

НИЗКОЧАСТОТНОЕ ВЫНУЖДЕННОЕ РАССЕЯНИЕ В ВОДНОЙ СУСПЕНЗИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАНОСФЕР

А. Ф. Бункин, М. А. Давыдов, С. М. Першин, Н. В. Суязов, А. Н. Федоров

В водной суспензии диэлектрических наносфер трех диаметров ~ 74 нм; ~ 292 нм; ~ 540 нм при различных концентрациях частиц был зарегистрирован сигнал низкочастотного вынужденного рассеяния (НВР), вызванного пульсациями наносфер под действием электромагнитного поля. Рассчитанные сдвиги частоты линии рассеяния на основе разработанной модели хорошо согласуются с результатами измерений.

Ключевые слова: вынужденное рассеяние, акустическая мода, сдвиг частоты, суспензия наночастиц.

Введение. Известно [1–3], что суспензии наночастиц вызывают большой интерес как объекты нелинейной оптики. Так в работе [1] исследовали процессы вынужденного рассеяния в водных суспензиях наночастиц сульфида лантана и хлорида цинка, а в [2] – в суспензии золотых наностержней. Авторы работ сообщали о наблюдении вынужденного низкочастотного рассеяния (НВР), обусловленного взаимодействием лазерного излучения с акустическими модами наночастиц. Отмечена, в частности, высокая эффективность преобразования лазерного излучения в излучение НВР. Недавно [4] нами было обнаружено НВР и в водной суспензии полистирола (диаметр частиц ~ 74 нм).

Целью данной работы являлось изучение особенностей НВР в водной суспензии диэлектрических наносфер при вариации размеров, сопоставимых с длиной волны лазера.

Объекты исследования. В качестве объектов исследования были использованы водные суспензии трех различных калиброванных наносфер из полистирола (латекса) средним диаметром: 1) ~ 74 нм; 2) ~ 292 нм; 3) ~ 540 нм [5].

Из данных частиц были приготовлены три набора суспензий с концентрациями: 1) от $\sim 10^6$ до $\sim 10^{15}$ см $^{-3}$, 2) от $\sim 10^8$ до $\sim 10^{13}$ см $^{-3}$, 3) от $\sim 10^7$ до $\sim 10^9$ см $^{-3}$, с шагом через 1 порядок.

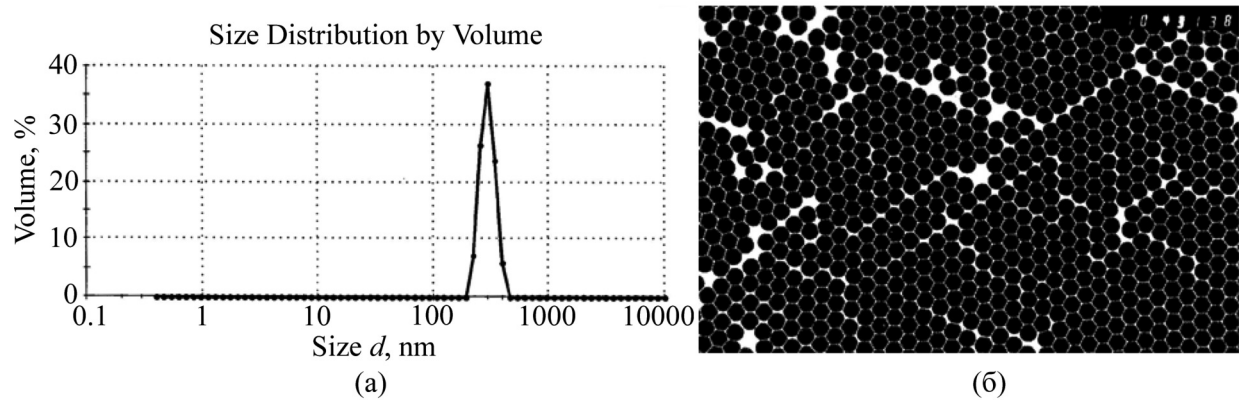


Рис. 1: (а) гистограмма; (б) ПЭМ изображение латексных сфер диаметром 292 ± 22 нм.

На рис. 1 в качестве примера приведены: (а) гистограмма и (б) микрофотография частиц полистирола диаметром ~ 292 нм.

Суспензии были залиты в идентичные кварцевые кюветы рабочей длиной ~ 20 мм. Кюветы поочередно размещали на установке, подробно описанной в [4]. Геометрия установки была одинакова во всем цикле измерений. В процессе измерений энергию импульса лазерного излучения ($\lambda_L = 532$ нм, $t_{\text{имп.}} \sim 10$ нс) увеличивали от ~ 1 мДж до ~ 40 мДж. Все измерения проводили при комнатной температуре.

