуума [5–7], как усилением ближнего поля в прозрачной среде, так и непосредственно нелинейно-оптической конверсией на самой наночастице. Между тем, результаты по усилению выхода суперконтинуума при филаментации в растворах плазмонных наночастиц для мультиметровых уровней пиковой мощности УКИ оказались довольно скромными (отмечалось небольшое, но заметное уширение в коротковолновой части спектра [5–7]), что можно отчасти связать с высоким нелинейным поглощением прозрачной среды для конвертированного излучения непосредственно в ближнем поле плазмонного нанобъекта. Между тем, возможности нанотехнологического конструирования оптической нелинейности прозрачных сред путем введе-

¹⁾e-mail: sikudryahov@corp.ifmo.ru, sikudr@lebedev.ru

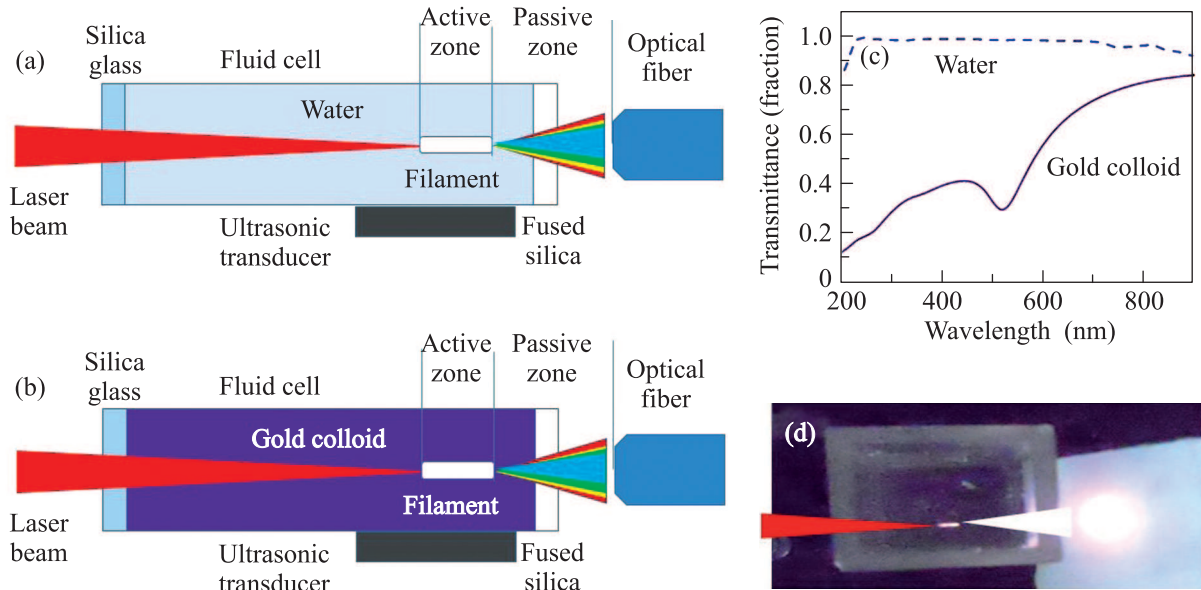


Рис. 1. (Цветной онлайн) Блок-схемы генерации суперконтинуума в воде (а) и коллоидном растворе золотых наночастиц (б). (с) – Оптические спектры пропускания воды и коллоидного раствора золотых наночастиц. (д) – Оптический снимок ячейки с областью филаментации и выходом суперконтинуума (не в реальном масштабе)

ния субволновых активных элементов – в первую очередь, жидкостей (метажидкостей) – не ограничиваются спектральной конверсией [5–8], а включают также традиционные для режима филаментации линейно- и нелинейно-оптические потери в среде [1, 2], потенциальное усиление самофокусировки в ближних полях наноэлементов и вклад в дефокусировку металлической нанокомпоненты коллоидов, которые при малом (пертурбативном) вкладе наноэлементов в их окрестности для суммарного поля E^* можно учесть в виде отдельного вклада для нанокомпоненты (N)

$$\begin{aligned} \varepsilon_D^* &= 1 + \chi_D^* + \chi_D^{(2)*} E^* + \chi_D^{(3)*} E^{*2} + \dots = \quad (3) \\ &= 1 + (\chi_D + \chi_N) + (\chi_D^{(2)} + \chi_N^{(2)}) E^* + (\chi_D^{(3)} + \chi_N^{(3)}) E^{*2} + \dots \end{aligned}$$

Однако, за исключением единичных работ по нелинейно-оптической спектральной конверсии в мета-жидкостях плазмонных наночастиц [5–7], процессы филаментации УКИ в средах с искусственной нелинейностью во всем многообразии возможных нелинейно-оптических эффектов до сих пор не исследованы.

