Письма в ЖЭТФ, том 113, вып. 7, с. 435 – 439 © 2021 г. 10 апреля

Особенности вынужденного рассеяния в коллоидном растворе при изменении его физико-химических свойств под действием лазерного излучения

М. А. Давыдов[+1)], *А. Н. Федоров*[+], *Л. Л. Чайков*[*], *А. Ф. Бункин*[+], *В. Б. Ошурко*[+×], *С. М. Першин*[+]

[+]*Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия*

[*]*Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

[×]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный технологический университет "СТАНКИН", 127055 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 10 марта 2021 г.
После переработки 12 марта 2021 г.
Принята к публикации 12 марта 2021 г.

В спектре рассеяния, возбужденного импульсным излучением второй гармоники YAG : Nd^{3+} лазера в первоначально гомогенном водном коллоидном растворе (суспензии) наноразмерных шариков полистирола, обнаружены линии, относящиеся к различным видам вынужденного рассеяния. Измерения с помощью метода динамического рассеяния света (ДРС) показали, что в растворе произошла лазерно-стимулированная коагуляция части шариков с образованием частиц на порядок большего размера. Предложено объяснение данного явления.

DOI: 10.31857/S1234567821070016

Введение. Ранее мы сообщали [1] о наблюдении вынужденного низкочастотного рассеяния в водной суспензии полистирола. Была зарегистрирована стоксова линия, величина сдвига которой от частоты накачки обусловлена, как мы полагали, деформационными колебаниями шариков полистирола в поле сильной световой волны [2]. После воздействия импульсного лазерного излучения на суспензию частиц полистирола, спустя приблизительно сутки, выпал белый хлопьевидный визуально различимый осадок. Таким образом, в поле лазерных импульсов с интенсивностью ниже порога оптического пробоя произошло изменение свойств суспензии, выразившееся в выпадении осадка и в снижении амплитуды сигнала рассеяния. Изучению свойств вновь образовавшегося коллоидного раствора (суспензии) посвящена настоящая работа.

Эксперимент. Измерения проводили по стандартной схеме (рис. 1): излучение второй гармоники импульсного одночастотного YAG : Nd^{3+} лазера, работающего в режиме TEM_{00} (длина волны излучения $\lambda = 532$ нм, ширина линии излучения $\delta\nu \sim \sim 0.005\,см^{-1}$, длительность импульса излучения $\tau_p \sim \sim 10$ нс, энергия в импульсе E_L – до 40 мДж, нестабильность по энергии импульса ∼ 5–7 %), фокусировали линзой Lens с фокусным расстоянием $f \sim$ 30 мм в середину кюветы Cell рабочей длиной 20 мм. Крышка кюветы после заполнения суспензией наночастиц (средний начальный диаметр наночастиц $d \sim 74$ нм, начальная концентрация $C \sim 10^{15}\,см^{-3}$),

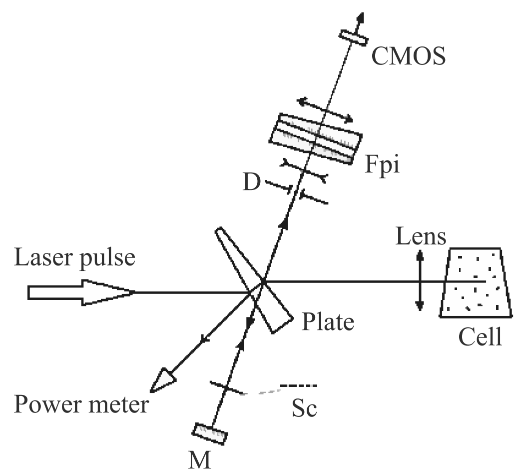

Рис. 1. Схема эксперимента. Plate – клиновидная делительная пластинка (стекло К-8); M – зеркало; Lens – линза, $f = 30$ мм; Cell – кварцевая кювета с исследуемой суспензией; FPi – интерферометр Фабри–Перо с фокусирующей оптикой; CMOS – фотокамера, D – диафрагма, Sc – зачерненный экран, Powermeter – измеритель энергии лазерного излучения

1)e-mail: sbs_michail@mail.ru

была установлена на оптический контакт, что исключало взаимодействие содержимого кюветы с внешней средой в дальнейшем. Измерения проводили на двух уровнях в кювете: на уровне “a” – под мениском жидкости,и на уровне “b” – вблизи осадка на дне кюветы (рис. 2).