Результаты измерений. Установлено, что в суспензиях полистироловых наносфер всех трех использованных диаметров, при увеличении энергии импульса лазера от ~ 1.0 мДж до ~ 40 мДж, в большинстве исследованных концентраций суспензии возбуждалась только стоксова компонента вынужденного рассеяния Мандельштама-Бриллюэна (ВРМБ) назад. Сдвиг этой линии ВРМБ составлял ~ 0.25 см $^{-1}$, что соответствует сдвигу линии ВРМБ в дистиллированной воде [6]. В ряде образцов порог ВРМБ-назад составлял ~ 3.6 мДж, а при увеличении энергии импульса лазера до ~ 30 мДж линия ВРМБ исчезала, и, одновременно в направлениях “вперед” и “назад” относительно направления излучения лазера, была зафиксирована линия излучения, имевшая сдвиг, отличный по величине от сдвига ВРМБ (табл. 1, рис. 2, (а)–(в)). С вынужденным рассеянием какого-либо известного типа в чистой воде этот сдвиг соотнести нельзя. Отметим, что табличная величина продольной скорости звука в полистироле составляет [6]: $V_{\text{зв.}} \approx 2350$ м/с. При этой скорости звука сдвиг частоты рассеяния Мандельштама-Бриллюэна $\Delta\nu \sim 0.47$ см $^{-1}$, а сдвигу частоты НВР, например, $\Delta\nu \sim 0.63$ см $^{-1}$, оцененному аналогично [1], соответствует размер частиц ~ 124 нм. Поперечная скорость звука в полистироле: $V_{\text{зв.}} \approx 1120$ м/с. При этой скорости звука сдвиг

