

УДК 535.36:535.434:535.416.5

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА ВОЗМОЖНОСТИ ОБНАРУЖЕНИЯ ВЫНУЖДЕННОГО “ДИФФУЗИОННОГО” РАССЕЯНИЯ НА ЧАСТИЦАХ В ЖИДКОСТИ

И. С. Бурханов<sup>1,2,3</sup>, Л. Л. Чайков<sup>2,3</sup>

*Показано изменение формы корреляционной функции интенсивности света, рассеянного частицами в жидкости, с увеличением интенсивности возбуждающего излучения, а именно, появление косинусоидальной составляющей. Амплитуда этой составляющей растёт с увеличением интенсивности возбуждающего излучения. В зависимости интенсивности рассеяния от интенсивности возбуждающего излучения появляется квадратичная составляющая. Эти результаты указывают на проявление вынужденного “диффузионного” рассеяния на флуктуациях концентрации частиц.*

**Ключевые слова:** вынужденное рассеяние на частицах, флуктуации концентрации частиц.

*Введение.* Под молекулярным рассеянием света понимается обычно рассеяние света на флуктуациях плотности, температуры, анизотропии и концентрации примесей [1]. Спектр спонтанного молекулярного рассеяния света состоит из следующих линий: 1. Компоненты Мандельштама–Бриллюэна, смещенные от возбуждающей частоты на  $\Omega_0 = \pm(1 - 10)$  ГГц и имеющие ширину  $\delta_{\text{МВ}} = 0.2 - 2$  ГГц (рассеяние на флуктуациях давления); 2. Несмещенная линия рассеяния на флуктуациях энтропии с полушириной  $\delta_s = 1 - 10$  МГц; 3. Несмещенная линия рассеяния на флуктуациях концентрации примеси или частиц с полушириной  $\delta_c \approx 10$  Гц–10 КГц; 4. Широкое несмещенное крыло

<sup>1</sup> Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Каширское ш.

<sup>2</sup> ООО “Гранат”, 109388, Москва, Шоссейная ул., 30; e-mail: granat09@mail.ru.

<sup>3</sup> ФИАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: chaik@sci.lebedev.ru.

линии Рэлея (рассеяние на флуктуациях анизотропии), в жидкостях состоящее обычно из двух лоренцианов полушириной порядка 10 и 100 ГГц.

Спектр такого вида наблюдается при относительно слабом возбуждающем пучке. Если же пучок возбуждающего света имеет достаточно большую интенсивность, то взаимодействие интерферирующих рассеянного и возбуждающего света с веществом рассеивающей среды вызывает вынужденное рассеяние (ВР).

Отличительные признаки ВР – во-первых, появление квадратичной зависимости интенсивности рассеянного света от интенсивности возбуждающего, во-вторых, изменение спектра рассеянного света.

На сегодняшний день известны: вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) [2], вынужденное рассеяние Мандельштама–Бриллюэна (ВРМБ, на флуктуациях давления) [3, 4], вынужденное рассеяние крыла линии Рэлея (ВРКЛР, на флуктуациях анизотропии) [5–7], вынужденное температурное рассеяние (ВТР, на флуктуациях энтропии) [4, 8–10]. Другими словами, при выполнении определенных условий каждый вид спонтанного рассеяния должен иметь свой вынужденный аналог. Известно также вынужденное глобулярное рассеяние (ВГР) [11], обусловленное фазировкой собственных колебаний частиц в матрице опала под действием лазерного излучения.

Однако до сих пор не известно о наблюдениях вынужденного рассеяния на частицах суспензий, точнее, на флуктуациях концентрации частиц, взвешенных в жидкости.

Целью настоящей работы является попытка обнаружения вынужденного рассеяния света на флуктуациях концентрации частиц в жидкости. Поскольку динамика таких флуктуаций описывается уравнением диффузии, можно назвать такое рассеяние вынужденным “диффузионным” рассеянием.

