

На правах рукописи

Карпов Сергей Васильевич

**ОПТИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АНСАМБЛЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ И
ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫМИ
ЭЛЕКТРОНАМИ**

Специальность: 01.04.05 “Оптика”

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Красноярск – 2003

Работа выполнена в Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН.

Научный консультант:

В.В. Слабко, доктор физико-математических наук, профессор.

Официальные оппоненты:

Е.М. Аверьянов, доктор физико-математических наук,

Т.Н. Копылова, доктор физико-математических наук,

С.Я. Ветров, доктор физико-математических наук.

Ведущая организация: Институт оптики атмосферы СО РАН.

Защита состоится 31 октября 2003 г. в 14 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 003.055.01 Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, ИФ СО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФ СО РАН.

Автореферат разослан 1 сентября 2003 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 003.055.01, доктор физ.-мат. наук А.Н. Втюрин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Дальнейший прогресс в ряде приоритетных направлений квантовой электроники и нелинейной оптики связывается с поиском и исследованием новых сред, имеющих аномально высокие нелинейно-оптические характеристики. Среди таких сред особое место занимают сложные молекулярные соединения и металлические наноконпозиты, объединяющим признаком которых является эффект делокализации электронов.

При рассмотрении нелинейно-оптических свойств газообразных сред обращает на себя внимание класс молекул, представляющих собой соединения с сопряженными двойными связями (СДС), к которым, в частности, относятся анизотропные молекулы полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). В основе идеи применения этого типа молекул для целей нелинейно-оптической генерации лежит особенность их химической связи, которая позволяет получать эффективную генерацию, несмотря на сильное колебательно-вращательное уширение электронных переходов молекул и потерю резонансного выигрыша в оптической нелинейности. Эта особенность связана с делокализацией электронов в цепи сопряжения, что обуславливает так называемую π -связь. Наличие делокализованных π -электронов приводит к значительному возрастанию величин электродипольных моментов переходов, значения которых пропорциональны среднему размеру орбиты валентного электрона, равному длине цепи сопряжения L . При этом величина кубической нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}$ пропорциональна четвертой степени электродипольного момента перехода, а мощность генерации $\propto L^8$. Для высших нелинейностей выигрыш еще более значителен. Таким образом, эффект делокализации электронов в данном случае является одним из необходимых условий появления высоких оптических нелинейностей. Как было впервые показано в первых экспериментах [1, 2], значения нелинейных восприимчивостей паров анизотропных молекул ПАУ (в частности, нафталина и паратерфенила) сопоставимы с резонансными нелинейными восприимчивостями паров металлов, что позволяет считать пары ПАУ перспективной нелинейно-оптической средой с высокой лучевой стойкостью, предназначенной для генерации плавно перестраиваемого по частоте коротковолнового излучения. Увеличение области делокализации электронов в большей степени реализуется в крупных молекулах ПАУ. Однако снижение термической стойкости и летучести таких молекул не позволяет получать их пары с концентрацией, достаточной для эффективной параметрической генерации излучения.

В поисках объектов, имеющих высокие нелинейные восприимчивости, предметом особого интереса становится другой тип систем, в которых непосредственно реализуется принцип делокализации электронов. К этим системам относятся малые металлические частицы, металлические нанокластеры и содержащие их дисперсные среды — золи, нанокompозиты типа “металл-диэлектрик” (тонкие пленки, металлокерамики, коллоидные агрегаты наночастиц, гетерогенные перколяционные структуры и т. д.). В нелинейной оптике интерес к этому типу сред возник в последние 15-20 лет в связи с появлением новых физических теорий, предсказавших нетривиальные оптические свойства этих объектов.

Оптические свойства таких частиц связаны с возбуждением поверхностных мод коллективных колебаний электронной плазмы — поверхностных плазмонов, частоты которых у разных металлов лежат в ВУФ, УФ или видимом диапазоне спектра. Как в наших исследованиях, так и в работах других авторов наноструктурированные композиты демонстрируют уникальную гамму электромагнитных свойств, включая нелинейно-оптические и фотохромные, которые принципиально отличаются от свойств обычных макрообразцов. Именно это делает их крайне привлекательными в связи с возможностью практических применений в свете существующих тенденций дальнейшей миниатюризации элементов электроники и оптоэлектроники.

Наиболее распространенным типом сред, в которых происходит образование наночастиц и их агрегатов, являются золи металлов. Данный тип сред представляет собой наиболее доступный и удобный объект для экспериментальных исследований. Частицы дисперсной фазы зольей имеют форму, близкую к сферической, с характерным диаметром ($2R_0$) от единиц до десятков нанометров. В золях, в условиях хаотического движения наночастицы дисперсной фазы объединяются во фрактальные структуры (размером порядка 100—1000 нм), основным признаком которых является степенная зависимость числа частиц N в агрегате, вписанном в сферу радиуса R : $N \propto (R/R_0)^D$, где D — фрактальная размерность. Появление у коллоидных агрегатов фрактальной структуры кардинальным образом отражается на их физических свойствах, что было предсказано в новых теоретических моделях [3–5], но требовало экспериментальной проверки. В частности, экспериментальное подтверждение нашло неоднородное уширение спектра плазмонного поглощения. Кроме того, фрактальная структура агрегатов является дополнительной причиной, приводящей к возникновению гигантских оптических нелинейностей на частоте поверхностного плазмона. Это объясняется существованием вблизи частиц,

составляющих фрактал, больших локальных полей значительно (в 10—100 раз) превышающих среднее (макроскопическое) поле, возбуждающее плазмонные колебания. Уже в первых экспериментах с использованием гидрозолей серебра [6], содержащих фрактальные агрегаты малых частиц, были обнаружены их уникальные нелинейно-оптические свойства, что также подтверждало теоретические предсказания. Экспериментально был обнаружен эффект гигантского (в 10^6 раз) усиления процесса вырожденного четырехфотонного параметрического рассеяния (ВЧПР) в гидрозолях серебра с ростом степени агрегации. Кроме того, в ходе выполнения этих исследований обнаружилось, что данный тип сред проявляет нетривиальные фотохромные и фотофизические свойства, наблюдаемые в поле импульсного лазерного излучения, которые связаны как с селективным разрушением структуры коллоидных агрегатов, так и с гигантским ускорением структурообразования. Эти свойства также активно изучаются в последние 15 лет, что представляет самостоятельный интерес в связи с возможностью практических приложений. Необходимо отметить, что теория оптических свойств фрактальных агрегатов в значительной степени способствовала прогрессу в исследовании не только спектроскопии или фотохромных реакций золей металлов, но и в изучении основных закономерностей и физических механизмов явления фотоагрегации, предоставив инструмент непрямого экспресс-контроля за состоянием дисперсной фазы с помощью спектров поглощения.

Цели диссертационной работы.

Выполнение экспериментальных исследований систем с квазисвободными электронами — от сложных органических молекул с СДС до малых металлических частиц, включая фрактально-структурированные ансамбли этих частиц, в таких областях, как нелинейная оптика, линейная спектроскопия, фотофизика, фотостимулированное структурообразование, а также анализ полученных экспериментальных данных.

Конкретными задачами, решаемыми в рамках диссертации являются:

1. Экспериментальные исследования особенностей нелинейно-оптической генерации УФ и ВУФ излучения в парах ряда молекул ПАУ и их сравнительный анализ, определение оптимальных условий преобразования и оценка его эффективности, исследование основных ограничивающих факторов, а также сопутствующих процессов, характерных для паров анизотропных молекул. Разработка конструкций кювет-преобразователей позволяющих уменьшить влияние ограничивающих факторов.

2. Исследование особенностей спектров плазмонного поглощения фрактально-структурированных золей серебра.

3. Экспериментальные исследования нелинейно-оптических свойств фрактально-структурированных гидрозолей серебра, исследование механизмов собственной оптической нелинейности и кинетики формирования оптического отклика. Исследование энергетических, поляризационных и кинетических характеристик фотохромных процессов, возникающих в золях металлов (нанокompозитах “металл-диэлектрик”), включая действие излучения импульсных лазеров с различной длиной волны и длительностью импульса.

4. Исследование физических механизмов фотостимулированной агрегации золь металлов и их систематизация.

Достоверность результатов

1. Результаты по нелинейно-оптической генерации в парах молекул ПАУ подтверждаются данными других авторов, выполнивших эксперименты в дополнение к описанным в диссертации, а также использовавших более сложный тип молекул ПАУ в продолжение ряда полиаценов. Выводы о высокой эффективности нелинейно-оптической генерации в парах анизотропных молекул с СДС согласуются с результатами экспериментальных и теоретических исследований их нелинейно-оптических свойств в конденсированном состоянии, а также подтверждаются данными других авторов, исследовавших пары этих молекул в сходных условиях.

2. Результаты исследований нелинейно-оптических свойств фрактальных агрегатов малых металлических частиц подтверждаются результатами, полученными другими исследовательскими группами, в экспериментах как по изучению примесных, так и собственных оптических нелинейностей.

3. Результаты расчетов спектров поглощения структурированных золь серебра с высокой точностью совпадают с экспериментальными данными (превосходящей данные других авторов, использовавших альтернативные методы), а также (в совпадающем диапазоне параметров частиц) соответствуют результатам расчетов других авторов, применявших тот же метод расчета.

4. Данные по механизмам и кинетике фотохромных реакций в золях серебра соответствуют общим теоретическим представлениям, а основанная на электронном фотоэффекте природа фотостимулированной агрегации подтверждается прямыми экспериментами других авторов и согласуется с существующими теоретическими представлениями.

5. Предложенные механизмы фотостимулированной агрегации металлических зольей базируются на существующих теориях кинетики коагуляции, фотоэффекта, оптических свойств фрактальных коллоидных агрегатов, соответствуют экспериментальным данным и объясняют основные закономерности, выявленные в экспериментах, включая данные по электронной микроскопии.