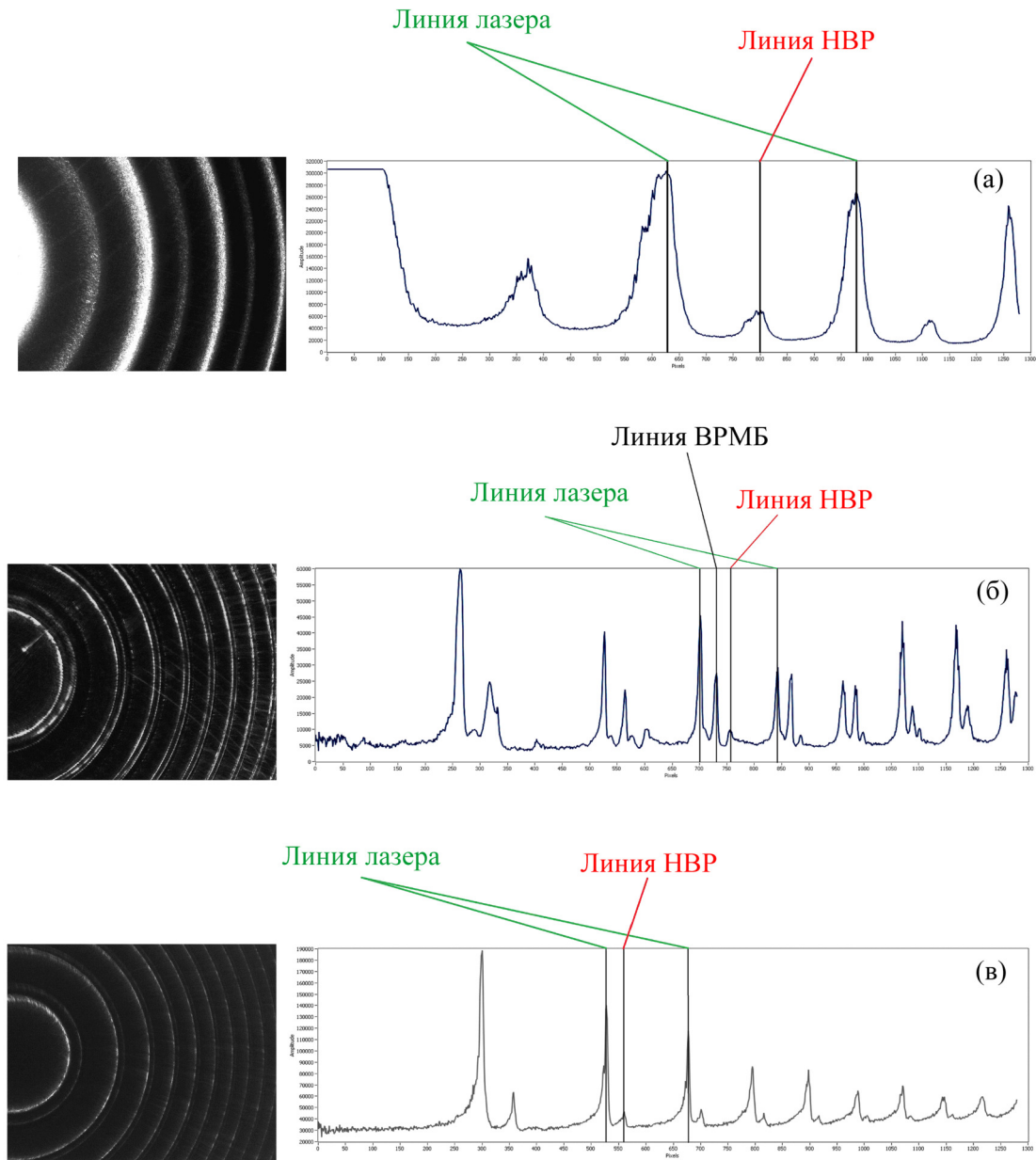


Рис. 2: (а) Спектр НВР-“вперед” из кюветы с суспензией латексных шариков диаметром ~ 74 нм. Величина сдвига линии НВР $\Delta\nu_{\text{НВР}} \approx 0.63 \text{ см}^{-1}$; (б) спектр НВР-“вперед” из кюветы с суспензией латексных шариков диаметром ~ 292 нм. Величина сдвига линии НВР $\Delta\nu_{\text{НВР}} \approx 0.137 \text{ см}^{-1}$ (зафиксированная здесь линия ВРМБ ($\Delta\nu_{\text{ВРМБ}} \approx 0.25 \text{ см}^{-1}$) в данной работе не обсуждается); (в) спектр НВР-“вперед” из кюветы с суспензией латексных шариков диаметром ~ 540 нм. Величина сдвига линии $\Delta\nu_{\text{НВР}} \approx 0.67 \text{ см}^{-1}$.

частоты рассеяния Мандельштама–Бриллюэна должен быть $\Delta\nu \sim 0.22 \text{ см}^{-1}$, а сдвигу частоты $\Delta\nu \sim 0.63 \text{ см}^{-1}$ соответствует размер частиц $\sim 59 \text{ нм}$. Аналогично, для частиц диаметром $\sim 292 \text{ нм}$ сдвиг частоты $\Delta\nu \sim 0.129 \text{ см}^{-1}$, и для частиц диаметром $\sim 540 \text{ нм}$ – $\Delta\nu \sim 0.07 \text{ см}^{-1}$ (табл. 1).

Можно полагать, что в данном случае мы наблюдали низкочастотное вынужденное рассеяние (НВР, аналогично, например, [1]), но величины сдвига линии рассеяния в нашем случае отличаются от оценок по формуле, предлагаемой в [1]. Основные результаты измерений сведены в таблицу 1.

Т а б л и ц а 1

Результаты измерений параметров рассеяния в водных суспензиях латекса

Средний диаметр частиц полистирола, нм	Концентрация частиц полистирола, см^{-3}	Среднее расстояние между частицами, нм	Величина порога НВР, мДж	Измеренная величина сдвига НВР, см^{-1}
74 (± 11)	$9 \cdot 10^{14}$	100	30	0.63
292 (± 22)	$7.5 \cdot 10^{10}$	2400	35	0.137
540 (± 59)	$8 \cdot 10^7$	23000	35	0.67

Расчет величины сдвига линии рассеяния. Предлагаемая в [1] формула для частот сферически симметричной и квадрупольной моды колебаний наносферы $\Omega_{\text{сф}} = \xi_{\text{сф}} \frac{2\pi v_l}{D}$ и $\Omega_{\text{кв}} = \xi_{\text{кв}} \frac{2\pi v_t}{D}$, где v_l и v_t – продольная и поперечная скорость звука в веществе наносферы, D – диаметр сферы, а коэффициенты $\xi_{\text{сф}}$ и $\xi_{\text{кв}}$ близки к единице, может служить только для предварительной оценки первых (самых низкочастотных) резонансов соответствующих мод. Кроме того, если диаметр сферы D больше или порядка $\lambda/2\pi n \approx 60 \text{ нм}$ (в эксперименте [4] $D \approx 70 \text{ нм}$), где λ – длина волны лазерного излучения, а n – показатель преломления среды, снимается известное ограничение [7] на оптическое возбуждение дипольной акустической моды. Для корректной оценки резонансной частоты нижней дипольной моды, а также других резонансов более высокого порядка с учетом взаимодействия возмущений сжатия и сдвига нужно обратиться к решению классической задачи теории упругости [8]. Кроме частот резонансов, для предварительной оценки эффективности их возбуждения следует рассчитать и сравнить соответствующие этим резонансам добротности упругих колебаний сферы. В условиях рассматриваемого эксперимента [4] добротность колебаний сферы определяется в

значительно мере потерями на акустическое излучение в окружающую жидкость, причем влияние такого излучения возрастает, поскольку плотности полистирола и воды практически совпадают и их импедансы близки.

