

## ОПТИКА И ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА

УДК 535.361

**НЕЛИНЕЙНОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В СУСПЕНЗИЯХ  
НАНОЧАСТИЦ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ**А. Ф. Бункин<sup>1</sup>, М. А. Давыдов<sup>1</sup>, А. Н. Федоров<sup>1</sup>, Л. А. Осминкина<sup>2</sup>

*В серии измерений проведено сравнение нелинейного рассеяния в суспензиях пористых наночастиц кремния в этаноле и бидистиллированной воде. Рассеяние имеет пороговый характер по концентрациям наночастиц и энергиям иницилирующего лазера. При небольшом различии размеров наночастиц отмечено существенное различие характера спектров рассеяния и оптимальных концентраций суспензий.*

**Ключевые слова:** пористый кремний, суспензия наночастиц, вынужденное рассеяние света.

*Введение.* В настоящее время много внимания уделяют изучению нелинейно-оптических свойств суспензий наночастиц. Например, в [1] исследовали процессы вынужденного низкочастотного рассеяния в водных суспензиях сульфида цинка и фторида лантана, в водной суспензии золотых наностержней и т. п. Нами было исследовано аналогичное вынужденное рассеяние в водных суспензиях сферических диэлектрических наночастиц полистирола, плавленого кварца SiO<sub>2</sub> и наночастиц вирусов. В частности, в [2, 3] было показано, что при определенных условиях, в конденсированных средах, представляющих собой водные суспензии сферических наночастиц полистирола или плавленого кварца, наблюдается вынужденное рассеяние Мандельштама–Бриллюэна (ВРМБ) как в “обратном”, так и в “прямом” направлениях, а также ряд линий вынужденного низкочастотного рассеяния (ВНРС) на собственных колебательных модах наночастиц. Можно допустить, что наночастицы какого-либо пористого материала (например, кремния), потенциально перспективные для медицинских приложений [4], в жидкой суспензии обладают развитым спектром собственных низкочастотных ре-

<sup>1</sup> ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: sbs\_michail@mail.ru.

<sup>2</sup> МГУ им. М. В. Ломоносова, физический ф-т, 119991 Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2.

зонансов, частоты которых существенно зависят от динамики взаимодействия наночастицы с ее окружением. Это позволило бы, в перспективе, с помощью электромагнитного излучения, селективно управлять процессами внедрения подобной наночастицы в живую клетку, и распада наночастицы на конечном этапе. В этой связи представляется интересным прояснить влияние типа жидкого компонента на оптические свойства суспензии.

Цель настоящей работы – выяснить характер нелинейного взаимодействия в жидких суспензиях аналогичных наночастиц в различных разбавителях.