Научная новизна.

Впервые проведены детальные исследования нелинейно-оптических свойств ряда соединений с сопряженными двойными связями (нафталина, антрацена, паратерфенила, бензола), представляющих собой начало ряда полиаценов и полифенилов. На основе экспериментальных результатов выполнен сравнительный анализ особенностей генерации в них УФ и ВУФ излучение с учетом спектральных характеристик исследуемых сред, выявлены основные закономерности. Получена плавно перестраиваемая по частоте нелинейно-оптическая генерация ВУФ излучения в парах нафталина. Выполненный цикл исследований по нелинейной оптике паров ПАУ стимулировал дальнейшие исследования этих соединений другими авторами.

Исследован эффект нестационарной динамической ориентации анизотропных молекул нафталина в парообразной фазе в поле пикосекундных лазерных импульсов. Исследовано влияние светоиндуцированного нестационарного двулучепреломления на процесс генерации третьей гармоники.

Впервые методом связанных диполей выполнены детальные исследования спектров поглощения зольей серебра. Показано, что адекватное описание спектров поглощения типичных *Ag* зольей (с размерами частиц порядка 5—30 нм) невозможно без точного учета фактора электродинамического взаимодействия частиц. Впервые дано количественное объяснение появлению отличительных особенностей контуров плазмонного поглощения зольей серебра, имеющих разные статистические функции распределения частиц по размерам (ФРЧР) и свойства адсорбционного слоя частиц.

Независимо и одновременно с сотрудниками Института автоматики и электрометрии СО РАН впервые обнаружено явление пространственно-, частотно- и поляризационно-селективной нелинейной лазерной фотомодификации металлических фрактальных агрегатов, проявляющееся по возникновению дихроичных провалов в неоднородно-уширенном спектре плазмонного поглощения фракталов. Исследованы основные закономерности этого эффекта.

Впервые проведены исследования нелинейно-оптических свойств фрактально-структурированных золей металлов и исследована кинетика оптического отклика с пикосекундным временным разрешением. Обнаружено, что наряду с безынерционным оптическим откликом, обусловленным возбуждением электронной подсистемы частиц фрактала, существует его инерционная компонента. Показано, что образование инерционной компоненты может быть связано с фотомодификацией агрегатов. Обнаружен и исследован эффект смены знака нелинейной рефракции гидрозолей серебра в процессе их агрегации, предложена модель этого явления.

Впервые предложены физические механизмы, объясняющие причины резкого (до 10^8 раз) ускорения агрегации золей металлов под действием света. Выполнена систематизация этих механизмов, учитывающая способ стабилизации золя и тип дисперсионной среды. Проведен сравнительный анализ механизмов фотоагрегации на примере основных типов золей серебра. Показано, что в основе механизмов ускорения агрегации золей металлов под действием электромагнитного излучения лежит фотоэффект, а сами механизмы базируются на существующих представлениях как теории кинетики коагуляции и устойчивости золей с учетом процессов на межфазной границе, приводящих к изменению параметров адсорбционного слоя.

Все перечисленные результаты получены впервые.

Практическая ценность работы.

В результате проведенных исследований и выясненных закономерностей предложен новый тип эффективной нелинейной среды — пары анизотропных молекул ПАУ. На их основе могут быть созданы нелинейно-оптические генераторы ВУФ излучения, плавно перестраиваемого по частоте в широком спектральном диапазоне. Невысокие температуры парообразования и низкая химическая активность паров ПАУ существенно упрощают конструкции кювет, обеспечивают их долговечность, позволяют сохранить физико-химические свойства среды и значительно увеличить количество циклов её использования.

Обнаруженное явление фотомодификации фрактальных агрегатов металлов может быть положено в основу создания устройств для оптической записи информации. Обнаружение эффекта смены знака нелинейной рефракции гидрозолей серебра в процессе их агрегации позволяет предложить тип сред с управляемой нелинейной рефракцией, включая возможность ее компенсации.

Исследование природы явления фотостимулированной агрегации золей имеет важное прикладное значение для таких областей, как фармакология (создание устойчивых к действию света препаратов, содержащих

коллоидные металлы), физика тонких пленок (разработка перспективных носителей для оптической записи информации и изучение сопутствующих фотохромных процессов); понимание причин фотоагрегации полезно при разработке химических катализаторов на основе ультрадисперсных материалов и т. д.

Полученные данные по расчетам спектров поглощения золей серебра позволяют получать информацию о состоянии и основных свойствах дисперсной фазы золей. Предложен новый количественный метод прямого экспресс-контроля степени агрегации золей металлов (состояния дисперсной фазы) по величине уширения спектра плазмонного поглощения.

Положения, выносимые на защиту.

1.Эффективность генерации ВУФ излучения в парах анизотропных молекул с сопряженными двойными связями (нафталин и антрацен) сопоставима с эффективностью генерации в парах металлов в резонансных условиях. Нестационарная макроскопическая ориентация анизотропных молекул полиаценов в поле лазерных импульсов в газовой фазе влияет на процесс нелинейно-оптической генерации.

2.Частотно- и поляризационно-селективная лазерная фотомодификация фрактальных агрегатов серебра позволяет сделать следующие выводы, подтверждающие теоретические предсказания: - уширение спектра плазмонного поглощения золей серебра носит неоднородный характер, - структура коллоидных фрактальных агрегатов обладает сильной локальной анизотропией окружения.

3.В нелинейном оптическом отклике фрактально-структурированных гидрозолей серебра присутствует быстрая и медленная компоненты. Время развития медленной компоненты зависит от плотности энергии пикосекундных импульсов и определяется фотомодификацией фрактальных агрегатов.

4.Нелинейная рефракция гидрозолей серебра на длине волны 1.064 мкм в процессе их агрегации меняет знак. Это происходит вследствие интерференции нелинейных поляризаций и связываются с конкуренцией керровских нелинейных поляризаций на совокупности резонансов (ω_{ri}) воды и частиц серебра, лежащих в диапазонах как в $\omega_{ri} < \omega_{las}$, так и в $\omega_{ri} > \omega_{las}$.

5.Скорость агрегации гидрозолей металлов под действием оптического излучения увеличивается (до 10^8 раз), существует “красная граница” этого процесса. В основе механизмов фотостимулированной агрегации золей металлов лежит электронный фотоэффект.

6. Физические механизмы фотостимулированной агрегации гидрозолей металлов связаны с увеличением коагуляционной эффективности столкновений частиц, обусловленном сжатием адсорбционного слоя частиц вследствие фотоэффекта.

Апробация работы и публикации.

Результаты работы докладывались на следующих конференциях и совещаниях:

Всесоюзное совещание "Инверсная заселенность и генерация на переходах атомов и молекул" (Томск, 1986); Всесоюзный семинар "Резонансные нелинейные оптические процессы в газах" (Дивногорск, 1986), Международная конференция по лазерам (Сямынь, Китай, 1987), Всесоюзная конференция "Оптика лазеров" (Ленинград, 1987), Всесоюзное совещание "Лазеры и их применение" (Саяногорск, 1989), II Европейская конференция по квантовой электронике (Дрезден, Германия, 1989), Всесоюзный семинар "Спектроскопические свойства свободных сложных молекул" (Минск, 1989), Международный симпозиум "Коротковолновые лазеры и их применение" (Самарканд 1990), X Международная Вавиловская конференция по нелинейной оптике (Новосибирск, 1990), VI Междисциплинарная конференция по лазерным наукам (Минеаполис, США, 1990), III Конференция Европейского физического общества (Амстердам, Голландия, 1990), XVI Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике (Ленинград, 1991), VII Международная конференция по лазерным наукам (Пекин, Китай, 1991), Международная конференция по лазерам и оптоэлектронике (Пекин, Китай, 1992), VXIII Международная конференция по квантовой электронике (Вена, Австрия, 1992), Международная конференция по квантовой электронике и лазерным наукам (Анахайм, США, 1992), Вторая международная конференция "Nano-II" (Москва, 1993), Международная конференция "Nanomeeting-1995" (Минск, 1995), XV международная конференция по когерентной и нелинейной оптике (КиНО-95) (С.Петербург, 1995), Европейская конференция по квантовой электронике (Гамбург, Германия, 1996), XI Международная Вавиловская конференция по нелинейной оптике (Новосибирск, 1990), Европейская конференция по квантовой электронике (Глазго, Шотландия, 1998), Международная конференция по когерентной и нелинейной оптике (ICoNO-98) (Москва, 1998), IV Всероссийская конференция "Физикохимия ультрадисперсных систем" (Обнинск, Россия, 1998),

Первый Всероссийский семинар "Моделирование неравновесных систем-98"(Красноярск, 1998), Вторая межрегиональная конференция с международным участием "Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы"(Красноярск, 1999), III Всероссийский семинар "Моделирование неравновесных систем-2000"

(Красноярск, 2000), Международная конференция "Фундаментальные проблемы оптики-2000"(Санкт Петербург, 2000), II Национальная конференция по молекулярной спектроскопии (Самарканд, Узбекистан, 2001), а также на семинарах в ряде научных центров Голландии, КНР, США, Польши и т. д. Основное содержание работы опубликовано в 64 научных работах.

Структура и объем диссертационной работы.

Диссертационная работа состоит из Введения, шести глав, списка цитируемой литературы (349 наименований) и изложена на 286 страницах машинописного текста, включая 66 рисунков и 2 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во Введении освещается актуальность темы, сформулирована цель работы, приведено краткое содержание диссертационной работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 посвящена краткому обзору основных публикаций по исследованию процессов параметрического преобразования частоты лазерного излучения в ВУФ области спектра на нелинейностях третьего и более высоких порядков. Приводится сравнительный анализ используемых нелинейных сред. В обзоре упоминаются пары металлов, благородные газы, криогенные кристаллы благородных газов, газовые среды простейших молекул, наконец, затрагивается проблема использования паробразных сред сложных органических соединений.