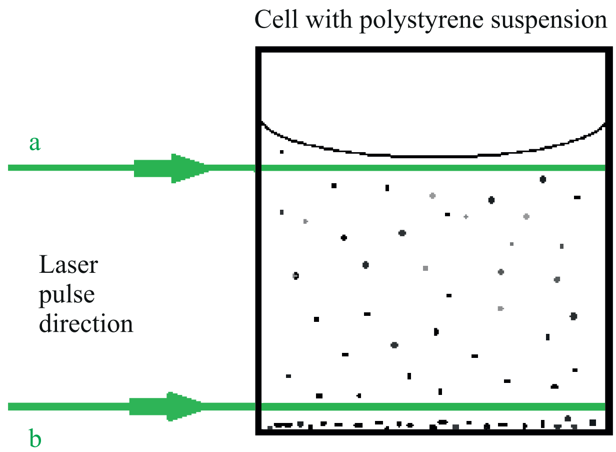

Рис. 2. (Цветной онлайн) Эскиз кюветы с суспензией наночастиц полистирола диаметром $d \sim 74$ нм, с осадком

Часть возбуждаемого в кювете излучения отводили для регистрации на интерферометр Фабри–Перо FPi с помощью клиновидной стеклянной пластинки Plate. С помощью зеркала M на интерферометр подавали реперное излучение лазера, которое при необходимости перекрывали черненым металлическим экраном Sc для того, чтобы регистрировать “чистый” спектр излучения из кюветы. Были приняты меры для исключения попадания паразитного излучения на интерферометр. После интерферометра оптический сигнал попадал на CMOS-камеру и затем обрабатывался на компьютере в программной среде LABVIEW. Энергию падающего на кювету Cell лазерного излучения контролировали с помощью измерителя энергии ИМО-2Н (Powermeter). В процессе измерений энергию лазерного импульса увеличивали от ~ 1 до ~ 15 мДж. Визуально контролировали отсутствие пробоя в суспензии.

Геометрия установки была едина для всего цикла измерений. Все измерения проводили при комнатной температуре.

Результаты измерений и обсуждение. При энергиях лазерного излучения от ~ 0.8 до ~ 10 мДж на интерферограммах были зарегистрированы линии, идентифицированные нами как (рис. 3a, b):

1) центральная линия рассеяния Рэлея ((Rayleigh line) – не может быть отнесена к воде [3]);

2) линия вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна (ВРМБ (SBS)) в воде;

3) линия низкочастотного вынужденного рассеяния (НВР (SLS)) в суспензии полистирола [1];

4) антистоксово крыло линии Рэлея (A крыло (AS wing)).

Наблюдавшиеся на уровнях “a” и “b” спектры были различны. Сравнивая эти результаты с полученными ранее [1], отметим уменьшение порога возбуждения линии НВР с ~ 30 до ~ 0.8 мДж (близко, но ниже порога ВРМБ), а также появление в спектре рассеяния центральной линии Рэлея и антистоксова крыла ($\Delta\nu_{as} \sim 0.34$–0.51 см$^{-1}$). Такой характер спектра рассеяния указывает на конкуренцию в суспензии нескольких нелинейных процессов, связанную, по-видимому ,с изменением ее состава.

Для выяснения состава суспензии, изменившегося после воздействия на нее интенсивного лазерного излучения, были проведены, с использованием метода динамического рассеяния света (ДРС), измерения размеров и концентрации частиц на уровнях “a” и “b” в кювете (рис. 2). Характерные гистограммы приведены на рис. 4, а в табл. 1 представлены усредненные результаты измерений методом ДРС. Отметим, что средние размеры “основных” частиц, измеренные разными методами – ДРС и с помощью электронного микроскопа JEM-1400 – различаются примерно на 10–15 % – что отражено в табл. 1. Из полученных данных следует, что в кювете, наряду с наносферами диаметром $d \sim 74$ нм (рис. 4, “1”), появились “новообразования” примерно на порядок большего размера (рис. 4, “2”). Третий пик распределения на рис. 4, при $R \approx 1.7 \cdot 10^5$ нм – артефактный [4, 5]. Частицы диаметром 0.35 мм должны были бы быть хорошо видны невооруженным глазом, но таких частиц в кювете нет. Появление такого артефактного пика связано с наличием в корреляционной функции характерного времени τ_{oi} входа–выхода частиц из объема рассеяния. Это время в первом приближении порядка a^2/D, где a – радиус пучка, D – коэффициент диффузии. Но компьютер пересчитывает τ_{oi} на размер частиц через соотношение $\tau = (Dq^2)^{-1}$, как и остальные характерные времена, связанные с диффузионной релаксацией флуктуаций концентрации и, соответственно, с размерами частиц. Поэтому в распределении на рис. 4 появляется пик, соответствующий радиусу, на несколько порядков превышающему истинный размер частиц.