Спектральные линии спонтанного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна и комбинационного рассеяния изначально сдвинуты относительно возбуждающего света. Линии ВКР и ВРМБ сдвинуты примерно на такую же величину. Линии спонтанного деполаризованного (на флуктуациях анизотропии) рэлеевского рассеяния и рассеяния на флуктуациях энтропии не сдвинуты относительно возбуждающего света, а только уширены. Оказывается, однако, что линии ВРКЛР и ВТР сдвинуты, причем приблизительно на половину ширины линии соответствующего спонтанного рассеяния (рис. 1).

Это обусловлено тем, что интенсивность вынужденного рассеяния описывается выражением:

$$I_{\text{ВР}} \sim I_0 e^{gL},$$

где  $g$  – коэффициент усиления,  $L$  – длина взаимодействия. А коэффициент усиления

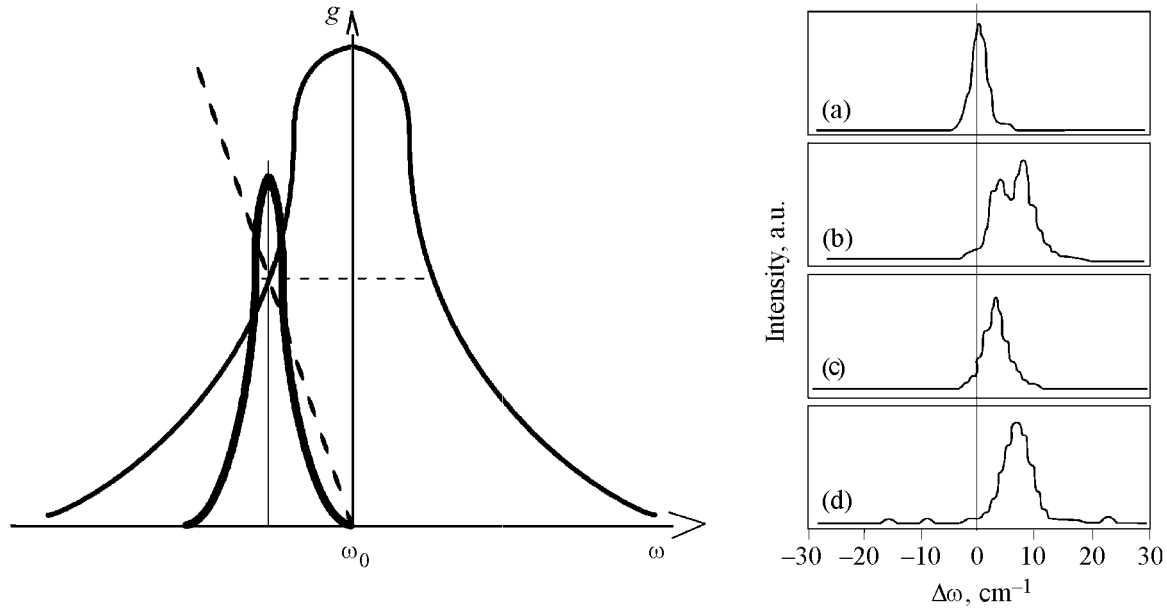


Рис. 1: Коэффициент усиления вынужденного рассеяния, обусловленного флуктуациями, дающими несдвинутую спектральную линию рассеяния, в зависимости от частоты сдвига  $\omega$ . Тонкая кривая – коэффициент спонтанного рассеяния, штриховая линия – плотность состояний, толстая линия – коэффициент усиления ВР.

Рис. 2: Экспериментальный спектр ВРКЛР в  $CS_2$  [6]. (a) – спектр возбуждающего пучка; (b) – две стоксовы линии ВРКЛР (соответствующие двум лоренцианам спектра спонтанного рассеяния); (c) и (d) – те же линии по отдельности.

вынужденного рассеяния пропорционален как коэффициенту спонтанного рассеяния, так и плотности состояний, которая, в свою очередь, линейно зависит от частотного сдвига. Пример измеренного спектра ВРКЛР приведен на рис. 2.