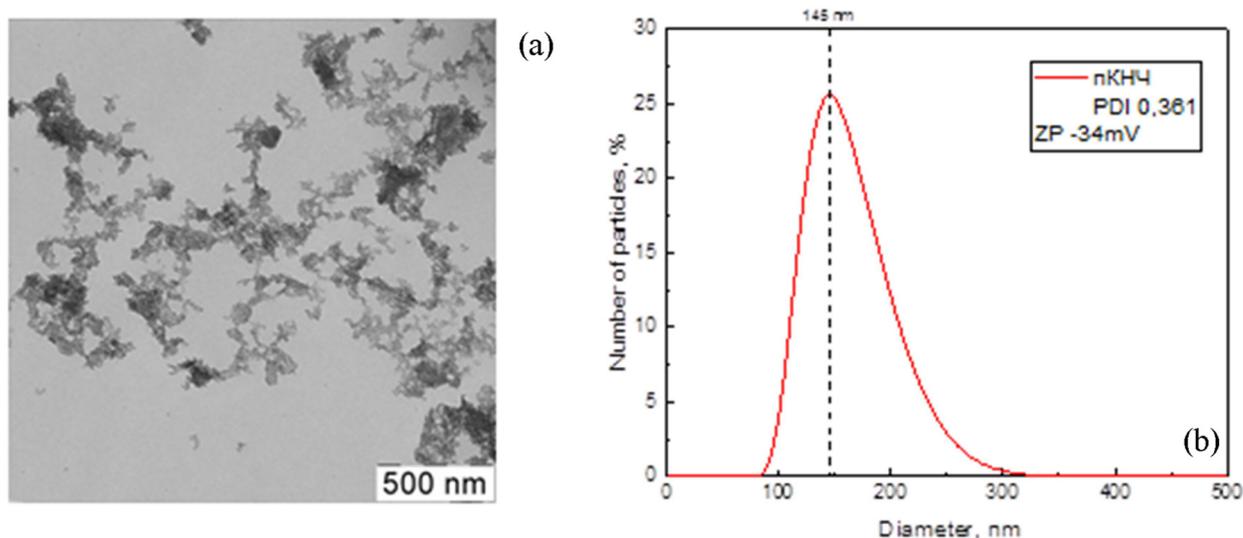


Рис. 1: Наночастицы пористого кремния *perf Si big*: (a) фотография, полученная с помощью электронного микроскопа; (b) гистограмма.

*Объект исследования и результаты измерений.* В настоящей работе в качестве объектов исследования были избраны:

1. Суспензия с этанолом наночастиц мезопористого кремния *meso pSi* с начальной концентрацией  $C_{01} = 1$  мг/мл и средним диаметром  $\sim 145$  нм. На рис. 1 представлены: (a) фотография наночастиц кремния, полученная с помощью электронного микроскопа; (b) гистограмма образца.

2. Суспензия аналогичных наночастиц мезопористого кремния *meso pSi* в бидистиллированной воде. Средний диаметр наночастиц  $\sim 200$  нм; начальная концентрация суспензии –  $C_{02} = 1$  мг/мл.

Эти образцы были получены путем измельчения массивов пористых нанонитей кремния в ультразвуковой мельнице (37 кГц, 4 часа) [5]. Образцы “01” и “02” мор-

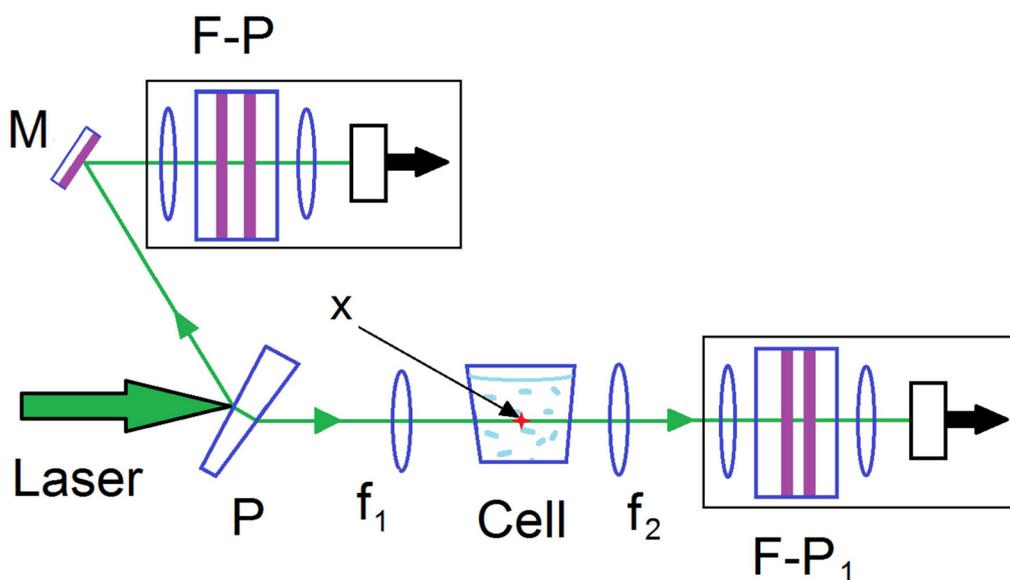


Рис. 2: Принципиальная схема измерений: *Laser* – импульсный  $YAG:Nd^{3+}$  лазер; *Cell* – кювета со скошенными окнами с исследуемым веществом; *P* – клиновидная поворотная пластина;  $f_1 = 15$  мм,  $f_2 = 20$  мм – софокусные линзы; *x* – область перетяжки лазерного пучка в середине кюветы; *M* – глухое поворотное зеркало; *F-P* – интерферометр Фабри-Перо с оптической системой, предназначенный для контроля спектра излучения лазера; *F-P<sub>1</sub>* – интерферометр Фабри-Перо с оптической системой, предназначенный для регистрации спектров рассеяния “вперед”.