Механизм лазерно-индуцированных процессов в каустике пучка, предложенный ниже, позволяет, на наш взгляд, объяснить полученные результаты.

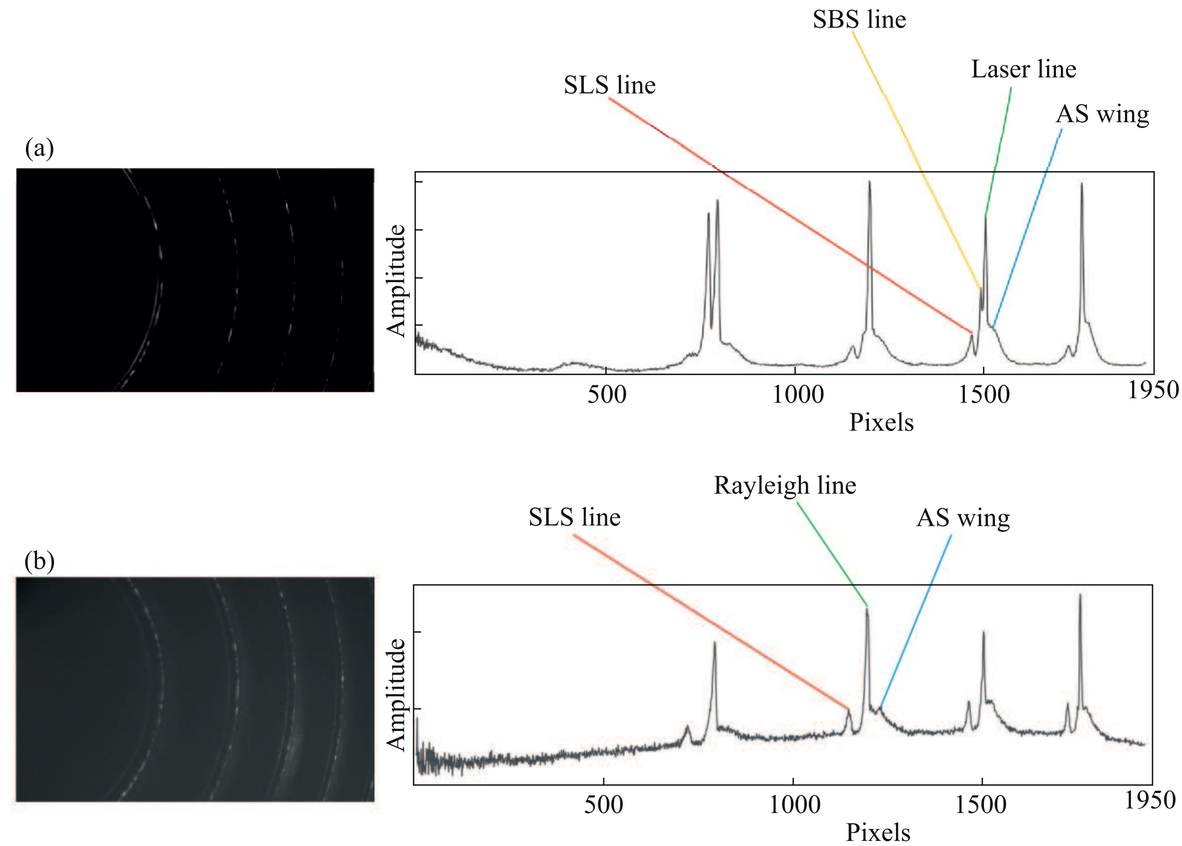

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Уровень “a” в кювете. $E_L \sim 10$ мДж, $h_{\mathrm{FP}} = 1$ мм, видны: реперная линия лазера + линия ВРМБ воды ($\Delta\nu \sim 0.25\,\text{см}^{-1}$) + линия НВР ($\Delta\nu \sim 0.68\,\text{см}^{-1}$) + AS крыло линии Рэлея ($\Delta\nu_{as} \sim 0.36\,\text{см}^{-1}$). (b) – Уровень “b” в кювете. Реперная линия перекрыта экраном Sc. $E_L \sim 0.8$ мДж, $h_{\mathrm{FP}} = 1$ мм, видны: центральная линия (линия Рэлея) + линия НВР ($\Delta\nu \sim 0.68\,\text{см}^{-1}$) + AS крыло линии Рэлея ($\Delta\nu_{as} \sim 0.51\,\text{см}^{-1}$)

Таблица 1. Результаты измерения состава суспензии по методу ДРС

Траектория измерений в кювете K (рис. 2)	Средний диаметр “основных” частиц, нм	Концентрация “основных” частиц, см$^{-3}$	Средний диаметр “новообразовавшихся” частиц, нм	Концентрация “новообразовавшихся” частиц, см$^{-3}$
“a”	88.4 (“1”, рис. 4)	4.24×10^{10}	770 (“2”, рис. 4)	11.64×10^{7}
“b”	81.5 (“1”, рис. 4)	5.08×10^{10}	712 (“2”, рис. 4)	3.32×10^{7}