Вторая часть глав посвящена обзору теоретических и экспериментальных работ, посвященных исследованию нелинейно-оптических свойств дисперсных сред. Рассматриваются золи, состоящие из изолированных металлических частиц, различные типы композиционных материалов, а также фрактально-структурированные золи металлов.

Глава 2 посвящена результатам исследований нелинейно-оптических свойств паров ПАУ (паратерфенила, нафталина, антрацена, бензола). Обосновывается целесообразность использования этого типа сред для целей нелинейной оптики. Перечисленные молекулы относятся к классу ненасыщенных углеводородов, в которых помимо σ -электронов в образовании химической связи участвуют делокализованные π -электроны, которые приводят к значительному возрастанию величин электродипольных моментов переходов.

Приводится описание кювет-преобразователей, используемых для работы с различными типами сред — представителями класса ПАУ. Описаны простейшие однокамерные варианты кювет, предназначенные для генерации излучения вдали от главных молекулярных полос поглощения, а также двухкамерные кюветы с продольно-неоднородным распределением паров. Последнее достигается разделением нагреваемой части кюветы и холодной камеры малой диафрагмой диаметром около 1 мм. В кюветах такого типа фокусировка излучения в край среды (в область диафрагмы) позволяет значительно расширить круг исследуемых типов молекул ПАУ, повысить эффективность преобразования в тех нелинейных средах, в которых поглощение взаимодействующих волн, являющееся главным ограничивающим фактором, играет существенную роль.

Обсуждаются вопросы, связанные с условиями генерации УФ излучения на частоте третьей и четвертой гармоники. Эксперименты проводились в условиях фокусировки излучения накачки ($YAlO_3 : Nd$ и стекло: Nd -лазеров) по следующим схемам преобразования: $2\nu + 2\nu - \nu = 3\nu$, $2\nu + \nu + \nu = 4\nu$ в случаях, когда поглощение генерируемого излучения было незначительным и, когда влияние этого фактора играло заметную роль. В первом случае генерация получена в нафталине на частоте третьей гармоники, определен ее температурный максимум. Достигнутая эффективность преобразования составила, соответственно, $8 \cdot 10^{-4}$ и $2.5 \cdot 10^{-5}$, что (по данным авторов [1, 2]) с учетом различия в концентрации паров для молекулы нафталина соответствовало $\chi^{(3)} = 5.3 \cdot 10^{-32}$ ед. СГСЭ. Использование двухкамерных кювет (при фокусировке излучения в край среды) позволило получить генерацию на частоте четвертой гармоники в парах нафталина, несмотря на наличие в данном спектральном диапазоне полос поглощения. Определены оптимальные по температуре паров условия преобразования. Эффективность преобразования по порядку величины оказалась близкой к достигнутой в экспериментах по генерации на частоте третьей гармоники. При использовании двухкамерных кювет получена эффективная генерация на частоте четвертой гармоники в парах паратерфенила с максимальной эффективностью 10^{-5} . С помощью этой же экспериментальной установки наблюдалась генерация на частоте третьей и четвертой гармоники в парах бензола. Однако эффективность преобразования оказалась на 3—4 порядка ниже, чем в нафталине.

Приводятся результаты экспериментов по генерации ВУФ излучения в парах нафталина и антрацена. Генерация ВУФ излучения осуществлялась по схеме утроения частоты. В качестве накачки использовалось излучение второй гармоники неодимовых лазеров ($YAlO_3 : Nd$,

стекло: Nd). В первом эксперименте с использованием однокамерной кюветы получена генерация в парах нафталина, определен ее температурный максимум. В этом же эксперименте получена зависимость мощности генерируемого излучения от его длины волны ($\lambda = 176.2 - 178.4$ нм) при одинаковой мощности импульсов накачки. Показано, что в пределах точности измерений мощность генерируемого излучения не зависит от длины волны. При использовании двухкамерной кюветы вид температурной зависимости мощности генерируемого излучения существенно изменяется. Помимо температурного максимума, зарегистрированного в первом эксперименте (55°C), появляются два дополнительных: при температурах 70°C и 90°C . Эффективность преобразования достигнутая в эксперименте составила $4 \cdot 10^{-5}$.

Приводятся результаты экспериментов по генерации ВУФ излучения в парах антрацена по схеме утроения. Получение генерации в антрацене стало возможным лишь благодаря использованию двухкамерной кюветы, поскольку вблизи частоты генерации присутствуют характерные для этой среды полосы поглощения. Определен температурный оптимум генерации. Коэффициент преобразования оценивается величиной 10^{-5} . Наиболее слабым, близким к уровню фона оказался сигнал, зарегистрированный в ВУФ диапазоне в парах бензола по той же схеме утроения частоты. По оценкам, эффективность преобразования на этих молекулах оказалась также значительно ниже соответствующих величин, полученных в полиаценах и составила менее 10^{-7} .

Обсуждаются причины отсутствия генерации на частоте пятой гармоники, которые связываются с деструктивной интерференцией нелинейных поляризаций на смежных полосах поглощения в паратерфениле и сильным поглощением на частоте генерации в нафталине и антрацене.

Заключительный раздел второй главы посвящен обсуждению эффекта нестационарной динамической ориентации молекул и его влияния на процесс нелинейно-оптического смещения частот на примере генерации третьей гармоники в парах нафталина. Суть эффекта состоит в макроскопической ориентации анизотропных молекул в плоско-поляризованном поле преобразуемого излучения в условиях, когда длительность лазерного импульса ($\tau = 30$ пс) значительно меньше характерных времен вращательной релаксации молекул ($\tau = 1$ нс), а энергия взаимодействия молекул с полем сопоставима или превышает энергию теплового движения. В этом случае стационарная Больцмановская функция распределения молекул по ориентациям не успевает установиться, а сам процесс ориентации носит динамический характер.

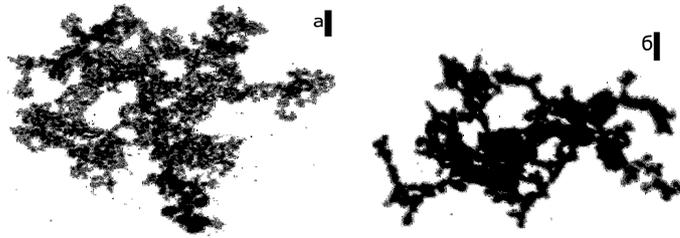


Рис. 1. Типичный вид коллоидных агрегатов, образующихся в гидрозолях металлов (а, б — агрегаты зольей серебра и платины); средний размер отдельных частиц 10–25 нм .

Возникающее при этом в среде двулучепреломление отражается как на условия волнового синхронизма, так, следовательно, и на эффективности преобразования.

Глава 3 посвящена исследованию процессов взаимодействия лазерного излучения с металлическими наночастицами, их агрегатами и дисперсными средами, содержащими такие объекты.

Затрагиваются отдельные вопросы оптики зольей металлов, поясняется суть основных идей и теоретических моделей, кратко анализируются нерешенные проблемы существующих методов расчета спектров поглощения зольей. Даются представления о фрактально-структурированных дисперсных средах, приводятся примеры микроизображений коллоидных агрегатов, имеющих фрактальную структуру (рис. 1).

Обсуждаются причины неоднородного сдвига собственных оптических резонансов малых частиц в условиях присущего фрактальным структурам пространственно-неоднородного (анизотропного) окружения. Такая структура в результате индуцируемого оптическим излучением электродинамического взаимодействия частиц приводит к возникновению вблизи частиц локально усиленного электромагнитного поля на частоте поверхностного плазмона (ω_{pl}), определяемого для металлической сферической наночастицы радиусом R , минимумом значения $|\epsilon'(\omega_{pl}) + 2\epsilon_h(\omega_{pl})|$ в выражении для поляризуемости

$\chi_0 = R^3(\epsilon - \epsilon_h)/(\epsilon + 2\epsilon_h)$, где $\epsilon(\omega)$, $\epsilon_h(\omega)$ — диэлектрические проницаемости металла и окружающей среды, соответственно. Усилением локальных полей обусловлено значительное увеличение как собственных, так и примесных оптических нелинейностей.

Значительная часть главы посвящена исследованию закономерностей изменения спектров поглощения зольей серебра. (рис. 2). Эти исследования выполняются на основе точного учета фактора электродинамического

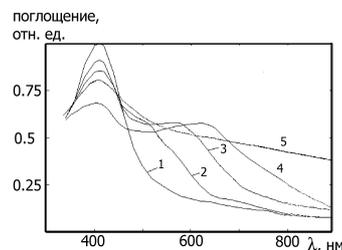


Рис. 2. Типичные спектры плазмонного поглощения гидрозолей серебра и их эволюция в процессе агрегации: 1 — начальная стадия агрегации, 2—4 — гидрозоль, приготовленный на основе колларгола в разных стадиях агрегации (стабилизирован ионогенным полимером - казеином), 5 — гидрозоль, приготовленный с использованием в качестве восстановителя борогидрида натрия (электростатически-стабилизированный золь). Кривые 4 и 5 соответствуют развитой стадии агрегации гидрозолей.

взаимодействия частиц на основе модифицированного метода связанных диполей. В данном подходе расстояния между геометрическими центрами соседних частиц во фрактальных агрегатах являются критически важным параметром, определяющим величину возникающего спектрального уширения.

В этой же главе описываются методики приготовления гидрозолей серебра, с различным способом восстановления и стабилизации. Контроль за процессом агрегации осуществлялся по спектрам поглощения гидрозолей. Гидрозолям с низкой степенью агрегации соответствует спектр поглощения с контрастным пиком в области 400—420 нм (рис. 2). Для гидрозолей с возрастающей степенью агрегации частиц характерно появление в спектре длинноволнового крыла, охватывающего весь видимый и часть ИК диапазона. На основе данной закономерности предложен количественный параметр (“степень агрегации”), позволяющий по спектрам поглощения судить о доле частиц золя, вовлеченных в большие фрактальные агрегаты.