В настоящей работе с помощью предложенного метода сверхбыстрой широкополосной нелинейной спектроскопии по выходу излучения суперконтинуума при филаментации в коллоидных растворах плазмонных золотых наночастиц в пертурбативном режиме в масштабе возбуждающего УКИ накачки

исследуются в зависимости от пиковой мощности УКИ сверхбыстрые нелинейные взаимодействия излучения суперконтинуума и плазмонных наночастиц.

2. В наших исследованиях использовалось излучение титан-сапфирового лазера (800 нм, 100 фс, 10 Гц) с энергией в импульсе до 1.2 мДж (пиковая мощность $W \approx 12$ ГВт), которая изменялась дифракционным ослабителем и фокусировалась стеклянной линзой К-8 (фокусное расстояние – 45 мм) в ячейку с жидкостью длиной 5 см через входное окно из стекла К-8 ближе (\approx в 0.5 см) от выходного окна из плавленого кварца КУ-1 (рис. 1а, б). В качестве жидкостей использовалась дистиллированная вода двойной перегонки или коллоидные растворы золотых наночастиц, полученных наносекундной лазерной абляцией твердой золотой мишени (Сбербанк РФ, чистота – 99.99 %) в дистиллированной воде без стабилизаторов. Спектры оптического пропускания коллоидных наночастиц золота со средним размером ~ 100 нм, полученные на спектрофотометре СФ-56, показывают присутствие отчетливого плазмонного резонанса вблизи 524 нм (рис. 1с). Спектры суперконтинуума (СК) собирались за 100 импульсов в центральной части эмиссионного пятна на выходе ячейки с помощью оптического волокна из плавленого кварца (рис. 1д), соединенного со спектрометром AvaSpec-ULS3648-USB2 (спектральный диапазон – 200–760 нм, разрешение ~ 0.3 нм). Дополнительно, дно ячейки пред-

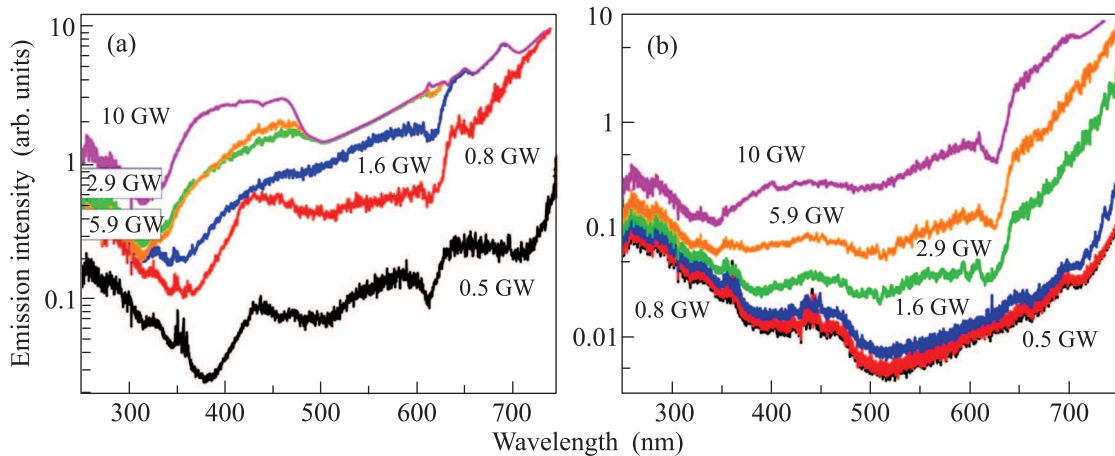


Рис. 2. (Цветной онлайн) Выход излучения суперконтинуума при филаментационной генерации в воде (а) и коллоидном растворе золотых наночастиц (б) для разных пиковых мощностей УКИ

ставляло собой входное окно ультразвукового датчика ШАРП-05 (полоса детектирования с предусилителем – 5 МГц, чувствительность – 100 В/атм), сигнал с которого подавался на 50-омный вход цифрового осциллографа TDS3052C (полоса регистрации – 500 МГц), запускавшегося электрическим импульсом с засвечиваемого бликом лазера быстрого фотодиода DET-210 (время отклика ~ 1 нс).