Для ВТР из теории, учитывающей влияние на вынужденное рассеяние электрокалорического эффекта в жидкости и поглощения света, следует, что коэффициент усиления в стационарном режиме равен [10]:

$$g_T = \frac{|k_L|(\partial\varepsilon/\partial T)pC}{8\pi\rho c_p^2} \left\{ 2\kappa_\omega + \frac{1}{2n^2c} T_0 \chi q^2 \left( \frac{\partial\varepsilon}{\partial T} \right)_P \right\} \frac{\Omega}{\Omega^2 + (\chi q^2 + \delta\omega_0)^2} |E_0^m|^2. \quad (1)$$

Здесь  $\Omega = \omega_S - \omega_L$ ;  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_S - \mathbf{k}_L$ ,  $k_S$  и  $\omega_S$ ,  $k_L$  и  $\omega_L$  – волновые вектора и частоты рассеянной и возбуждающей световых волн;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость;  $c$  – скорость света в вакууме;  $\kappa_\omega$  – коэффициент поглощения света;  $\chi$  – коэффициент температуропроводности;  $\delta\omega_0$  – полуширина линии возбуждающего излучения;  $\rho$  – плотность;

$C_p$  – теплоемкость;  $T_0$  – температура жидкости;  $E_0^m$  – электрическое поле падающей волны,  $n$  – показатель преломления.

Таким образом, линия ВТР оказывается сдвинута относительно частоты возбуждающего света на  $\chi q^2$ , т. е. на полуширину линии спонтанного рассеяния, связанного с флуктуациями энтропии.

Представляется, что для “диффузионного” ВР на частицах спектральная линия должна оказаться сдвинутой относительно  $\omega_L$  на полуширину соответствующей линии, то есть на  $Dq^2$ , где  $D$  – коэффициент диффузии. Величина такого сдвига при рассеянии назад на частицах радиуса 200 нм, взвешенных в воде, окажется  $\sim 10^3$  сек $^{-1}$  или  $\sim 150$  Гц.

Ясно, что такой сдвиг должен измеряться методом корреляционной спектроскопии. Следуя методике [12], можно получить, что при наличии в спектре двух линий, сдвинутых друг относительно друга на  $\Delta\omega$ , функция корреляции интенсивности света должна иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} G_{\text{two}}^{(I)}(\tau) &= \langle I(t)I(t-\tau) \rangle = \langle (E_1(t) + E_2(t)) \times (E_1^*(t) + E_2^*(t)) \times \\ &\times (E_1(t+\tau) + E_2(t+\tau)) \times (E_1^*(t+\tau) + E_2^*(t+\tau)) \rangle = G_1^I(\tau) + G_2^I(\tau) + \\ &+ 2G_1^E(\tau)G_2^E(\tau) \cos(\Delta\omega\tau) + |E_{10}|^2|E_{20}|^2 \langle [f_2^2(t+\tau)f_1^2(t) + f_1^2(t+\tau)f_2^2(t)] \rangle, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $G_{1,2}^{(I)}(\tau)$  – функции корреляции интенсивности несдвинутой и сдвинутой линий, а  $G_{1,2}^E(\tau)$  – функции корреляции поля этих линий [12, 13],  $E_{i0}$  – амплитуды электрического поля несдвинутой и сдвинутой компоненты,  $f_{1,2}(t)$  – модулирующие функции первой и второй линий рассеяния,

$$G_{1,2}^E(\tau) = \langle E_{1,2}(t) \times E_{1,2}^*(t+\tau) \rangle; \quad G^{(I)}(\tau) = A_s |G^E(\tau)|^2 + 1. \quad (3)$$

Здесь  $A_s \leq 1$  – постоянная. Для случая монодисперсных частиц [12–14]:

$$G_1^E(\tau) = I e^{-Dq^2\tau} = I e^{-\Gamma_1\tau}, \quad (4)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии.

Тогда, если наблюдаются биения сдвинутой и несдвинутой линий (например, спонтанного и вынужденного рассеяния), то

$$\begin{aligned} G_{\text{two}}^{(I)}(\tau) &= I_1^2 \exp(-2\Gamma_1\tau) + I_2^2 \exp(-2\Gamma_2\tau) + 2 \exp(-(\Gamma_1 + \Gamma_2)\tau) \times \cos(\Gamma_1\tau) + \\ &+ |E_{10}|^2|E_{20}|^2 \langle [f_2^2(t+\tau)f_1^2(t) + f_1^2(t+\tau)f_2^2(t)] \rangle. \end{aligned} \quad (5)$$