фологически подобны и отличались лишь средним диаметром. Исходная суспензия  $C_{01}$  была разбавлена этанолом ХЧ для получения нескольких образцов с концентрациями, отличающимися друг от друга примерно на порядок. Аналогичным образом были приготовлены образцы  $C_{02}$ , только в качестве разбавителя применена бидистиллированная вода MERC. Полученные образцы последовательно (начиная с низшей концентрации  $C_1 = 10^{-5}C_0$ ), заливали в кварцевую кювету *Cell* рабочей длиной 20 мм, размещенную на установке (рис. 2), где подвергали воздействию импульсного лазерного излучения. Излучение второй гармоники  $YAG:Nd^{3+}$  лазера (длина волны излучения  $\lambda = 0.532$  нм, длительность импульса излучения на полувывсоте  $\tau_p \sim 10$  нс, энергия в импульсе  $E_p$  – до 20 мДж; нестабильность по энергии импульса до  $\sim 10\%$ ) фокусировали линзой  $f_1$  с фокусным расстоянием  $\sim 15$  мм в середину кюветы *Cell*. В процессе измерений производили последовательное увеличение энергии лазерных импульсов от  $\sim 2$  до  $\sim 20$  мДж для каждой концентрации суспензии. После кюветы сигнал поступал на интерферо-

метр Фабри-Перо (F-P<sub>1</sub>, область дисперсии  $2.5 \text{ см}^{-1} = 75 \text{ ГГц}$ ) с системой регистрации на основе CMOS-камеры и затем обрабатывался на компьютере в программной среде LABVIEW. Спектральный состав излучения лазера контролировали с помощью интерферометра Фабри-Перо (F-P, область дисперсии  $0.5 \text{ см}^{-1} = 15 \text{ ГГц}$ ). В пределах его разрешения имела место одночастотная лазерная генерация.

Геометрия установки была одинакова для всего цикла измерений. Измерения проводили при комнатной температуре.

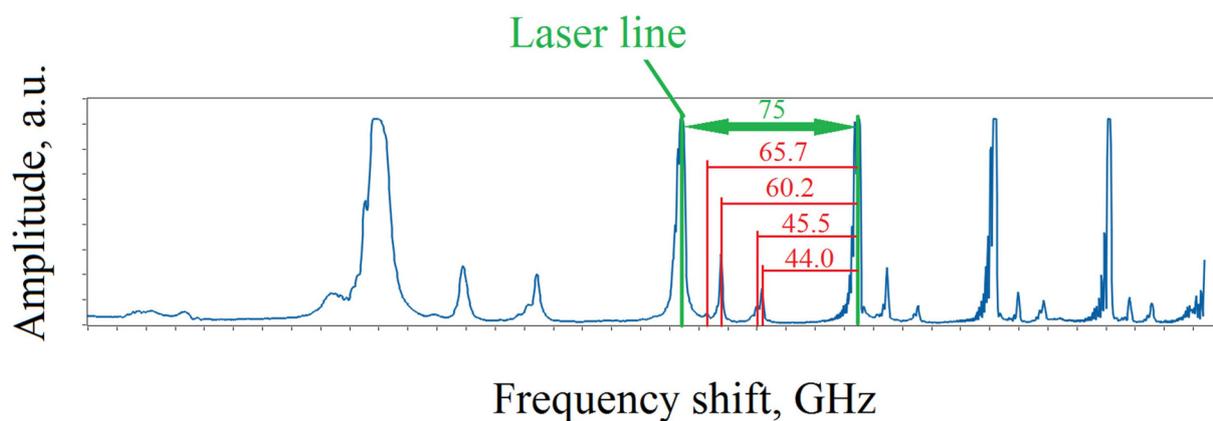


Рис. 3: Образец “01”. Концентрация смеси  $C_{opt.1} \sim 0.5 \text{ мг/мл}$ . Денситограмма спектра рассеяния “вперед”. Область дисперсии интерферометра  $2.5 \text{ см}^{-1} = 75 \text{ ГГц}$ . Пороговая энергия для наблюдения данного спектра  $\sim 16 \text{ мДж}$ .