3. Измерение спектров СК для чистой воды и коллоидных растворов золотых наночастиц для разных мощностей УКИ W показывает для обоих типов жидкости значительное уширение спектров с ростом W в диапазоне 0.5–10 ГВт вплоть до 300 нм (рис. 2), что обычно связывается с развитием более протяженной и множественной филаментации (рис. 1d). Заметим, что подъем (после глобального минимума) интенсивности эмиссии в области коротких длин волн связан с перерассеянием в спектрометре интенсивного излучения УКИ накачки на длине волны 800 нм. При этом, в случае коллоидных растворов отмечается сильное подавление излучения СК практически сразу на краю полосы генерации лазерного импульса. Возможная интерпретация эффекта подавления связана с присутствием поглощающих золотых наночастиц, которое может проявляться: 1) в активной зоне филаментации и генерации СК – в линейном и нелинейном поглощении излучения УКИ накачки, а также в линейном и нелинейном поглощении излучения СК; 2) в пассивной зоне – в линейном поглощении излучения СК преимущественно коллоидным раствором золотых наночастиц.

Поэтому сначала была проведена коррекция спектров СК для коллоидных растворов золотых наночастиц на спектр пропускания их пост-

филаментационного слоя толщиной 0.5 см (см. спектр пропускания слоя толщиной 1 см на рис. 1с), что должно было скорректировать содержание более сильно поглощаемых коллоидными наночастицами коротковолновых спектральных компонент и убрать особенности, связанные с плазмонным резонансом в области ≈ 520 нм. Однако, эффект коррекции оказывается довольно незначительным как в количественном, так и в качественном плане.

Значительно более информативным оказывается нормировка скорректированных спектров СК в коллоидных растворах на спектры СК в воде при аналогичных значениях W (рис. 3). В этом случае нормированные спектры СК показывают влияние коллоидных наночастиц на генерацию и поглощение излучения СК средой непосредственно в активной зоне филаментации. В частности, в нормированных спектрах можно отметить три основных области: инфракрасная (ИК) область выше 750 нм (фактически, крыло полосы лазерной генерации), 400–750 нм (видимый диапазон) и ультрафиолетовая (УФ) область ниже 400 нм. В ИК-области после нормировки все спектры сходятся в силу высокой крутизны кривых, аналогично, в УФ-области все спектры опять сходятся – по-видимому, в силу достаточно низкой эффективности генерации СК в этой области как в воде, так и коллоидных растворах, а также относительно слабого взаимодействия коротковолнового СК с коллоидными наночастицами.

Поэтому, в плане влияния коллоидных наночастиц на генерацию СК наибольший интерес на рис. 3 представляет видимый диапазон, где в рассматриваемом пертурбативном режиме нормированные спектры показывают поглощение и усиление излучения

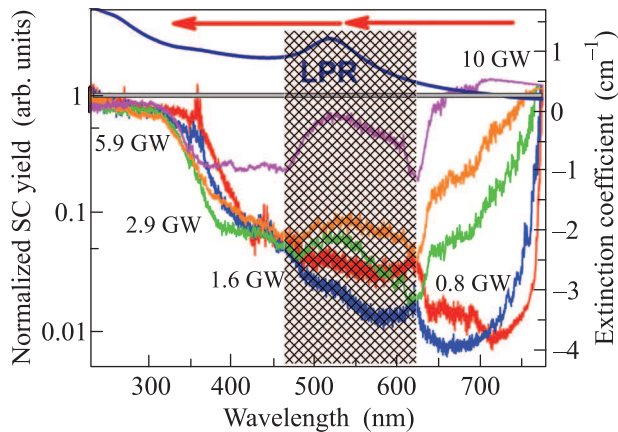


Рис. 3. (Цветной онлайн) (левая ось) – Спектры СК при филаментационной генерации в коллоидном растворе золотых наночастиц (с коррекцией на фактор экстинкции в коллоидном растворе после филамента), нормированные на спектры СК при филаментационной генерации в воде для аналогичных значений пиковой мощности УКИ W . (правая ось) – Спектр коэффициента экстинкции коллоидного раствора золотых наночастиц с пиком локализованного плазмонного резонанса (localized plasmon resonance, LPR) и двухфотонными переходами в зонном спектре золота