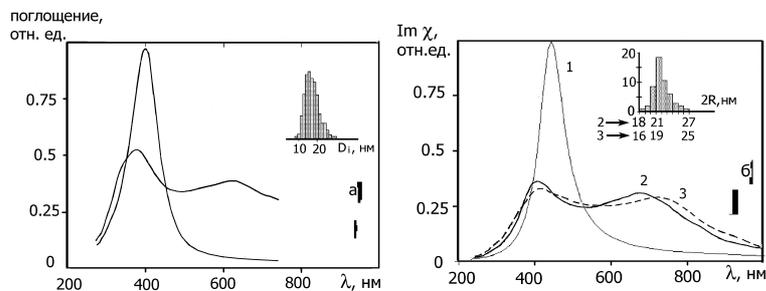


Рис. 3. Спектры плазмонного поглощения золей серебра в различных стадиях агрегации. а — спектры плазмонного поглощения реального гидрозоль серебра в начальной и развитой стадиях агрегации с соответствующей им ФРЧР (D_i — диаметр металлического ядра частиц); б — результаты расчетов этих же спектров на основе точной теории оптических свойств фрактальных агрегатов со схожей по виду с реальным Ag золям ФРЧР. 1 — спектр поглощения Ag золя с изолированными частицами ($\lambda_{pl} \simeq 420$ нм, ширина на полувысоте $\Delta\lambda = 100$ нм соответствует нашим экспериментальным данным); 2, 3 — спектры поглощения фрактальных агрегатов. На врезке даны ФРЧР, соответствующие кривым 2 и 3 (шкала размеров частиц для кривых 2, 3 соответствует смещению максимумов ФРЧР на 2 нм).

Основные результаты данной главы были получены с помощью оригинальных алгоритмов генерации агрегатов и численного решения уравнений теории оптических свойств фрактальных агрегатов (Шалаева-Штокмана-Маркеля) [3–5]. Методом математического моделирования были выполнены детальные исследования спектров поглощения агрегирующих золей серебра, изучено влияние на спектры таких параметров, как функции распределения частиц по размерам (ФРЧР), толщина адсорбционного слоя частиц, однородная ширина спектра плазмонного резонанса, степень агрегации, доля изолированных частиц (по отношению к числу частиц, вовлеченных в большие агрегаты). Приведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными, а также с данными, полученными альтернативными методами.

Обсуждаются причины появления двух типов спектров плазмонного поглощения типичных золей серебра, отличающихся формой длинноволнового крыла. В одном из них крыло описывается гладкой, монотонно-затухающей зависимостью, в другом типе золей на фоне этого крыла возникает дополнительный низкочастотный максимум. Протяженность длинноволнового крыла в первом случае оказывается большей.

Исследуется связь формы контура поглощения, находящегося в стадии развитой агрегации, от вида (ФРЧР), в которой необходимо учитывать как размер металлического ядра частиц, так и толщину их адсорбционного слоя. Определяются условия, при которых фактор доминирующего размера частиц в ФРЧР в некоторых типах золей металлов в диапазоне размеров 5—30 нм (через опосредованное влияние на структуру агрегатов) приводит к появлению в спектре поглощения ФА дополнительного низкочастотного максимума (рис. 3).

Показывается, что существование двух типов спектров поглощения агрегированных золей связывается с различием их ФРЧР. Индивидуальные особенности спектров поглощения различных типов золей серебра объясняются различием этой функции. Перечисляются факторы, определяющие положение и форму вторичного максимума в спектре поглощения, к главным из которых относятся величина доминирующих расстояний между ближайшими частицами в агрегатах, зависящих от доминирующего размера частиц $2R_n$. Положение низкочастотного спектрального максимума, зависящее от максимума ФРЧР, в исследованном типе золей меняется от 540 (при $2R_n = 25$ нм) до 900 нм (при $2R_n = 17$ нм) с тенденцией к уширению (снижению контраста) низкочастотного максимума с уменьшением частиц.

Различием толщины адсорбционного слоя частиц может объясняться отсутствие вторичного длинноволнового максимума в спектрах поглощения Ag гидрозолей, частицы которых не содержат полимерных молекул в адсорбционном слое. Это приводит к тому, что средние расстояния между частицами в таких агрегатах оказываются значительно меньшими, чем в агрегатах полимерсодержащих Ag гидрозолей (даже если ФРЧР этих золей по металлическому ядру имеют близкий вид). Уменьшение эффективных размеров частиц ведет к снижению контраста вторичного максимума до его полного исчезновения.

Исследуются условия снижения контраста вторичного спектрального максимума до его постепенного исчезновения, которые связываются со следующими причинами: а) при появлении в золе даже небольшого количества изолированных частиц (от 1/50 до 1/10 по отношению к числу частиц, содержащихся в агрегатах), б) при увеличении однородной

ширины спектра поглощения частиц золя, входящих в состав агрегатов (при $\Delta\lambda > 100 - 120$ нм), в) при увеличении степени полидисперсности золя, особенно за счет повышения в золе фракции частиц малого размера (менее 8–10 нм).

Глава 4 посвящена эффектам гигантского (до 10^6 раз) усиления нелинейно-оптических процессов во фрактально-структурированных золях металлов, а также эффектам воздействия лазерного излучения на структурированные золи металлов и наноккомпозиты, которые имеют отношение в том числе и к нелинейно-оптическим процессам и гигантскому усилению их нелинейно-оптических откликов. Приводятся результаты экспериментов по вырожденному четырехфотонному параметрическому рассеянию (ВЧПР) света в золях серебра и нелинейной рефракции, исследованной методом Z-сканирования. Обсуждаются механизмы оптической нелинейности, а также кинетика формирования и релаксации оптического отклика.

При использовании метода ВЧПР коллективные взаимодействия металлических наночастиц во фрактально-структурированных золях проявляются наиболее ярко. Это сопровождается гигантским усилением (на 5–6 порядков) нелинейных откликов по сравнению с неагрегированными средами. Большие локальные поля \mathbf{E}_i вблизи частиц, составляющих фрактал, значительно превосходящие среднее (макроскопическое) поле \mathbf{E} , обуславливают гигантское увеличение оптических восприимчивостей. Фактор усиления локального поля $\Lambda = E_i/E$ достигает максимума и оценивается (для резонансных частиц $\Lambda_r = E_i/E$) как

$$\Lambda_r \sim (\epsilon' - 1)^2 / 3\epsilon'',$$

а с учетом диэлектрической проницаемости окружающей среды

$$\Lambda_r \sim |\epsilon - \epsilon_h|^2 / 3\epsilon''\epsilon_h.$$

При этом усиление нелинейного процесса порядка m (интегральное по спектру) описывается параметром $G^{(m)} \sim |\langle (E_i/E)^m \rangle|^2$. В случае изолированных частиц фактор усиления локального поля может быть оценен следующим выражением

$$\Lambda_r \sim |\epsilon'|/\epsilon'', \quad (1)$$

что существенно ниже, чем для частицы, включенной во фрактал, с учетом соотношения ϵ' и ϵ'' ($\epsilon' \sim 10$, $\epsilon'' \sim 1$ для Ag при $\lambda \sim 700 - 800$ нм с тенденцией к увеличению разницы этих значений с ростом длины волны).

Исследование кинетики формирования нелинейного оптического отклика методом ВЧПР в золях серебра, содержащих фрактальные агрегаты, при различных значениях величины плотности энергии импульсов позволило обнаружить наряду с безынерционной составляющей отклика, его инерционную компоненту. Причем появление последней наблюдается лишь при превышении некоторого порогового значения плотности энергии импульсов. Использование схем взаимодействия волн накачки с различной геометрией и поляризацией позволило сделать вывод о пренебрежимом вкладе тепловой нелинейности (связанной с расширением среды) в инерционную составляющую оптического отклика.

Величина нелинейной восприимчивости Ag гидрозоля для процесса ВЧПР при степени агрегации близкой к предельной ($A \simeq 1$) составляет $\chi_{\text{ВЧПР}}^{(3)} \simeq 10^{-5}$ ед. СГСЭ при коэффициенте преобразования порядка 5% и $\sim 10^{-8}$ ед. СГСЭ у неагрегированного гидрозоля ($A \simeq 0$). Максимальное значение фактора усиления процесса ВЧПР в пикосекундных импульсах, экспериментально зарегистрированное в агрегированном гидрозоле (по отношению к неагрегированному), составило $G_{\text{ВЧПР}} \sim 10^5 - 10^6$, что согласуется с данными работы [6] в экспериментах с наносекундными импульсами.

В этой же главе обсуждается один из фотохромных эффектов, наблюдаемых в спектре плазмонного поглощения агрегированных зольей металлов, с которым связана медленная составляющая нелинейно-оптического отклика. Эффект обусловлен фотомодификацией фрактальных агрегатов. Наиболее наглядно он проявляется в золях серебра при облучении их лазерными импульсами определенной длины волны и поляризации. Эффект состоит в том, что область облучения агрегированного, фрактально-структурированного золя “запоминает” спектральные и поляризационные свойства излучения, которое вызывает изменение исходных оптических свойств такой композитной среды. В спектре поглощения облученного золя возникает провал, причем в той же линейной поляризации, что и у лазерного импульса (в ортогональной поляризации провал отсутствует) (рис. 4). Время хранения облученным участком информации об облучающем импульсе резко возрастает при помещении коллоидных фрактальных агрегатов в твердые матрицы (в частности, желатин и полиакриламид). В этих условиях некоторые исследованные образцы на основе полиакриламидных матриц с внедренным в них коллоидным серебром сохраняют записанную информацию с 1987 г. В гидрозолях время жизни дихроичного состояния составляло десятые доли секунды.