Если же считать, что корреляции спонтанного и вынужденного рассеяния нет, а роль несдвинутой линии играют как спонтанное рассеяние, так и возбуждающий свет (гомодин), то, учитывая, что частотный сдвиг должен быть равен полуширине линий спонтанного рассеяния  $\Gamma_1$ , получаем:

$$G_{\text{two}}^{(I)}(\tau) = I_1^2 \exp(-2\Gamma_1\tau) + I_2^2 \exp(-2\Gamma_2\tau) + 2I_1I_h \exp(-\Gamma_1\tau) + 2I_2I_h \exp(-\Gamma_2\tau) \cos(\Gamma_1\tau). \quad (6)$$

При этом с ростом интенсивности возбуждающего излучения интенсивность сдвинутой линии должна расти квадратично.

Мы попытались измерить изменение интенсивности рассеяния назад и формы корреляционной функции интенсивности света, рассеянного назад, при увеличении интенсивности возбуждающего пучка.

*Эксперимент.* Измерения проводились во взвесах частиц кремния в масле и алмаза в воде. Весовая концентрация кремния во взвеси составляла  $C_m = 9.585 \times 10^{-6}$ , объемная концентрация алмаза  $C_V = 1.2 \times 10^{-5}$ . Производители алмазной нанопасты, которая разводилась для получения нашей взвеси, заявляли, что размер частиц алмаза составляет 2–4 нм. Средний радиус агрегатов алмазных наночастиц, измеренный методом динамического рассеяния света при малых интенсивностях возбуждающего излучения (0.89 мВт), составил  $488 \pm 8$  нм. При этом, как показано в [15], содержание алмаза в агрегате составляло примерно 12%. Заметим, что если бы частицы такого размера состояли целиком из алмаза, то при плотности алмаза  $2.2 \text{ г/см}^3$  они выпадали бы в осадок за время порядка нескольких секунд и никакие измерения в такой взвеси были бы невозможны.

Измерения проводились методом корреляционной спектроскопии рассеянного света на установке для динамического рассеяния света, построенной по традиционной схеме и описанной, например, в [16]. В неизменном виде эта установка использовалась для получения вышеприведенных размеров частиц взвесей и интенсивности спонтанно рассеянного света. Она работает по методу самобиений. Цилиндрическая кювета с образцом устанавливается на столик гониометра соосно с ним. Рассеянный образцом свет попадает на квадратичный фотоприемник (ФЭУ), установленный на алидаде гониометра, а фототок на выходе ФЭУ повторяет флуктуации интенсивности. В качестве анализатора фототока применялся цифровой многобитовый коррелятор “Photocor FСm” фирмы ООО “АнтеК-97”, Москва.

Для получения корреляционных функций вынужденного рассеяния была разработана специальная система для установки полупрозрачного зеркала, линзы и кюветы. Эта система устанавливалась на столик гониометра имеющейся установки.

Оптическая схема системы приведена на рис. 3. Использовался твердотельный лазер с  $\lambda = 532$  нм постоянной мощности 50 мВт. В качестве поляризаторов использовались пленочный поляризатор ПФ ( $P_1$ ) и призма Франка–Риттера ( $P_2$ ). Поляризатор  $P_1$  позволял регулировать мощность пучка без его смещения в пространстве. Полупрозрачное зеркало  $S$  предназначалось для того, чтобы можно было увидеть рассеяние назад. Лазерный пучок линзой  $O$  с фокусным расстоянием 30 мм фокусировался в кювету  $C$  со взвесью. Диафрагмы  $D_a$  и  $D_s$  служили для выбора площади когерентности. Объектив оптической системы заменялся на такой, который фокусировал бы параллельный пучок на катодную диафрагму.