СК коллоидными наночастицами непосредственно в активной зоне филаментации. С ростом пиковой мощности УКИ выше порога генерации СК, $W > 0.5$ ГВт, провал нормированных спектров по положению минимума постепенно монотонно сдвигается в синюю область (от ≈ 725 до ~ 500 нм) и практически на порядок уменьшается по глубине (рис. 3). При этом “синий” край диапазона также, хотя и гораздо слабее (на 30–40 нм), сдвигается в “синюю” область. Примечательно, что при различных значениях $W > 3$ ГВт в центре провала появляется и многократно растет по амплитуде максимум (при $W \approx 10$ ГВт – до 3 раз выше уровня минимума в данной спектральной области), спектральное положение которого в точности перекрывается с плазмонным резонансом коллоидных наночастиц золота в спектре экстинкции (рис. 3). Это позволяет предположить, что на фоне сильного поглощения излучения СК наночастицами (провал нормированных спектров) данный максимум соответствует многократному усилению генерации СК в воде близкими полями плазмонных наночастиц в области их резонанса на рис. 1с, 3. При максимальной мощности $W < 10$ ГВт выход излучения СК в области плазмонного резонанса увеличивается в 3–3.5 раза (прирост 0.4 усл.ед.), в 2 раза – при 6 ГВт (прирост 0.04 усл.ед.) и также в 3 раза – при 3 ГВт (прирост – также 0.04 усл.ед.), то есть также

нелинейно. При меньших значениях $W < 3$ ГВт максимум становится практически незаметным в спектрах на рис. 3 на фоне шумов.

Соответственно провал нормированных спектров в видимом диапазоне можно связать с поглощением излучения СК золотыми наночастицами – как линейным, так и нелинейным. Так, в частности, в объемном золоте вблизи 300 нм (пик, полоса – в области 200–400 нм [10]) имеется сильная полоса межзонного поглощения на переходах из компактной серии узких d -зон с высокой плотностью сильно связанных электронов в широкие s, p -зоны с многократно меньшей плотностью свободных электронов. В результате интенсивное излучение самого СК может возбуждать двухфотонные межзонные переходы d - s -типа, начиная уже от полосы УКИ. Возможность двухфотонных переходов подтверждается переходом от кубической к квадратичной зависимости при генерации термоакустического сигнала в чистой воде и коллоидных растворах (рис. 4), где нелинейная зависимость

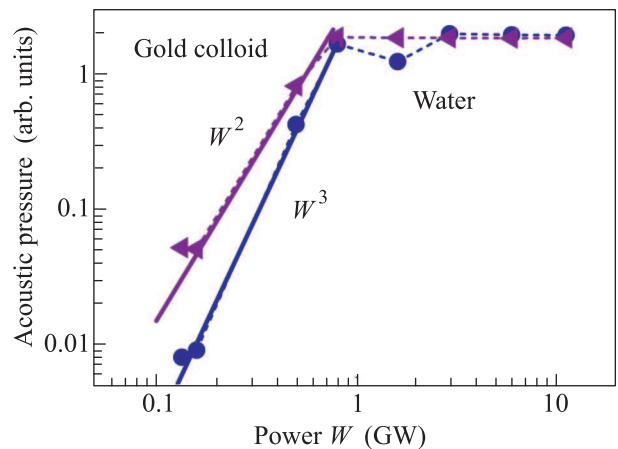


Рис. 4. (Цветной онлайн) Амплитуды давления термоакустического сигнала, генерируемого при филаментации в воде и в коллоидном растворе золотых наночастиц в зависимости от пиковой мощности УКИ W в двойных логарифмических координатах и результаты их линейной аппроксимации с угловыми наклонами, отражающими соответствующие показатели нелинейности собственного поглощения воды и примесного поглощения коллоидов

для воды предполагает ее собственное – как очевидно, нелинейное трехфотонное – поглощение излучения УКИ накачки, тогда как в коллоидных растворах реализуется несобственное (примесное) двухфотонное поглощение золотых наночастиц.