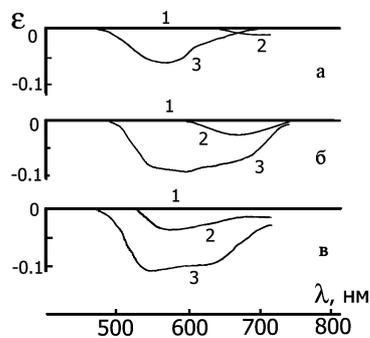


Рис. 4. Изменения состояния поляризации спектрального провала (в дифференциальных спектрах поглощения) при облучении импульсами с длиной волны $\lambda = 540$ нм и длительностью 15 нс: а) $W = 7$ мДж/см², б) $W = 30$ мДж/см², в) $W = 60$ мДж/см². Прямые 1 — соответствуют необлученной среде, кривые 2 — облученной среде в ортогональной излучению линейной поляризации, кривые 3 — в поляризации, соответствующей падающему излучению.

Возможность лазерной фотомодификации связана с тем, что различные резонансные участки фрактала поглощают независимо, т. е. во фракталах при фотомодификации реализуется пространственно-частотная селекция. Фотомодификация коллоидных фрактальных агрегатов экспериментально подтверждает неоднородный характер уширения полосы плазмонного поглощения их спектров, поскольку ширина выжигаемого провала близка к однородной ширине линии поглощения отдельных частиц. Поляризационный эффект (дихроизм провала) также однозначно указывает на неоднородность уширения спектра фрактальных агрегатов и, следовательно, на локальный характер их фотомодификации.

Представлены результаты экспериментов по фотомодификации фрактальных агрегатов серебра с использованием импульсов лазерного излучения различной длины волны, длительности и поляризации. Использование вместо наносекундных облучающих импульсов пикосекундных позволяет уменьшить область локализации поглощенной энергии и, соответственно, получать спектральные провалы с наименьшей шириной. Отмечено, что энергетический порог фотомодификации определяется не столько интенсивностью импульсов, сколько плотностью их энергии, что в конечном счете соответствует количеству фотонов, поглощаемых каждой резонансной излучению частицей ФА.

Время развития фотомодификации определялось временем разрушения резонансных частиц (или временем изменения структуры резонансных участков фрактала) и при плотности энергии пикосекундных импульсов накачки порядка 20 мДж/см² составляет величину порядка 150 пс. При увеличении плотности энергии импульсов накачки в ~1.5 раза время фотомодификации сокращается до 50 пс, что соответствует времени формирования медленной компоненты оптического отклика при ВЧПР. При использовании волн накачки со взаимно ортогональными поляризациями медленной компоненты не наблюдается. Обращается внимание на возможность применения обнаруженного явления для целей оптической записи информации.

Другим нелинейно-оптическим эффектом, результаты исследования которого приводятся в главе 4, является нелинейная рефракция, для которой методом Z-сканирования исследуется связь между агрегативным состоянием золя и нелинейным показателем преломления. Обнаружено, что с ростом степени агрегации происходит смена знака n_2 гидрозолей серебра на длине волны 1.064 мкм ($\tau = 15$ нс), соответствующая смене режима самофокусировки на режим самодефокусировки. Обсуждаются возможные причины смены знака n_2 при длительности облучающих импульсов менее 10^{-7} с с ростом степени агрегации. Эти причины связываются с конкуренцией керровских нелинейных поляризаций на совокупности резонансов ($\omega_{r,i}$) воды и частиц серебра, лежащих в диапазонах как в $\omega_{r,i} < \omega_{las}$, так и в $\omega_{r,i} > \omega_{las}$.

Измеренные значения $\chi_{НР}^{(3)}$ для Ag гидрозоля для процесса НР лежали в пределах от $1.5 \cdot 10^{-12}$ ед. СГСЭ (для степени агрегации $A \simeq 0$) до $-4.4 \cdot 10^{-11}$ ед. СГСЭ (для $A \simeq 1$). При этом значения n_2 изменялись в диапазоне от $1.1 \cdot 10^{-11}$ ед. СГСЭ ($A = 0$) до $-3.2 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ ($A = 1$). Максимальное значение фактора усиления НР в агрегированном гидрозоле по отношению к неагрегированному не превышало $G_{НР} \simeq 10^2$.

Обращается внимание на возможность изменения дисперсии нелинейной восприимчивости гидрозолей металлов за счет заселения высоковозбужденных колебательных состояний молекул дисперсионной среды и соответствующего увеличения электродипольных моментов колебательных переходов при контакте молекул с частицами дисперсной фазы, нагреваемыми лазерным излучением. Данный эффект может вносить вклад в отрицательную рефракцию.

Приводятся аргументы в пользу того, что изменение нелинейных дисперсионных свойств гидрозолей благородных металлов возможно при превышении плотностью энергии лазерных импульсов значения, необходимого для изменения структуры и спектральных свойств резонансных

участков коллоидных агрегатов. В частности, механизм может быть связан с уменьшением частоты плазмонных резонансов частиц, находящихся в резонансных участках агрегата, как в процессе воздействия на них импульсного лазерного излучения, так и после окончания этого воздействия.

Обсуждаются причины самодефокусировки излучения на длине волны 1.064 мкм и интенсивности, в $10-10^3$ раз превышающей предел резонансной фотомодификации коллоидных агрегатов в агрегированных гидрозолях серебра. К этим причинам может иметь отношение следующая совокупность процессов: а) неоднородное уширение спектра поглощения и низкочастотный сдвиг плазмонных резонансов частиц в процессе агрегации; б) испарение (разрушение) в агрегатах как резонансных, так и значительной части нерезонансных частиц под действием импульсов лазерного излучения, приводящее к дополнительному динамическому сдвигу частоты поверхностных плазмонных резонансов и резкому возрастанию спектральной плотности этих резонансов в диапазоне $\omega < \omega_{las}$, превышающую таковую в диапазоне $\omega > \omega_{las}$. К таким же последствиям могут приводить и другие процессы, например, морфологические изменения частиц, а также изменения структуры резонансных участков фракталов. Помимо этого, обусловленный агрегацией низкочастотный сдвиг плазмонных резонансов может способствовать более эффективному поглощению лазерного излучения и соответствующему возбуждению высоколежащих колебательных состояний молекул воды. Дается ответ на вопрос о причинах самофокусировки в неагрегированном гидрозоле при той же концентрации дисперсной фазы (превышения спектральной плотности поверхностных плазмонных резонансов в диапазоне $\omega > \omega_{las}$ (по сравнению с диапазоном $\omega < \omega_{las}$)), что связано с большей удаленностью частоты ω_{pl} от ω_{las} в исходном золе по сравнению с агрегированным золем с сильным низкочастотным уширением спектра плазмонного поглощения. Большая отстройка от резонанса обуславливает низкое поглощение частицами лазерного излучения, при котором поглощаемая частицами энергия оказывается недостаточной для изменения структуры резонансных участков фрактала.

В главе 5 обсуждаются общие закономерности, характерные для другого фотохромного эффекта, связанного с проявлением фотостимулированной агрегации золей, которая сопровождается изменением их оптических свойств. Эффект состоит в увеличении (до 10^8 раз) скорости роста фрактальных структур в гидрозолях металлов под действием оптического излучения. Представлены закономерности, характеризующие изменения спектров поглощения золей серебра под действием непрерывного и

импульсного излучения лазеров с различной длиной волны и длительностью импульса, а также при использовании квазимонохроматического излучения.

Обнаружено, что кинетика фотохромной реакции среды зависит от степени агрегации дисперсной фазы (A , $0 \leq A \leq 1$) (доли частиц, включенных в большие агрегаты с фрактальной структурой). Так, время фотоагрегации под действием наносекундных импульсов лазерного излучения ультрафиолетового диапазона ($\lambda = 308$ нм) в среде с изолированными частицами ($A = 0$) при моноимпульсном облучении составляет 20 – 30 мкс (в зависимости от интенсивности импульса), что без учета сопутствующих процессов близко к минимально возможному времени диффузионного обмена электрическими зарядами между частицами на характерных для системы расстояниях. Обнаружено также, что при облучении среды, находящейся в промежуточной стадии агрегации ($0.3 < A < 0.6$), возникают условия для одновременного проявления двух процессов — фотоагрегации и фотомодификации. В этом случае время реакции среды на лазерный импульс может сократиться на порядок и более, так как вклад в кинетику процесса вносит фотомодификация формирующихся ФА. При $0.8 < A < 1$ фотоагрегация ФА прекращается, а кинетика изменения спектра поглощения облучаемой среды определяется только фотомодификацией.

Во второй части этой главы исследована зависимость скорости фотоагрегации золей серебра от длины волны падающего излучения (рис. 5). Получены данные, свидетельствующие в пользу того, что в основе фотостимулированной агрегации золей металлов лежит фотоэффект. При этом показано, что в длинноволновой части исследованной зависимости (II) процесс фотоагрегации может инициироваться двухфотонным фотоэффектом, а в коротковолновой (I) — однофотонным. Представлены экспериментальные доказательства возможности его проявления (зависимость скорости фотоагрегации от интенсивности света в диапазоне (I) оказывается линейной, а в диапазоне (II) — близкой к квадратичной (рис. 6)), что согласуется с законом “5/2” для электронного фотоэффекта.

Примечательно, что в условиях эксперимента благодаря проявлению эффекта усиления локального поля двухфотонный фотоэффект наблюдался в сверхслабых оптических полях (с интенсивностью света порядка солнечной — ~ 10 мВт/см²), хотя в обычных условиях многофотонный фотоэффект наблюдался лишь в лазерных импульсах с интенсивностью не менее $10^4 - 10^5$ Вт/см². Обнаружено, что длина волны, при которой прекращается процесс фотостимулированной агрегации, составляет около

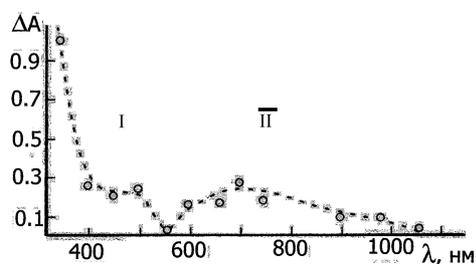


Рис. 5. Зависимость величины изменения степени агрегации ΔA гидрозоля серебра, (при начальном состоянии с $A = 0$) от длины волны облучающего света в диапазоне $\lambda_{ir} = 366 - 1050$ нм при равных временах экспозиции (относительная ошибка по серии четырех измерений 15 %).