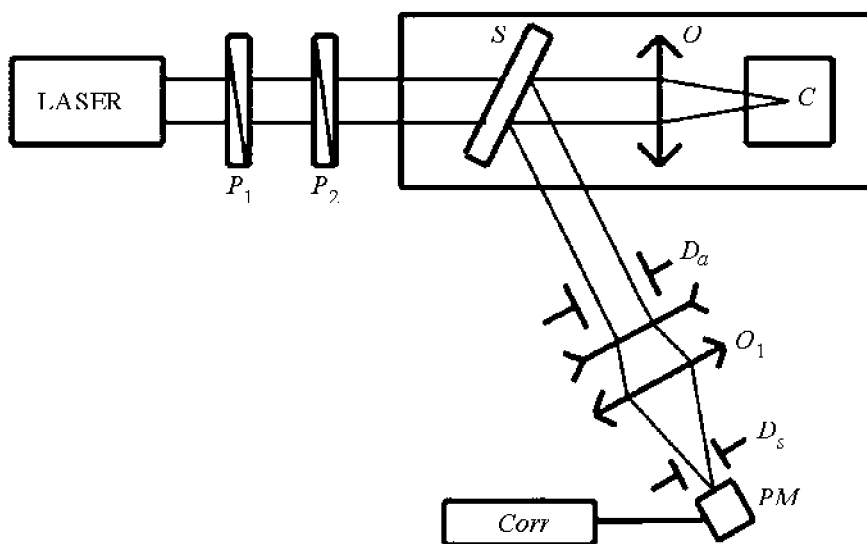


Рис. 3: Оптическая схема для фиксации вынужденного рассеяния. Laser – твердотельный лазер 50 мВт,  $\lambda = 532$  нм;  $P_1$  и  $P_2$  – поляризаторы;  $C$  – кювета;  $D_a$  – апертурная диафрагма;  $PM$  – ФЭУ;  $Corr.$  – коррелятор;  $D_s$  – диафрагма перед ФЭУ (катодная);  $S$  – 50% полупрозрачное зеркало,  $O_1$  – объектив с фокусом, равным расстоянию до катодной диафрагмы,  $O$  – линза.

Измерялись корреляционные функции рассеянного назад излучения при различных уровнях мощности возбуждающего пучка, а также интенсивность рассеянного назад света в зависимости от мощности падающего пучка.

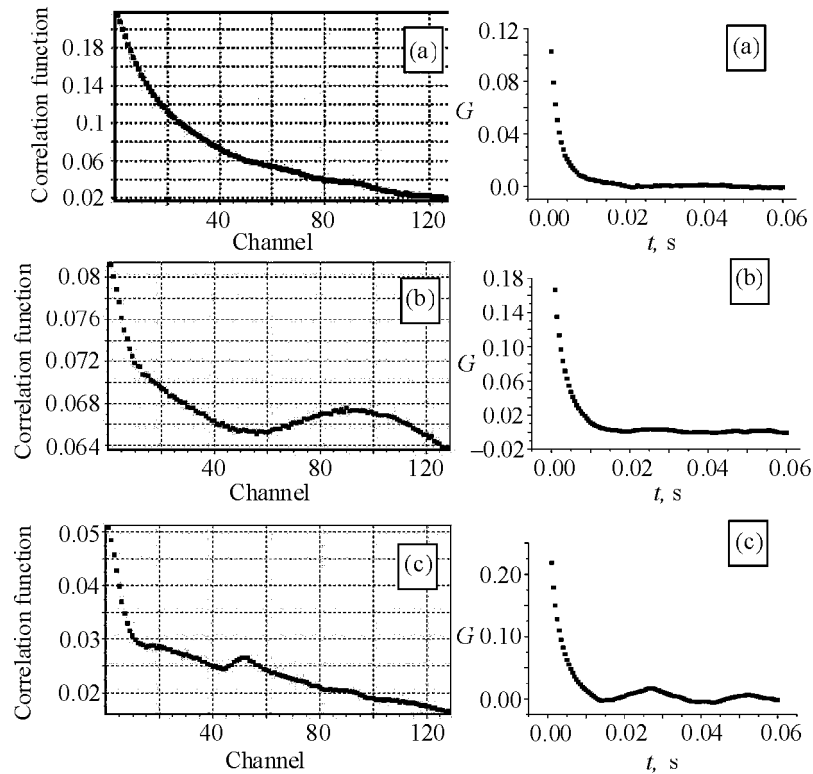


Рис. 4: Функция корреляции для частиц кремния в масле, при мощности лазера: (a)  $I_{\text{las}} = 0.35$  мВт; (b)  $I_{\text{las}} = 11.5$  мВт; (c)  $I_{\text{las}} = 45.75$  мВт. Время выборки (один канал)  $5 \times 10^{-4}$  сек.