Вместе с тем, по мере роста W возможно частичное заполнение состояний s, p -зон вследствие межзонных переходов [9, 11], внутризонных переходов и

нагревания электронного газа свободных носителей. При этом граница двухфотонного поглощения будет сдвигаться в синюю область (эффект Бурштейна–Мосса), а ее величина будет быстро падать. Предположительно, именно это – близкие эффективности генерации СК в воде и коллоидном растворе, т.е. отсутствие поглощения излучения СК коллоидными наночастицами – наблюдается на рис. 3 в виде плато на уровне ≈ 1 в области 600–750 нм ввиду насыщения поглощения в данном спектральном диапазоне. В этом же ключе, по мере роста W эффективности генерации СК в воде и коллоидном растворе сближаются в более “синей” области, где выше межзонное поглощение, а значит, насыщение достигается быстрее. Сам диапазон провала (400–600 нм) на рис. 3 при максимальной мощности УКИ $W \approx 10$ ГВт практически точно соответствует пику межзонного поглощения золота в предположении двухфотонного поглощения. Оценки по энергетическому балансу показывают, что для энергии УКИ в 1 мДж ($\sim 10^{16}$ фотонов), которые взаимодействуют в пределах филамента диаметром 1 мм и длиной 1 см с коллоидными наночастицами (коэффициент экстинкции ~ 1 см $^{-1}$ против коэффициента поглощения объемного золота $\sim 10^6$ см $^{-1}$ [10]) возможно насыщение межзонного поглощения при возбуждении $\sim 10^{22}$ электронов/см 3 в объеме наночастиц или $\sim 10^{15}$ электронов во всех наночастицах по объему филамента.

4. Таким образом, в настоящей работе с помощью предложенного метода сверхбыстрой широкополосной нелинейной спектроскопии впервые в зависимости от пиковой мощности возбуждающих фемтосекундных лазерных импульсов в режиме множественной филаментации измерено насыщающееся широкополосное двухфотонное поглощение излучения суперконтинуума в воде коллоидными золотыми нано-

частицами и его многократное усиление в области плазмонного резонанса наночастиц.

Работа поддержана грантом Министерства высшего образования для Университет информационных технологий, механики и оптики (074-U01).

-
1. A. Couairon and A. Myzyrowicz, Phys. Rep. **441**, 47 (2007).
 2. S. V. Chekalin and V. P. Kandidov, Phys.-Uspekhi **56**, 123 (2013).
 3. B. I. Afinogenov, D. S. Kopylova, K. A. Abrashitova, V. O. Bessonov, A. S. Anisimov, S. A. Dyakov, N. A. Gippius, Y. G. Gladush, A. A. Fedyanin, and A. G. Nasibulin, Phys. Rev. Appl. **9**(2), 024027 (2018).
 4. W. T. Chen, A. Y. Zhu, J. Sisler, Y. W. Huang, K. M. A. Yousef, E. Lee, C. W. Qiu, and F. Capasso, Nano Lett. **18**(12), 7801 (2018).
 5. C. Wang, Y. Fu, Z. Zhou, Y. Cheng, and Z. Xu, Appl. Phys. Lett. **90**, 181119 (2007).
 6. R. Driben, A. Husakou, and J. Herrmann, Opt. Lett. **34**(14), 2132 (2009).
 7. P. Vasa, M. Singh, R. Bernard, A. K. Dharmadhikari, J. A. Dharmadhikari, and D. Mathur, Appl. Phys. Lett. **103**(11), 111109 (2013).
 8. J. A. Dharmadhikari, G. Steinmeyer, G. Gopakumar, D. Mathur, and A. K. Dharmadhikari, Opt. Lett. **41**, 3475 (2016).
 9. Е. В. Голосов, А. А. Ионин, Ю. Р. Колобов, С. И. Кудряшов, А. Е. Лигачев, Ю. Н. Новоселов, Л. В. Селезнев, Д. В. Сеницын, ЖЭТФ **140**(1), 21 (2011).
 10. E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*, Academic, Orlando (1985).
 11. S. G. Bezhanov, P. A. Danilov, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, V. N. Lednev, S. M. Pershin, A. A. Rudenko, I. N. Saraeva, L. V. Seleznev, E. S. Sunchugasheva, S. A. Uryupin, and D. A. Zayarny, Las. Phys. Lett. **13**(3), 035302 (2016).