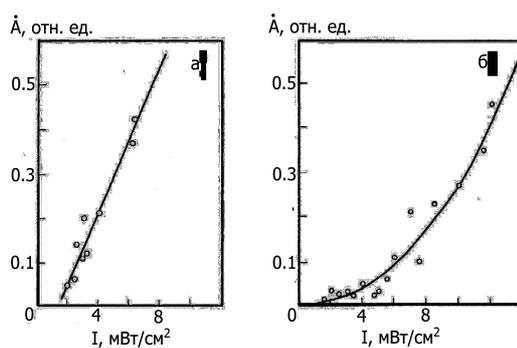


Рис. 6. Зависимость скорости фотостимулированной агрегации гидрозоля серебра от интенсивности I облучающего света: а — на длине волны $\lambda = 450$ нм с одинаковым временем экспозиции (2 ч) (зависимость близка к линейной), б — та же зависимость, полученная на длине волны $\lambda = 700$ нм с одинаковым временем экспозиции (4 ч) (зависимость близка к параболической).

1050 нм. Полученная экспериментальная зависимость скорости фотостимулированного агрегатообразования от длины волны облучающего света $A(\lambda_{ir})$ может интерпретироваться в рамках теории одно- и двухфотонного электронного фотоэффекта с учетом фактора усиления локального электромагнитного поля вблизи частиц золя.

Таким образом, обнаружение красной границы процесса фотоагрегации и спектральных признаков его фотоэмиссионной природы является косвенным подтверждением доминирующей роли фотоэффекта в механизмах фотоагрегации.

Глава 6 посвящена собственно физическим механизмам ускорения агрегации золь металлов под действием электромагнитного излучения. В диссертации были впервые предложены и классифицированы физические механизмы фотоагрегации различных типов золь металлов, учитывающие способ стабилизации золя и тип дисперсионной среды.

Подробно обсуждаются физические механизмы ускорения агрегации золь металлов под действием электромагнитного излучения, в основе которых лежит электронный фотоэффект. Обращается внимание на то, что основная причина фотостимулированной агрегации золь связана с увеличением эффективности коагуляции (слипания) частиц при столкновениях. Показано, что даже незначительное уменьшение толщины адсорбционного слоя (АС) частиц золя может привести к резкому увеличению скорости агрегации из-за короткодействующего характера Ван-дер-Ваальсовых сил ($F_{VdV} \propto r_{ij}^{-7}$). В рамках предложенных механизмов толщина АС является наиболее важным параметром.

Обсуждается действие фотоэффекта на электростатически-стабилизированные золи, которое сопровождается накоплением положительного заряда металлическим ядром частицы и увеличением адсорбционного потенциала ее поверхности. Это приводит к дополнительной адсорбции потенциалопределяющих ионов (ПОИ), увеличению количества противоионов в плотной части слоя и сжатию диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС). Следствием этого является снижение электростатического фактора устойчивости.

Приводятся результаты электрофоретических измерений, согласно которым действие света не приводит к снижению исходного и типичного для гидрозоль металлов отрицательного заряда частиц в процессе эмиссии фотоэлектронов и последующему уменьшению кулоновского отталкивания частиц. Это связывается с тем, что фотоэмиссия вызывает дополнительную адсорбцию ПОИ, компенсирующую потерю отрицательного заряда. Кроме того, было показано, что облучение светом гидрозоль металлов не сопровождается изменением знака эффективного заряда частиц, равно как и появлением в коллоидах этого типа противоположно заряженных частиц.

В золях, стабилизированных анионоактивными полиэлектролитами (ионогенными полимерами, белками в щелочной среде), действие фотоэффекта объясняется значительным уменьшением толщины АС под действием силы электростатического давления за счет взаимодействия положительно заряжающегося при фотоэффекте металлического ядра частицы с пространственно распределенным отрицательным зарядом АС (в условиях дегидратации макромолекул в щелочной дисперсионной среде).

Действие света на золи, стабилизированные неионогенными полимерами, также может приводить к сжатию АС. Это связано с усилением адсорбции ПОИ вследствие фотоэффекта, приводящим к усилению ион-дипольных взаимодействий ПОИ с дипольными звеньями полимера. Притяжение диполей к ядру сопровождается уплотнением внутренней области АС и общим уменьшением толщины периферийной части АС вследствие электрострикционного сжатия.

Как показали оценки, фотоагрегация металлических зольей за счет дальнедействующего диполь-дипольного взаимодействия частиц невозможна вследствие низкой энергии такого взаимодействия.

Основные результаты, полученные в диссертации:

1. Экспериментально исследованы нелинейно-оптические процессы в парах молекул полициклических ароматических углеводородов, относящихся к началу ряда полиаценов и полифенилов. Впервые выполнен сравнительный анализ условий параметрической генерации в четырех конкретных средах (нафталине, антраcene, паратерфениле, бензоле) с учетом их спектроскопических особенностей. Определены оптимальные условия преобразования для различных схем смешения частот неодимового лазера, сделаны оценки эффективности генерации. Показано, что основным ограничивающим фактором в этих средах является линейное поглощение генерируемого излучения. Подтверждены теоретические предсказания и оценки возможности использования паров молекул с сопряженными двойными связями в качестве новой нелинейно-оптической среды для генерации перестраиваемого коротковолнового излучения.

2. Разработаны конструкции кювет-преобразователей, позволяющие повысить эффективность параметрических процессов в условиях линейного поглощения генерируемого излучения.

3. В парах нафталина получено плавно перестраиваемое по частоте ВУФ излучение в диапазоне 176.2—178.4 нм. Наибольшая мощность генерации пикосекундных импульсов ВУФ излучения составила величину порядка 10^4 Вт.

4. Обнаружено возникновение ориентационной упорядоченности нестационарного типа в парах анизотропных молекул полициклических ароматических углеводов в плоско-поляризованном поле лазерных импульсов, длительность которых меньше времен вращательной релаксации. Исследовано его влияние на процесс генерации третьей гармоники в парах нафталина.

5. Методом связанных диполей выполнены детальные исследования спектров плазмонного поглощения золей серебра. Показано, что адекватное описание спектров поглощения типичных *Ag* золей (с размерами частиц порядка 5—30 нм) невозможно без точного учета фактора электродинамического взаимодействия частиц. Впервые дано количественное объяснение появлению отличительных особенностей контуров плазмонного поглощения золей серебра, имеющих разные статистические функции распределения частиц по размерам и свойства адсорбционного слоя частиц.

6. Во фрактально-структурированных золях серебра обнаружены фотохромные реакции, обусловленные локальным разрушением лазерным импульсным излучением резонансных доменов фрактальных агрегатов. Реакция сопровождается появлением дихроичных провалов в неоднородно-уширенном спектре плазмонного поглощения этих объектов; исследованы его основные закономерности.

7. Выполнены исследования нелинейно-оптических свойств и механизмов оптической нелинейности коллоидных фрактальных агрегатов *Ag*. Показано, что формирование нелинейно-оптического отклика таких сред обусловлено разными физическими процессами. Безынерционная составляющая отклика связана с возбуждением электронной подсистемы частиц, а инерционная составляющая связана с эффектом просветления среды вследствие лазерной фотомодификации агрегатов и, в случае гидрозолей, нагревом среды. Показано, что вклад последнего фактора незначителен.

8. Исследовано явление фотостимулированной агрегации золей металлов, проявляющееся как при воздействии лазерных импульсов, так и в условиях непрерывного режима облучения немонахроматическими источниками света.

9. Впервые предложены физические механизмы, объясняющие причины резкого (до 10^8 раз) ускорения агрегации золей металлов под действием света. Выполнена систематизация этих механизмов, учитывающая способ стабилизации золя и тип дисперсионной среды; проведен их сравнительный анализ на примере основных типов золей серебра, как наиболее удобной модельной среды.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

- 1 Александров К.С., Александровский А.С., Карпов С.В., Лукиных В.Ф., Мысливец С.А., Попов А.К., Слабко В.В. Смещение частот и генерация ВУФ излучения в парах красителей. - Красноярск, 1985. - 14 С. (Препринт ИФ СО АН СССР; 362 Ф).
- 2 Александров К.С., Александровский А.,С., Карпов С.В., Лукиных В.Ф., Мысливец С.А., Попов А.К., Слабко В.В. Параметрическая генерация УФ и ВУФ излучения в парах красителей// Тез. докл. Всесоюзного совещания "Инверсная заселенность и генерация на переходах в атомах и молекулах". - Томск, 1986. - С.168
- 3 Александров К.С., Александровский А.С., Карпов С.В., Лукиных В.Ф., Мысливец С.А., Попов А.К., Слабко В.В. Нелинейно-оптическая генерация ВУФ излучения в парах нафталина// **ДАН СССР**. - 1987. - Т. 296, №1. - С.85-88.
- 4 Александров К.С., Александровский А.С., Карпов С.В., Лукиных В.Ф., Мысливец С.А., Попов А.К., Слабко В.В. Пары красителей как новая нелинейно-оптическая среда// Тез. докл. Всесоюзная конф. "Оптика лазеров", Ленинград. - 1987. - С.86.
- 5 Aleksandrov K.S., Karpov S.V., Lukinykh V.P., Myslivets S.A., Popov A.K., Slabko V.V. Dye vapors - new nonlinear optical material for vis, UV and VUV generation//Abstr. International Conference on Lasers. - Xiamin, China. - 1987.
- 6 Карпов С.В., Попов А.К., Раутиан С.Г., Сафонов В.П. Слабко В.В., Шалаев В.К., Штокман М.И. Обнаружение фотомодификации кластеров серебра, селективной по длине волны и поляризации. - Новосибирск: 1988. - 10 С. (Препринт ИАиЭ - ИФ СО АН СССР: №405).
- 7 Карпов С.В., Попов А.К., Раутиан С.Г., Сафонов В.П. Слабко В.В., Шалаев В.М., Штокман М.И. Обнаружение фотомодификации кластеров серебра, селективной по длине волны и поляризации//**Письма в ЖЭТФ**. - 1988. - т.48, вып.10. - С.528-531,
- 8 Александровский А.С., Карпов С.В., Лукиных В.Ф., Мысливец С.А., Попов А.К., Слабко В.В. Нелинейно-оптические свойства и генерации ВУФ излучения в парах красителей// Тез. докл. Всесоюзного семинара "Спектроскопические свойства сложных свободных молекул". Минск: 1989. - С.77—78.
- 9 Aleksandrov K.S., Karpov S.V., Lukinykh V.F., Popov A.K., Slabko V.V. Dye-vapors - new nonlinear optical material for vis., UV and