Различие концентраций “крупных” частиц между уровнями “a” и “b” (табл. 1) показывает наличие в суспензии менее и более “рыхлых” частиц. Эти крупные, вновь образованные в кювете частицы, вполне могли обеспечить положительную распределенную обратную связь, подобно предложенной в [6, 7]. Появление в приповерхностном слое крупных “рыхлых” частиц, имеющих положительную плавучесть, может быть объяснено ассоциацией частиц полистирола, увеличивших свой размер под действием интенсивного лазерного излучения, приведшего к их нагреванию и частичному “вспениванию”. После их остывания за счет появившихся внутренних пустот плотность уменьшилась, что и привело к их положительной плавучести. Оценим размер новообразованных частиц. Учитывая время выпадения осадка, а также радиус r и плотность исходных наночастиц полистирола ρ_l, можно оценить нижний предел радиуса R частиц осадка. Исходя из закона Стокса для седиментационного анализа суспензий [8], имеем:

$$R = \sqrt{\frac{9\mu u}{2(\rho_l - \rho_w)g}}, \tag{1}$$

где μ – динамическая вязкость воды $[1 \cdot 10^{-3}\,\text{Па} \cdot \text{с}]$, ρ_l – плотность частиц полистирола $[1.05 \cdot 10^{3}\,\text{кг/м}^{3}]$,