Рис. 5: Функция корреляции света, рассеянного взвесью наночастиц алмаза в воде: (a)  $I_{\text{las}} = 2.76$  мВт; (b)  $I_{\text{las}} = 14.6$  мВт; (c)  $I_{\text{las}} = 36.8$  мВт.

*Результаты.* Было обнаружено, что при увеличении мощности возбуждающего пучка меняется форма корреляционной функции (рис. 4, 5).

Из рис. 4, 5 видно, что функция меняется при увеличении мощности лазера. Функции корреляции для взвеси кремния из-за большого поглощения имеют сложную форму (рис. 4(c)), и их аппроксимацию мы провести не смогли. Функции корреляции алмаза были измерены при мощностях пучка от 2.8 до 36.8 мВт. Однако их аппроксимация формулами (5) и (6) оказалась неустойчивой из-за большого количества параметров. Более всего нас интересовали амплитуды корреляционной функции вынужденного и спонтанного рассеяния, то есть амплитуда косинусоиды, а точнее, отношение амплитуды косинусоиды к амплитуде корреляционной функции спонтанного рассеяния. Однако, поскольку косинусоида лежит в области малых значений корреляционной функции,

определение этих параметров в линейном масштабе было ненадёжно. Поэтому аппроксимацию мы проводили в логарифмическом масштабе выражением:

$$\ln G^{(2)}(\tau) = \ln [A \exp(-2\Gamma_1\tau) + B \exp(-2\Gamma_2\tau) \times \cos(\Gamma_1\tau/\omega) + F]. \quad (7)$$

Т а б л и ц а 1

*Значения интенсивности рассеяния и амплитуд корреляционной функции спонтанного рассеяния  $A$  и косинусоидальной составляющей  $B$  в зависимости от мощности возбуждающего пучка при аппроксимации без учета и с учетом фоновой составляющей  $F$*

$I_{\text{las}}$ , мВт	$I_{\text{gas}}$ , имп/с	$A$	$B$	$A$ с фоном	$B$ с фоном
2.8	24328	0.0831	7.80E-04	0.168	6.00E-04
5.4	48351	0.41	6.10E-04	0.146	0.00194
9.8	84218	0.162	0.00119	0.057	1.00E-03
11.4	135059	0.204	0.0036	0.15	0.0075
14.6	149626.3	0.165	0.0042	0.163	0.0052
16.5	698465.01	0.217	0.0044	0.154	0.0027
21.0	1.64E+06	0.274	0.0035	0.141	0.002
27.4	2.21E+06	0.284	0.0031	0.201	0.00192
30.4	2.65E+06	0.191	0.0042	0.186	0.0097
34.1	2.90E+06	0.227	0.0214	0.208	0.02
36.8	3.27E+06	0.279	0.036	0.224	0.0225

Коэффициент  $\omega$  введен потому, что мы не знали, имеем ли мы дело с биениями линий спонтанного и вынужденного рассеяния или с гомодинированием (соотношения (5) или (6)).

На рис. 6 представлены примеры аппроксимации формулой (7) функций корреляции для частиц алмаза при различных интенсивностях лазерного излучения. При подгонке оказалось, что  $\omega \approx 0.5$ , то есть в аргументе косинуса стоит величина, равная времени спада корреляционной функции спонтанного рассеяния. Отсюда можно заключить, что мы имеем дело со случаем гомодинирования (формула (6)). Это возможно, поскольку на катодной диафрагме присутствовал блик возбуждающего пучка, рассеянного зеркалом и линзой. Результаты аппроксимации представлены в табл. 1 и на рис. 7.