Для расчета воспользуемся обобщением решения Лэмба с учетом жидкости, окружающей упругую сферу (см., например, [9]). Вектор смещения внутри \mathbf{u} и вне $\mathbf{u}^{(w)}$ наносферы представляется в виде:

$$\mathbf{u} = \text{grad}(\varphi^{(l)}) + \text{rot}(\text{rot}(\mathbf{r} \cdot \varphi^{(t)})),$$

$$\mathbf{u}^{(w)} = \text{grad}(\varphi^{(w)}),$$

где каждый из потенциалов $\varphi^{(l)}$, $\varphi^{(t)}$ и $\varphi^{(w)}$ удовлетворяет соответствующему однородному уравнению Гельмгольца

$$\Delta\varphi^{(j)} + \left(\frac{\Omega}{v_j}\right)^2 \varphi^{(j)} = 0, \quad (1)$$

Здесь формальный индекс j принимает три “значения” l , t , w ; v_l и v_t – скорости продольной и поперечной звуковой волны в веществе наносферы, а v_w – скорость звука в окружающей жидкости. На границе раздела ставятся условия непрерывности компонент $\sigma_{r,r}$ и $\sigma_{r,\theta}$ тензора напряжений, выраженного в сферических координатах. Решения (1) записывается в стандартных сферических координатах r , θ , ϕ в виде суммы по сферическим гармоникам:

$$\varphi^{(j)} = \sum_{s=0}^{\infty} a_s^{(j)} \cdot f_s^{(j)} \left(\frac{\Omega}{v_j} r\right) \cdot P_s(\cos(\theta)),$$

где $P_s(\cos(\theta))$ – полиномы Лежандра, $f_s^{(j)} \left(\frac{\Omega}{v_j} r\right)$ – радиальные сферические функции Бесселя [10]. В результате для каждого слагаемого суммы, т.е. для каждой сферической гармоники s , получается уравнение, которое определяет последовательность ($q = 1, 2, 3$) комплексных значений частот $\Omega_{s,q}$, отвечающих резонансам. Результаты численного решения этих уравнений для наносфер из полистирола, помещенных в воду [4], представлены ниже. Результаты для других значений диаметра легко пересчитать, принимая во внимание, что в использованной линейной модели и без учета вязкости резонансные частоты обратно пропорциональны значениям диаметра D , а добротности резонансов от диаметра не зависят.

Результаты расчета показывают, что наиболее “популярная” в экспериментах по НВР симметричная мода ($s = 0$) в условиях эксперимента [4] благодаря равенству

плотностей и близости акустических импедансов оказывается сильно задемпфирована акустическим излучением в жидкость. Наблюдавшийся в эксперименте стоксов сдвиг $\Delta\nu \approx 0.63 \text{ см}^{-1}$ для наносфер диаметром $D \approx 74 \text{ нм}$ и $\Delta\nu \approx 0.136 \text{ см}^{-1}$ для наносфер диаметром $D \approx 292 \text{ нм}$ соответствует (с точностью 3% и 6%) первому ($q = 1$) дипольному ($s = 1$) резонансу $\Delta\nu_{1,1} = 0.61 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu_{1,1} = 0.146 \text{ см}^{-1}$ для указанных значений диаметров. При этом добротность первого дипольного резонанса для полистирольных наносфер значительно превосходит добротность резонансов симметричных ($s = 0$) мод.