- VUV generation// Proc. Intern. Conference on Lasers, Xiamen, China, 1989. - P.207.
- 10 Danilova Yu.E., Karpov S.V., Popov A.K., Rautian S.G., Slabko V.V., Safonov V.P., Shalaev V.M., Stockman M.I. Frequency- and polarization-selective photomodification of metal fractal clusters// Abstr. 2nd Europ. Conf. Quant. Electr., Dresden, 1989. - V.130,116. - P.355.
 - 11 Бутенко А.В., Данилова Ю.Е., Ишикаев С.М., Карпов С.В., Попов А.К., Раутиан С.Г., Сафонов В.П., Слабко В.В., Чубаков П.А., Шалаев В.М., Штокман М.И. Нелинейная оптика металлических фрактальных кластеров. // **Изв. АН СССР, серия физ.** - 1989. - Т.53, №6. - С.1195-1201.
 - 12 Карпов С.В., Коловский А.Р., Мысливец С.А., Попов А.К., Слабко В.В. Влияние динамической ориентации молекул на процесс нелинейно-оптического смешения частот. - Красноярск, 1990. - 18 С. (Препринт ИФ СО АН СССР: 646Ф).
 - 13 Karpov S.V., Myslivets S.V., Popov A.K., Slabko V.V. Vapors of molecules with double-conjugated bonds for the VUV generation// Abstr. Intern. Conf. "Short-wavelength lasers and their application". Samarkand. - 1990 - P.43.
 - 14 Butenko A.V., Chubakov P. A., Danilova Yu. E., Karpov S.V., Popov A.K., Rautian S.G., Safonov V.P., Slabko V.V., Shalaev V.M., Stockman M.I. Nonlinear optics of metal fractal clusters. - Krasnoyarsk. - 1990, 24 P. (Preprint of Inst. of Phys., Sib. Branch of the USSR Acad. Sci.: 660F).
 - 15 Popov A.K., Karpov S.V., Slabko V.V., Shalaev V.M., Safonov V.P., Stockman M.I., Rautian S.G. Nonlinear optics of metal fractal clusters// Abstr. 6th Interdisciplinary Laser Science Conference (ILS-VI), USA, Minneapolis, 1990. V.E45. - P.151.
 - 16 Karpov S.V., Popov A.K., Slabko V.V., Shalaev V.M., Stockman M.I., Rautian S.G. Nonlinear optics of metal fractal clusters: Giant nonlinearities and optical information recording// Abstr. Eighth General Conf. of the Europ. Phys. Society (EPS-8), Amsterdam, 1990. - S4-8.
 - 17 Butenko A.V., Danilova Yu.E., Chubakov P.A., Karpov S.V. Popov A.K., Rautian S.G., Safonov V.P., Slabko V.V., Shalaev V.M., Stockman M.I. Nonlinear optics of metal fractal clusters.// **Z. Phys. D.** - 1990. - V.17. -P.283-289.
 - 18 Alexandrovsky A.S., Karpov S.V., Myslivets S.A., Popov A.K., Slabko V.V. Experimental studies of nonlinear optical properties

- of dye vapors.// Proc. Intern. School "Lasers and Applications". - Krasnoyarsk. - 1991. - P. 266-278.
- 19 Butenko A.V., Danilova U.E., Karpov S.V., Popov A.K., Rautian S.G., Safonov V.P., Slabko V.V., Shalaev V.M., Stockman M.I. Nonlinear optics of metal fractal clusters.// Proc. Intern. School "Lasers and Applications", Krasnoyarsk. - 1991. - P.78-97.
 - 20 Карпов С.В., Мысливец С.А., Попов А.К., Слабко В.В. Процессы нелинейно-оптической генерации УФ и ВУФ излучения в парах полициклических ароматических углеводородов.// Труды XVI Международной конференции по когерентной и нелинейной оптике. - Ленинград. - 1991.
 - 21 Карпов С.В., Коловский Р.А., Мысливец С.А., Попов А.К., Слабко В.В. Динамическая ориентация молекул в поле лазерного излучения.// Труды XVI Международной конференции по когерентной и нелинейной оптике. Ленинград. - 1991.
 - 22 Slabko V.V., Karpov S.V., Zaitsev V.I., Guo Zhenhua, Li Zaiguang, Lu Dongsheng, Fan Yongchang, An Chengwu. Photostimulated aggregation of ultradispersoidal silver particles into fractal clusters. - Krasnoyarsk. - 1991. (Preprint N 702F, Institute of Physics).
 - 23 Karpov S.V., Myslivets S.A., Popov A.K., Slabko V.V. Nonlinear optical properties of organic dye vapors. - Krasnoyarsk. - 1991. (Preprint № 701F Institute of Physics).
 - 24 Popov A.K., Karpov S.V., Myslivets S.A., Slabko V.V. Nonlinear optical UV and VUV generation in vapors of polycyclic aromatic hydrocarbons Proc. VII Intern. Laser Science Conf. - Beijing, China. - Sept. 1991.
 - 25 Karpov S.V., Myslivets S.A., Popov A.K., Slabko V.V. Dynamic orientation of molecules and nonlinear frequency mixing in dye vapour.// **SPIE**. - **1992**. - V.1979. - P.630-641.
 - 26 Danilova Yu.E., Karpov S.V., Popov A.K., Rautian S.G., Safonov V.P., Slabko V.V., Shalaev V.M., Stockman M.I. Experimental investigations of optical nonlinearities of silver fractal clusters // **Nonlinear Optics**. Editor Rautian S.G. Nova Science Publishers, - NY, - 1992. - P.295-302.
 - 27 Popov A.K., Karpov S.V., Myslivets S.A., Kolovsky A.R., Slabko V.V. Dynamic orientation of molecules and nonlinear optical frequency-mixing in dye vapors.// Technical Digest Intern. Conf. On Lasers and Optoelectronics. - Beijing, China. - Oct. 16-18, 1992. - P. 35.

- 28 Zaitsev V.I., Karpov S.V., Guo Zhenhua, Popov A.K., Lu Dongsheng, Li Zaiguang, Fan Yongchang, An Chengwu. Photostimulated aggregation of metallic fractal clusters. Technical Digest Intern. Conf. On Lasers and Optoelectronics. - Beijing, China. - Oct. 16-18, 1992. - P.49
- 29 Zaitsev V.I., Karpov S.V., Guo Zhenhua, Popov A.K., Lu Dongsheng, Li Zaiguang, Fan Yongchang, An Chengwu. Photostimulated aggregation of metallic fractal clusters.// Technical Digest VXIII Intern. Quant. Electron. Conf. - Vienna, Austria. - June 14-19, 1992. - P.43.
- 30 Popov A.K., Karpov S.V., Myslivets S.A., Kolovsky A.R., Slabko V.V. Dynamic orientation of molecules and nonlinear optical frequency mixing in dye vapors.// Technical Digest VXIII Intern. Quant. Electron. Conf. - Vienna, Austria. - June 14-19, 1992. - P.32.
- 31 Popov A.K., Karpov S.V., Myslivets S.A., Kolovsky A.R., Slabko V.V. Effect of dynamic orientation of molecules on third-harmonic generation in naphthalene vapor. Technical Digest CLEO/ QELS. - Anaheim California. - May 10-15, 1992. - P.127.
- 32 Karpov S.V., Zaitsev V.I., Guo Zhenhua, Popov A.K., Slabko V.V. Photosimulated aggregation of metallic fractal clusters. **SPIE.** - **1992.** - V.1979 (Lasers and Optoelectronics) - P.700-709.
- 33 Alexandrovsky A.S., Karpov S.V., Myslivets S.A., Popov A.K., Slabko V.V. Non-linear optical properties of vapors of unsaturated hydrocarbons and VUV generation.// **J. Phys.: At., Mol., Opt. Phys.** - 1993. - V.26. - P.2965-2975.
- 34 Slabko V.V., Karpov S.V., Zaitsev V.I., Guo Zhenhua, Popov A.K., Lu Dongsheng, Li Zaiguang, Fan Yongchang, An Chengwu. Photostimulated aggregation of ultradispersoidal silver particles into fractal clusters// **J. Phys.: Condens. Matter.** - 1993. - V.5. - P.7231-7238.
- 35 Karpov S.V., Shevnina G.B., Vagaev A.V., Slabko V.V. Photo-stimulated formation of fractal aggregates of colloidal silver. Proceedings of Second International Conference on Nanometer Scale Sciences and Technologies "NANO-II", - Moscow, August 2-6, 1993. - P.17.
- 36 Карпов С.В., Попов А.К., Слабко В.В. Шевнина Г.Б. Эволюция оптических спектров гидрозолей серебра при фотостимулированной агрегации дисперсной фазы//**Коллоид. журн.** - 1995. - Т.57, N2. - С.199-206.
- 37 Karpov S.V., Popov A.K., Slabko V.V. Photoemissive mechanism of photoinduced formation of fractal aggregates of ultradisperse