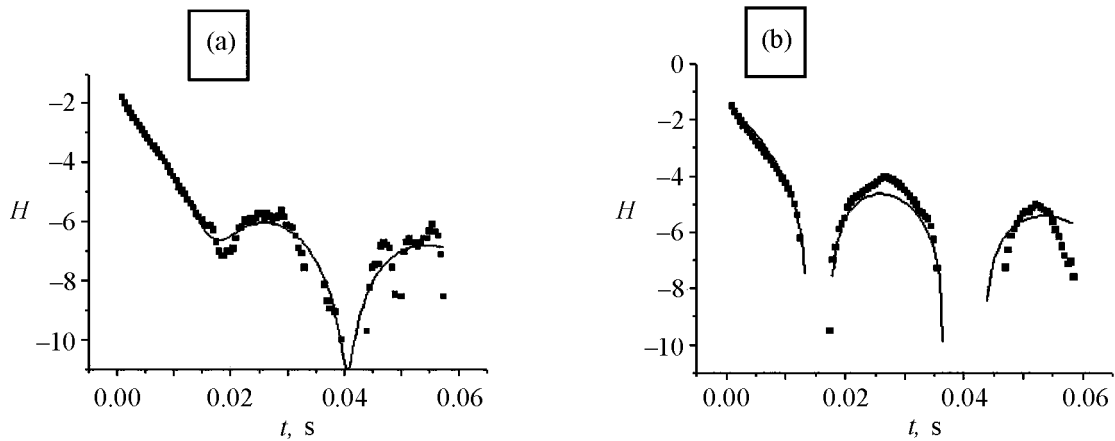


Рис. 6: Аппроксимация формулой (7) функции корреляции света, рассеянного взвесью наночастиц алмаза в воде. Ось ординат в логарифмическом масштабе:  $H = \ln(G(\tau))$ . Сплошная линия – результат аппроксимации: (a)  $I_{\text{las}} = 14.6 \text{ мВт}$ ; (b)  $I_{\text{las}} = 36.8 \text{ мВт}$ .

Из рис. 7(a) видно, что с увеличением мощности лазера имеет место увеличение отношения амплитуды косинусоидальной составляющей к амплитуде корреляционной функции, соответствующей спектру спонтанного рассеяния. Кроме того, из рис. 7(b) видно, что зависимость интенсивности рассеяния света от интенсивности лазера имеет квадратичную составляющую, и величина этой составляющей порядка 36%.

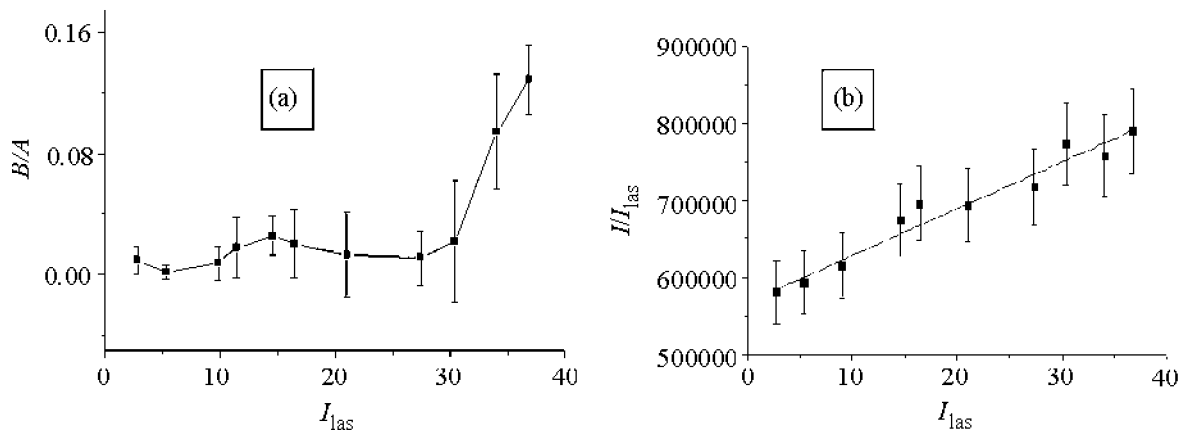


Рис. 7: (a) Зависимость отношения амплитуды косинусоидальной составляющей  $B$  к амплитуде  $A$  корреляционной функции, соответствующей спектру спонтанного рассеяния, от мощности лазера. (b) Зависимость отношения интенсивности  $I$  рассеянного света к мощности лазера  $I_{\text{las}}$  от мощности лазера в мВт.

Из приведенных результатов можно сделать следующие выводы.