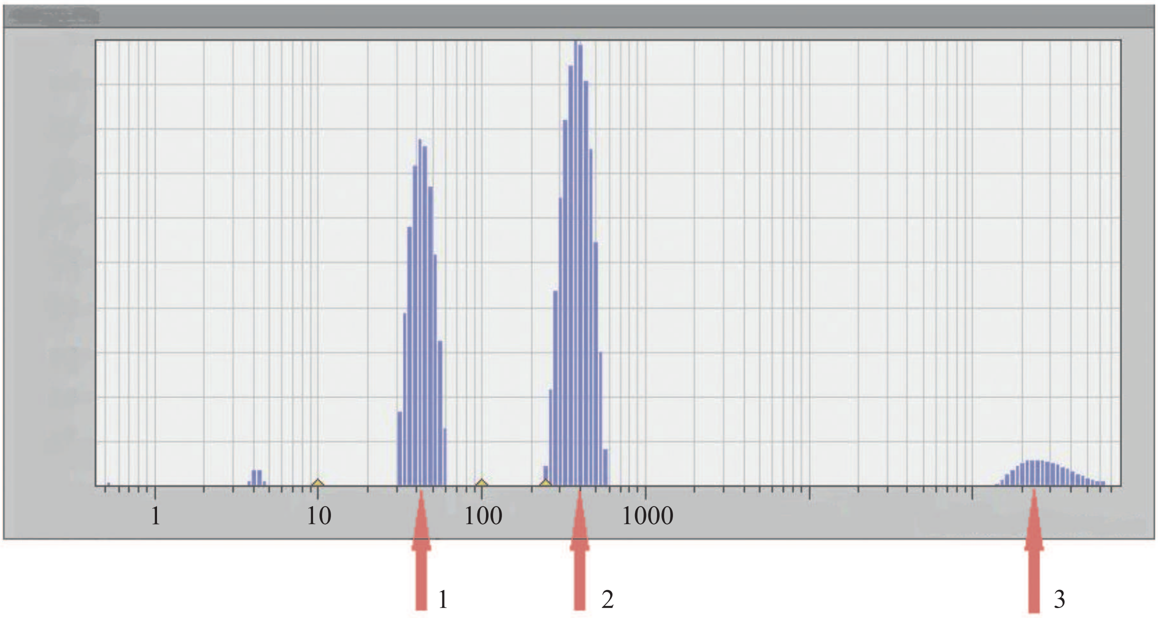

Рис. 4. (Цветной онлайн) Характерная гистограмма радиусов частиц в суспензии, полученная с помощью метода ДРС: два основных пика соответствуют двум различным размерам частиц в кювете Cell (табл. 1)

ρ_w – плотность воды [$1\cdot 10^3$ кг/м^3], g – ускорение свободного падения [9.8 м/с^2], u – скорость выпадения образовавшихся частиц [м/с]. Выразим скорость через время выпадения осадка $t = 24$ ч $= 8.64 \cdot 10^4$ с и вертикальный размер кюветы с суспензией $L = 0.03$ м, тогда:

$$R = \sqrt{\frac{9\mu}{2(\rho_l - \rho_w)g}\frac{L}{t}} \cong 1.8 \cdot 10^{-6}\ \text{м}. \tag{2}$$

Эта оценка относится к тем агрегатам частиц, которые успели седиментировать за сутки и которых в суспензии мы уже не увидим. Поскольку в суспензии наночастиц обычно присутствуют агрегаты нескольких характерных размеров, отличающихся друг от друга в 5–10 раз [9], то нужно ожидать, что в суспензии останутся агрегаты частиц с радиусом

$$R \cong \frac{2\cdot 10^{-6}\ \text{м}}{7} \cong 290\ \text{нм}, \tag{3}$$

что неплохо совпадает с результатом $R \cong 330$ нм, полученным при исследования суспензии методом ДРС. Теперь можно оценить,какое количество начальных частиц полистирола может быть "связано" в одном комплексе при коагуляции. Поскольку осадок, выпавший в кювете, имел флокулярный вид, можно предположить, что для данных ассоциированных частиц будет характерна неплотная упаковка начальных полистирольных сфер в объеме ассоциата. Подобная упаковка, скорее всего, возможна и для ассоциатов, оставшихся во взвешенном состоянии. Тогда:

$$N \approx 0.5 \cdot \left(\frac{R}{r}\right)^3 \cong 350. \tag{4}$$

Из полученных экспериментальных результатов и оценок следует: в суспензии наблюдаются, помимо полистирольных сфер начального размера, весьма крупные ассоциаты. Их появление можно объяснить следующим образом. В коллоидном растворе потенциал взаимодействия (рис. 5) складывается

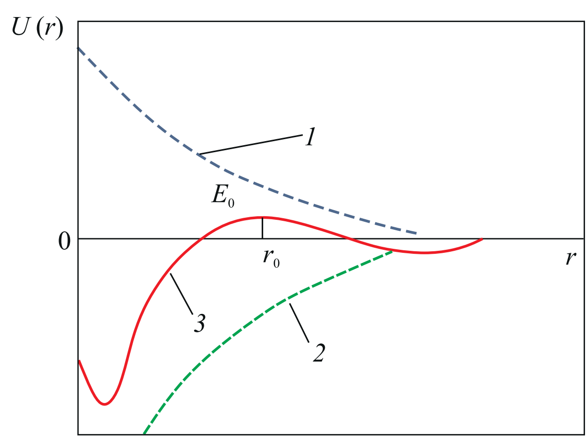

Рис. 5. (Цветной онлайн) Потенциал взаимодействия $U(r)$ между коллоидными частицами в растворе

из притяжения (рис. 5, кривая *2*), обусловленного силами Ван-дер-Ваальса и силами электростатического отталкивания (рис. 5, кривая *1*). Результирующий потенциал имеет следующий вид (рис. 5, кривая *3*). Откуда следует: при достаточно больших расстояниях r между частицами преобладают силы притяжения. Но, сближаясь до радиуса сферы влияния r_0 [10], благодаря броуновскому движению, взаимодействие меняет знак. Если энергия коллоидных частиц ниже энергетического барьера E_0, то коагуляции не происходит.