*Результаты измерений и обсуждение.* В спектрах рассеяния “вперед” зафиксированы дополнительные линии (рис. 3, 4). Процесс возбуждения дополнительных линий имел пороговый по интенсивности лазерного излучения характер. У каждого типа суспензий существовала своя оптимальная концентрация  $C_{opt}$ , при которой наблюдались дополнительные линии рассеяния. При этом пробой в области фокуса отсутствовал.

В образце суспензии “1” спектры, показанные на рис. 3, получены при концентрации  $C_{opt.1} \sim 0.5 \text{ мг/мл}$  и энергии лазера  $\sim 16 \text{ мДж}$ . При иных концентрациях данной суспензии столь развитого спектра не наблюдали. Ранее было показано [6], что в водной суспензии вирусов ВМА (вирус мозаики альтенантеры) и ХВК (Х-вирус картофеля), при осуществлении оптимальных условий концентрации и внешнего воздействия, происходит эффективное возбуждение вынужденного низкочастотного рассеяния (ВНРС), спектр частот которого зависит, в частности, от морфологии и размеров наночастиц в суспензии. Эти спектры имеют внешнее сходство со спектром, приведенным на рис. 3.

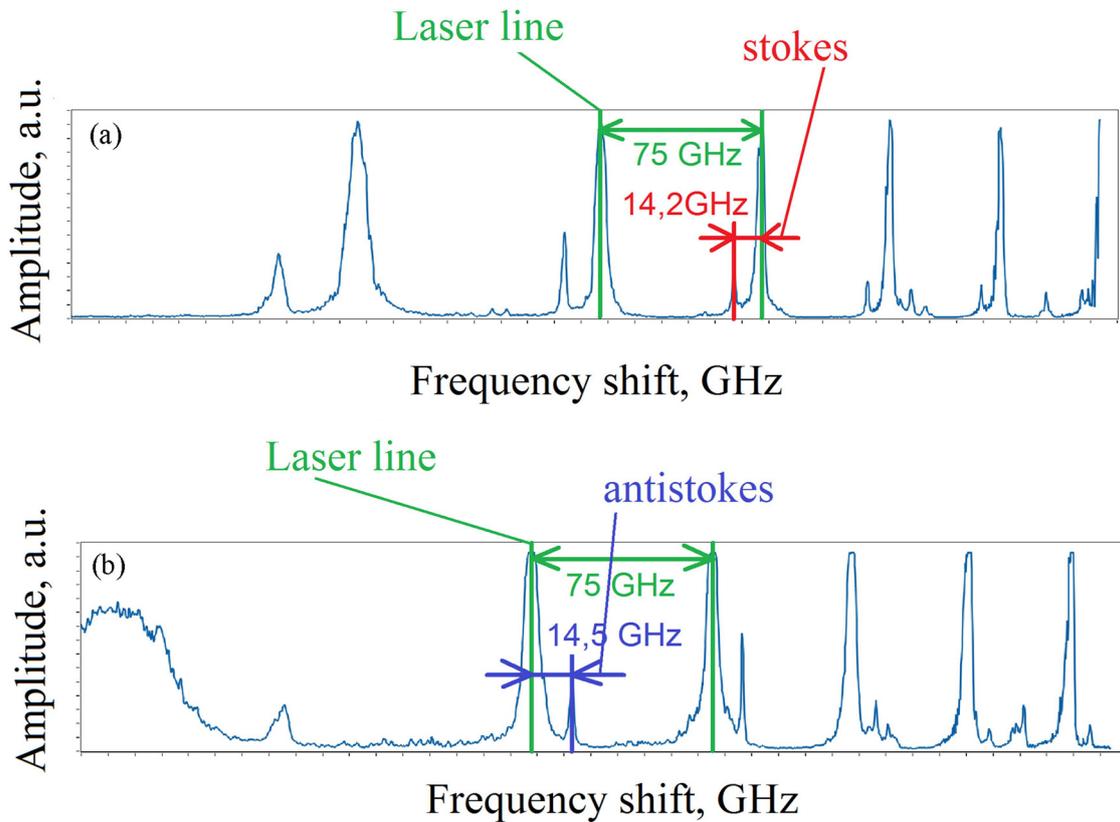


Рис. 4: Образец “02”. Денситограммы спектров рассеяния “вперед”, полученных при различных энергиях лазерных импульсов на входе в кювету (концентрация смеси  $C_{opt.2} \sim 5 \cdot 10^{-3}$  мг/мл; область дисперсии интерферометра Фабри-Перо  $2.5 \text{ см}^{-1} = 75 \text{ ГГц}$ ). (a) Энергия лазерного импульса на входе в кювету  $E_p \sim 6$  мДж. (б) Энергия лазерного импульса на входе в кювету  $E_p \sim 19$  мДж.

В образце суспензии “2”, при концентрации  $C_{opt.2} \sim 5 \cdot 10^{-3}$  мг/мл, в спектре излучения, прошедшего кювету, появлялись дополнительные линии в стоксовой, либо антистоксовой области с величиной частотной отстройки  $\Delta\nu \sim 14$  ГГц. При этом стоксова линия имела порог регистрации  $E_p \sim 6$  мДж, а антистоксова –  $E_p \sim 19$  мДж. Полученные спектры представлены на рис. 4. При иных концентрациях данной суспензии дополнительные линии не наблюдали. Последовательное возбуждение сначала стоксовой, а затем антистоксовой линий в данной среде может быть обусловлено, на наш взгляд, осуществлением четырехфотонного механизма взаимодействия, связанного с пористой структурой наночастиц.