- silver. Proc. Intern. Conf. "Nano-Meeting-1995". - Minsk, 1995. - P.19.
- 38 Karpov S.V., Popov A.K., Slabko V.V. Laser-induced formation of fractal structures in silver colloids and its spectroscopic appearing. Technical Digest of 15-th International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (LO/CONO'95). - St. Petersburg, June 27 - July 1, 1995. - P.121-122.
- 39 Карпов С.В., Попов А.К., Слабко В.В. Динамика фотохромных реакций металлического коллоидного серебра//**Изв. РАН. серия физ.** - 1996. - Т.60, №6. - С.43-50.
- 40 Karpov S.V., Popov A.K., and Slabko V. V. Laser-induced formation of fractal structures in silver colloids and their spectroscopic appearance// Proceedings of the Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers. **SPIE.** - **1996.** - V.2796. (Fundamentals of Laser-Matter Interactions). - P.270-2.
- 41 Karpov S.V., Popov A.K., and Slabko V. V. Laser-Induced Photochromic Reactions of Metallic Colloidal Silver// Technical Digest of European Quantum Electronics Conference (EQEC'96). - Hamburg. - 1996 (OSA, Washington, D.C., 1996), Paper QTuG42, P.76, Advanced program, P.55.
- 42 Карпов С.В., Басько А.Л., Кошелев С.В., Попов А.К., Слабко В.В. Зависимость скорости фотостимулированного образования фрактальных агрегатов коллоидного серебра от длины волны облучающего света. // **Коллоид. журн.** - 1997. - Т.59, №6. - С.765-773.
- 43 Карпов С.В., Попов А.К., Слабко В.В. Наблюдение двухфотонного фотоэффекта в оптических полях низкой интенсивности при фотостимулированном образовании фрактальных агрегатов коллоидного серебра// **Письма в ЖЭТФ.** - 1997. - Т.66, вып.2. - С.97-100.
- 44 Karpov S.V., Popov A.K., Slabko V.V. Evidence of double-quantum photoeffect observed at photostimulated formation of fractal aggregates in silver colloids under low intensity light // **SPIE.** - **1998.** - V.3485. - P.425-429.
- 45 Karpov S.V., Popov A.K., and Slabko V.V. The influence of local field enhancement effect in Ag colloidal nanostructures on the rate of their photostimulated growth// Proc. Europ. Quant. Electronics Conf. (EQEC'98), Glaslow, September, 1998
- 46 Karpov S.V., Popov A.K., Slabko V.V. The role of local field enhancement effect in fractal nano-aggregates of colloidal silver on the process

- of their photostimulated formation. // Technical Digest of 16th International Conference On Coherent and Nonlinear Optics (ICONO'98). - Moscow. - June 29—July 3, 1998. - Paper ThV10, P. 246.
- 47 Басько А.Л., Карпов С.В., Попов А.К., Слабко В.В. Оптические спектры коллоидов серебра с точки зрения физики фракталов// Тезисы докладов. IV Всероссийская конференция "Физикохимия ультрадисперсных систем", 29 июня-3 июля, 1998, Обнинск, Россия. - Р..
- 48 Басько А.Л., Карпов С.В., Попов А.К., Слабко В.В., Чиганова Г.А. Зависимость структуры и оптических свойств фрактальных агрегатов коллоидного серебра от механизмов коагуляции частиц// Тезисы докладов. IV Всероссийская конференция "Физикохимия ультрадисперсных систем", 29 июня-3 июля, 1998, Обнинск, Россия. - Р.
- 49 Басько А.Л., Карпов С.В., Слабко В.В. Моделирование неравновесного роста фрактальных структур в золях металлов//Тезисы докладов Первого Всероссийского семинара "Моделирование неравновесных систем-98". - 16-18 октября, 1998. - Красноярск. - С.15.
- 50 Басько А.Л., Карпов С.В., Слабко В.В. Расчет оптических спектров поглощения фрактальных структур в условиях их неравновесного роста//Тезисы докладов Первого Всероссийского семинара "Моделирование неравновесных систем-98", 16-18 октября, 1998, Красноярск, С.16
- 51 Karпов S.V., Popov A.K., Slabko V.V. The influence of local field enhancement effect in Ag colloidal on their photostimulated growth.// Advanced program of CLEO/Europe-EQEC'98. - Glasgow. - September, 1998. - Paper QMA5, P. 37.
- 52 Карпов С.В., Попов А.К., Слабко В.В. Фотофизические свойства фрактальных наноструктур.// Сборник трудов второй межрегиональной конференции с международным участием "Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы", Красноярск, 5-7 октября 1999, С.101-104.
- 53 Карпов С.В., Басько А.Л., Попов А.К., Слабко В.В. Оптические спектры коллоидов серебра с позиций физики фракталов. // **Коллоид. журн.** - 2000. -Т.62, N6. - С.773-790.
- 54 Закарлюка А.В., Карпов С.В., Слабко В.В. Моделирование термодинамически неравновесного роста фрактальных агрегатов в коллоидных растворах благородных металлов// Материалы III

- Всероссийского семинара "Моделирование неравновесных систем-2000", Красноярск, 20-22 октября 2000. - С.94-95
- 55 Карпов С.В., Басько А.Л., Закарлюка А.В., Попов А.К., Слабко В.В. Оптические спектры коллоидов серебра с точки зрения физики фракталов// Материалы Международной конференции "Фундаментальные проблемы оптики-2000".- Санкт Петербург, 17-19 октября 2000. - С.48.
- 56 Карпов С.В., Кодиров М.К., Ряснянский А.И., Слабко В.В. Нелинейная рефракция гидрозолей серебра в процессе их агрегации. // **Квантовая электроника**. - 2001. - Т.31, N10. - С.904-908.
- 57 Карпов С.В., Слабко В.В., Кодиров М.К., Ряснянский А.И. Смена знака нелинейной рефракции гидрозолей серебра в процессе агрегации. // Technical Digest II National Conference on Molecular Spectroscopy, Samarkand. - September 26-28, 2001. - P.34
- 58 Ганеев Р.А., Карпов С.В., Кодиров М.К., Ряснянский А.И., Слабко В.В., Умидуллаев Ш.У. Тепловая самодефокусировка лазерного излучения в коллоидных растворах металлов. // Вестник Самаркандского госуниверситета. - 2001, №3. - С.73
- 59 Karпов S.V., Bas'ko A.L., Popov A.K., Slabko V.V., George T. Optics of nanostructured fractal silver colloids. in "**Recent Research Developments in Optics**". V.2. Managing Editor S.G. Pandalai. Research Signpost. - Kerala, - India. - 2002. - P.427-463.
- 60 Карпов С.В., Слабко В.В. **Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных зольей металлов**. - 2003. - Новосибирск: изд-во СО РАН. - 265 с.
- 61 Карпов С.В., Слабко В.В., Чиганова Г.А. О причинах фотостимулированной агрегации зольей металлов. // **Коллоид. журн.** - 2002. - Т.64, №4. - С.474-492.
- 62 Карпов С.В., Попов А.К., Слабко В.В. Фотохромные реакции в нанокompозитах серебра с фрактальной структурой и их сравнительные характеристики// **ЖТФ**. - 2003. - Т.96, №6. - С.90-98.
- 63 Карпов С.В., Басько А.Л., Попов А.К., Слабко В.В. Влияние электродинамического взаимодействия частиц на спектры поглощения зольей серебра в процессе их агрегации// **Оптика и спектроскопия**. - 2003. - Т.95, №2. - С.253-263.
- 64 Карпов С.В., Басько А.Л., Попов А.К., Слабко В.В. Особенности спектров поглощения фрактально-структурированных зольей серебра// **Оптика и спектроскопия**. - 2003. - Т.95, №2. - С.264-270.

Цитируемая литература

- [1] Lukinykh. V.F., Myslivets S.A., Popov A.K. , Slabko V.V. Nonlinear frequency mixing in dye vapor// Appl.Phys.B. - 1985. - V.B38. - P.143-146.
- [2] Лукиных В.С., Мысливец С.А., Попов А.К., Слабко В.В. Четырех-волновое смешение частот в парах красителей// Квантовая электроника. - 1986. - Т.13, №7. - С.1415-1423.
- [3] Шалаев В.М., Штокман М.И. Оптические свойства фрактальных кластеров (восприимчивость, гигантское комбинационное рассеяние на примесях)// ЖЭТФ. - 1987. - Т.92. N2. - С.509-522.
- [4] Маркель В.А., Муратов Л.С., Штокман М.И. Теория и численное моделирование оптических свойств фракталов.// ЖЭТФ. - 1990. - Т.92. - С.819-837.
- [5] Shalaev V.M. Electromagnetic properties of small-particles composites //Phys.Rep. - 1996. - V.272. - P.61-137.
- [6] Раутиан С.Г., Сафонов В.П., Чубаков П.А., Шалаев В.М., Штокман М.И. Гигантское параметрическое рассеяние света на кластерах серебра //Письма в ЖЭТФ. - 1988. - Т.47. - вып.4, - С.200-209

Изд. лицензия № 0200909 от 01. 09. 99. Сдано в набор 30.07.2003 г.
Подписано в печать 29.07. 2003 г. Бумага офсетная. Формат 60 × 84 1/16.
Офсетная печать. Гарнитура Таймс. Усл. печ. л. 2.2. Уч. изд. л. 2.1.
Тираж 100 экз. Заказ № 47.

Типография Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН.
660036, Красноярск, Академгородок.