При отсутствии внешнего воздействия на суспензию энергия частиц состоит из суммы диполь-дипольного взаимодействия и энергии теплового движения. Этого не всегда достаточно для преодоления энергетического барьера отталкивания. При воздействии на суспензию интенсивного лазерного излучения частицы, имеющие постоянный или индуцированный в электрическом поле световой волны дипольный момент p, испытывают воздействие силы f_E, стягивающей их в область с большей величиной напряженности электрического поля E:

$$f_E = p\nabla E. \tag{5}$$

Тогда в области перетяжки локально увеличивается концентрация коллоидных частиц, расстояние между ними будет сокращаться вплоть до радиуса сферы влияния r_0, и у частиц появляется возможность преодолеть энергетический барьер E_0. Начинается процесс "вынужденной" коагуляции попавших в оптическую "ловушку" частиц полистирола. Далее, процесс роста продолжается до тех пор, пока поверхностная энергия G_s:

$$G_s = \sigma S \tag{6}$$

ассоциатов в единице объема, имеющих площадь поверхности S и поверхностное натяжение σ, не достигнет своего минимума. В результате увеличения размера растущей частицы, она под воздействием гравитации осаждается на дно, формируя нерастворимый флокулярный осадок.

Таким образом, обнаружено новое физическое явление, заключающееся в коагуляции диэлектрических наночастиц в жидкой суспензии. Действие лазерного излучения приводит к сближению наночастиц в жидкости до радиуса сферы влияния r_0, преодолевая тем самым упомянутый выше энергетический барьер, отчего наночастицы "слипаются". Обнаруженное явление открывает перспективу селективного локального воздействия на нанообъекты различной природы с помощью мощного электромагнитного излучения.

Данная работа была частично поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 18-52-16016, 19-02-00013, 20-02-00172.

---

1. А. Ф. Бункин, М. А. Давыдов, В. Н. Леднев, С. М. Першин, Е. А. Трифонова, А. Н. Федоров, Краткие сообщения по физике, ФИАН **6**, 37 (2018).
2. А. Ф. Бункин, М. А. Давыдов, С. М. Першин, Н. В. Суязов, А. Н. Федоров, Краткие сообщения по физике, ФИАН **8**, 3 (2019).
3. Г. И. Зайцев, Ю. И. Кызыласов, В. С. Старунов, И. Л. Фабелинский, Письма в ЖЭТФ **6**(8), 802 (1967).
4. М. Н. Кириченко, А. Т. Саноева, Л. Л. Чайков, Краткие сообщения по физике ФИАН **43**(8), 32 (2016) [M. N. Kirichenko, A. T. Sanoeva, L. L. Chaikov, Bull. Lebedev Phys. Inst. **43**(8), 256 (2016); DOI: 10.3103/S1068335616080066.
5. Н. Ф. Бункин, А. В. Шкирин, Н. В. Суязов, Л. Л. Чайков, С. Н. Чириков, М. Н. Кириченко, С. Д. Никифоров, С. И. Тымпер, Квантовая электроника **47**(10), 949 (2017) [N. F. Bunkin, A. V. Shkirin, N. V. Suyazov, L. L. Chaikov, S. N. Chirikov, M. N. Kirichenko, S. D. Nikiforov, and S. I. Tymper, Quantum. Electronics **47**(10), 949 (2017)]; https://doi.org/10.1070/QEL16408.
6. Г. А. Ляхов, Ю. В. Пономарев, Квантовая электроника **3**(1), 107 (1976).
7. С. А. Ахманов, Г. А. Ляхов, Н. В. Суязов, Квантовая электроника **4**(3), 556 (1977).
8. С.С. Воюцкий, *Курс коллоидной химии*, издательство "Химия" , М. (1975), 512 с.
9. M. N. Kirichenko, L. L. Chaikov, A. V. Shkirin, V. I. Krasovskii, N. A. Bulychev, M. A. Kazaryan, S. V. Krivokhizha, F. O. Milovich, and S. N. Chirikov, Physics of Wave Phenomena **28**(2), 150 (2020); DOI: 10.3103/S1541308X20020077.
10. Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер, *Поверхностные силы*, Наука, М. (1985), 398 с.