При рассеянии света назад взвесями частиц кремния в трансформаторном масле и частиц алмаза в воде при увеличении интенсивности возбуждающего пучка наблюдается изменение формы корреляционной функции рассеяния света и появление в ней косинусоидальной составляющей. Наблюдается нелинейное увеличение отношения амплитуды косинусоидальной составляющей корреляционной функции к амплитуде корреляционной функции, соответствующей спектру спонтанного рассеяния. Кроме того, при увеличении интенсивности возбуждающего света наблюдается практически линейный рост отношения интенсивности рассеянного света к интенсивности возбуждающего, т.е. в интенсивности рассеянного света появляется составляющая, квадратичная по интенсивности возбуждающего.

Всё это свидетельствует о появлении в рассеянном свете нелинейной составляющей, причем спектральная линия этой составляющей сдвинута относительно частоты возбуждающего света на величину, примерно равную полуширине линии спонтанного рассеяния на частицах взеси.

По-видимому, мы наблюдаем начальную стадию вынужденного “диффузионного” рассеяния на флуктуациях концентрации частиц.

Однако нам пока удалось наблюдать лишь начальную часть указанных кривых и для получения более точных и надёжных результатов необходимо провести эксперименты с более мощными лазерами и с применением гомодинирующего или гетеродинирующего пучка.

Кроме того, выяснилось, что имеется теоретический расчет вынужденного концентрационного рассеяния [17]. Сравнение имеющихся и вновь полученных результатов с этими расчетами также необходимо, но это уже выходит за рамки настоящей статьи.

Работа выполнена при частичной поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, проект 10481.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] И. Л. Фабелинский, *Молекулярное рассеяние света* (М., Наука, 1965).
- [2] М. М. Сущинский, *Вынужденное комбинационное рассеяние света* (М., Наука, 1985).
- [3] R. Y. Chiao, C. H. Townes, V. P. Stoioheff, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 552 (1964).
- [4] В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский, *УФН* **98**, 441 (1969).

- [5] Д. И. Маш, В. В. Морозов, В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский, Письма в ЖЭТФ **2**(1), 41 (1965); также в: Фабелинский И.Л. Избранные труды. В 2 т. Под ред. В.Л. Гинзбурга. Т. 1 (М., Физматлит, 2005), с. 290.
- [6] S. Sogomonian, R. Varille, G. Rivoire, Opt. Comm., **157**(1-6), 182 (1998).
- [7] Г. И. Зайцев, Ю. И. Кызыласов, В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский, Письма в ЖЭТФ **6**(2), 505 (1967).
- [8] C. Jirauschek, E. M. Jeffrey, G. W. Faris, Phys. Rev. Lett. **87**(23), 233902 (2001).
- [9] Г. И. Зайцев, Ю. И. Кызыласов, В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский, Письма в ЖЭТФ **6**(8), 802 (1967).
- [10] В. С. Старунов, ЖЭТФ **57**, 1012 (1969).
- [11] М. В. Тареева, В. С. Горелик, А. Д. Кудрявцева, Н. В. Чернега, Краткие сообщения по физике ФИАН, **37**(11), 3 (2010).
- [12] Thomas Palberg, Holger Reiber, Tetyana Koller, "Super-heterodyne light scattering on interacting colloidal suspensions: theory and experiment". ArXiv.org>cond-mat>arXiv:0811.2321.
- [13] J. K. G. Dhont, *An introduction to the dynamics of colloids* (Elssevier, Amsterdam, 1996).
- [14] N. A. Clark, J. H. Lunacek, G. B. Benedek, Amer. J. of Phys. **38**(5), 575 (1970).
- [15] N. V. Chernega, A. D. Kudryavtzeva I. S. Burkhanov, L. L. Chaikov, Effective acousto – optical interaction in suspension of nanodiamond particles, Nanotechnology (to be published).
- [16] К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, А. В. Масалов, Л. Л. Чайков, Краткие сообщения по физике ФИАН **36**(4), 3 (2009).
- [17] А. А. Afanas'ev, A. N. Rubinov, S. Yu. Mikhnevich, and I. E. Ermolaev, Optics and Spectroscopy **102**(1), 106 (2007).

Поступила в редакцию 20 февраля 2012 г.