Таким образом, экспериментально установлено, что в двух типах конденсированных сред, представляющих собой суспензии наночастиц пористого кремния подобной морфологии, но в различных разбавителях, наблюдается неупругое рассеяние света в направлении “вперед”. Впервые зафиксировано, что в двух исследованных образцах пористого кремния, имеющих сходную морфологию и размеры, при использовании в качестве разбавителя различных жидкостей, осуществляются различные механизмы возбуждения неупругого рассеяния, вызванные различием в механизмах взаимодействия наночастиц пористого кремния с молекулами окружающей жидкости, которые проявляются в наблюдавшихся спектрах. В дальнейшем будет исследовано влияние размеров и плотности пор наночастиц, а также структурные характеристики использованных в качестве растворителя жидкостей на наблюдаемые спектры неупругого рассеяния лазерного излучения.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] М. П. Жиленко, К. И. Земсков и др., *Комбинационное рассеяние – 85 лет исследований* (ИФ СО РАН, Красноярск, 2013), с. 126-135.
- [2] V. S. Gorelik, A. F. Bunkin, M. A. Davydov, et al., *Appl. Phys. Lett.* **117**, 141101 (2020). doi.org/10.1063/5.0024816.
- [3] A. F. Bunkin, M. A. Davydov, V. G. Mikhalevich, et al., *Physics of Wave Phenomena* **31**(1), 15 (2023). doi.org 10.1134/S106287382370483X.
- [4] А. А. Белогорлов, С. А. Бортнникова, А. Г. Аюпджанов, Н. Л. Шумановский, *Методы синтеза и технология производства лекарственных средств*. DOI: 10.30906/0023-1134-2020-54-10-47-51.
- [5] Л. А. Осминкина, *Комбинационное рассеяние – 95 лет исследований: Тезисы докладов Российской конференции и школы молодых ученых по актуальным проблемам спектроскопии комбинационного рассеяния света, Новосибирск, 5-9 июня 2023 г.* (М., изд-во “Перо”, 2023). – 156 с. DOI: 10.34077/SCATTERING95-75.
- [6] А. Ф. Бункин, А. Н. Федоров, М. А. Давыдов и др., *Письма в ЖЭТФ* **115**(8), 528 (2022). DOI: 10.31857/S1234567822080109.

Поступила в редакцию 8 апреля 2024 г.

После доработки 26 июня 2024 г.

Принята к публикации 27 июня 2024 г.