В эксперименте со сферами бóльшего диаметра $D \approx 540 \text{ нм}$ регистрировали излучение на частоте, сдвинутой вниз на величину $\Delta\nu \approx 0.67 \text{ см}^{-1}$ по отношению к частоте накачки. Наблюдаемый сдвиг соответствует частоте высокого ($q = 9$) радиального резонанса дипольной ($s = 1$) моды $\Delta\nu_{1,9} = 0.664 \text{ см}^{-1}$ и третьей ($s = 3$) мультипольной моды $\Delta\nu_{3,9} = 0.661 \text{ см}^{-1}$. Наблюдаемый сдвиг $\Delta\nu \approx 0.67 \text{ см}^{-1}$ также соответствует НВР на частоте третьего радиального резонанса $\Delta\nu_{0,3} = 0.434 \text{ см}^{-1}$ симметричной моды ($s = 0$), если этот резонанс возбуждается уже не накачкой, а интенсивным излучением ВРМБ (в условиях шестикратного $35 \text{ мДж} / 5.4 \text{ мДж} \approx 6$ превышения порога): $0.232 \text{ см}^{-1} + 0.434 \text{ см}^{-1} \approx 0.67 \text{ см}^{-1}$. Причем отсутствие регистрации излучения на частоте, сдвинутой на ту же величину $\Delta\nu_{0,3} = 0.434 \text{ см}^{-1}$ по отношению к частоте накачки, может быть связано со значительным ростом интенсивности в импульсе ВРМБ за счет сокращения его длительности (см., например, [11, 12]) по сравнению с длительностью импульса накачки. Кроме того доминирование наблюдаемого сдвига $\Delta\nu \approx 0.67 \text{ см}^{-1}$ может быть обусловлено совпадением трех указанных выше резонансов.

В отличие от бóльшей части экспериментов по изучению НВР, где исследовали наночастицы значительно меньших размеров ($D \ll \lambda/2\pi n$), для которых стрикционное возбуждение дипольной моды запрещено правилами симметрии [7], для наносфер $D > 60 \text{ нм}$ эффективности стрикционного воздействия на дипольную ($s = 1$) и симметричную ($s = 0$) моды сравнимы (по результатам предварительных оценок). Причем для достаточно больших сфер, например, таких как $D \approx 540 \text{ нм}$ и $D \approx 292 \text{ нм}$, оценка эффективности возбуждения дипольной моды попутными и встречными оптическими волнами дает результаты, сравнимые по порядку величины. Но для небольших наносфер, таких как $D \approx 74 \text{ нм}$, возбуждение дипольной моды попутными оптическими волнами значительно менее эффективно, чем возбуждение встречными, и соответствующее НВР должно регистрироваться в направлении “назад”.

Таким образом, впервые экспериментально и теоретически изучен процесс вынужденного низкочастотного рассеяния лазерного излучения в водной суспензии диэлек-

трических наносфер при варьировании диаметров и концентраций наночастиц в широком диапазоне. В случае полистироловых частиц, симметричная мода колебаний в спектре НВР не проявляется по причине больших потерь на акустическое излучение. Для наносфер с диаметром в несколько десятков нанометров (~ 74 нм; ~ 292 нм) наблюдается НВР, которое соответствует дипольной моде колебаний, запрещенной в спектре НВР для более мелких наносфер. Исследованная среда может служить модельным образцом для последующих экспериментов в суспензиях вирусов, клеток крови и других биологических объектах.

Данная работа частично поддержана грантами РФФИ №№ 18-52-16016 и 19-02-00013.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Jiulin Shi, Naopeng Wu, et al., “Stimulated scattering effects in gold-nanorod-water samples pumped by 532 nm laser pulses”, www.nature.com/scientificreports; published: 15 July 2015.
- [2] М. П. Жиленко, К. И. Земсков и др., Новый вид вынужденного рассеяния света – низкочастотное комбинационное рассеяние, в сб. “Комбинационное рассеяние – 85 лет исследований” (МФ СО РАН, Красноярск, 2013), стр. 126-130.
- [3] I. S. Burkhanov, L. L. Chaikov, D. Yu. Korobov, et al., *JRLR* **33**(5), 496 (2012).
- [4] А. Ф. Бункин, М. А. Давыдов, В. Н. Леднев и др., *Краткие сообщения по физике ФИАН* **45**(6), 37 (2018).
- [5] Н. С. Лишанский, А. Ю. Меньшикова и др., *Высокомолекулярные соединения* **33**(6), 413 (1991).
- [6] В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский, *УФН* **98**(3), 441 (1969).
- [7] E. Duval, *Physics Review B* **46**(9), 5795 (1992).
- [8] H. Lamb, *Proc. Math. Soc. London* **13**, 187 (1882).
- [9] A. Tamura, K. Higeta, T. Ichinokawa, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **15**, 4975 (1982).
- [10] Г. Корн, Т. Корн, *Справочник по математике* (М., Наука, 1973).
- [11] В. А. Горбунов, С. Б. Паперный, В. Ф. Петров, В. Р. Старцев, *Квантовая электроника* **10**, 1386 (1983).
- [12] Z. Bai, H. Yuan, Z. Liu, et al., *Optical Materials* **75**, 626 (2018).

Поступила в редакцию 27 февраля 2019 г.

После доработки 10 июля 2019 г.

Принята к публикации 10 июля 2019 г.