

Эффективная диэлектрическая функция наночастиц TiO_2 при лазерной накачке в полосе фундаментального поглощения

Д.А.Зимняков, С.А.Ювченко

Представлены результаты экспериментальных исследований нелинейно-оптического отклика наночастиц TiO_2 при их лазерной накачке излучением на длине волны 355 нм. Из данных, полученных с использованием z-сканирования с одновременным измерением интенсивности рассеяния, восстановлена эффективная диэлектрическая проницаемость частиц в зависимости от интенсивности накачки. Установлено, что графическое отображение взаимосвязи действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости может быть получено путем аффинного преобразования аналогичного отображения частотно-зависимой диэлектрической функции для лоренцевской модели. Показано, что при увеличении интенсивности накачки должен происходить сдвиг максимума поглощения наночастиц в длинноволновую область и рост плазменной частоты, оцениваемой с использованием одноосцилляторной модели Лоренца по полученным значениям действительной и мнимой частей эффективной диэлектрической проницаемости для используемой длины волны зондирующего излучения.

Ключевые слова: нелинейное рассеяние, нелинейное поглощение, диэлектрическая функция, диоксид титана.

1. Введение

Исследования резонансных и нелинейно-оптических эффектов при взаимодействии света с наноструктурами в последние два десятилетия являются одним из ключевых направлений оптики. К числу подобных эффектов относится возбуждение локализованных поверхностных плазмонных резонансов (ЛППР) [1–3]. В последнее время в качестве альтернативы благородным металлам, традиционно применяемым в наноплазмонике, рассматриваются другие материалы, в частности узкозонные полупроводники и квазиметаллы [4]. Следует также отметить работы по синтезу и исследованию свойств метаматериалов для оптического диапазона [5, 6].

В рамках электродинамики оптического диапазона ключевым фактором, определяющим возможность возникновения подобных эффектов, является существование особенностей частотной зависимости диэлектрической проницаемости. К числу таких особенностей относится наличие спектральных областей, в которых действительная часть диэлектрической функции принимает отрицательные значения. Анализ особенностей диэлектрической функции в оптическом диапазоне является одной из главных составляющих оценки применимости среды в нанофотонике. Также представляет интерес развитие методов управления диэлектрической функцией материала при воздействии на него низкочастотных или оптических полей.

Д.А.Зимняков. Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Россия, 410054 Саратов, ул. Политехническая, 77; Институт проблем точной механики и управления РАН, Россия, 410028 Саратов, ул. Рабочая, 24; e-mail: zimnykov@mail.ru

С.А.Ювченко. Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Россия, 410054 Саратов, ул. Политехническая, 77

Поступила в редакцию 18 декабря 2016 г., после доработки – 19 марта 2017 г.

В настоящей работе представлены результаты исследования поведения диэлектрической функции TiO_2 в наноплазме (сфероидальные частицы диаметром 40 нм) при их лазерной накачке импульсным излучением с длиной волны 355 нм. Диоксид титана (широкозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны около 3.2 эВ) представляет интерес для различных применений в современной оптике вследствие высокой эффективности рассеяния этими частицами излучения в видимой и ближней УФ областях (например, при создании лазеров со случайной структурой [7]). Вследствие отрицательных значений действительной части диэлектрической функции TiO_2 для $\lambda \leq 300$ нм в наночастицах имеет место резонансное возбуждение коллективных колебаний носителей заряда – ЛППР. Данные резонансы проявляются в форме пиков в спектрах экстинкции и параметра деполяризации для нанопластин и нанолент на основе производных TiO_2 [8–10]. Отметим, что для используемой длины волны накачки λ_p энергия квантов (~ 3.5 эВ) превышает ширину запрещенной зоны TiO_2 , при этом максимум поглощения ($\lambda_{\text{max}} \approx 285$ нм) смещен по отношению к λ_p в коротковолновую область.

2. Методика проведения эксперимента и экспериментальные результаты

Исследовались суспензии в воде наночастиц TiO_2 со средним диаметром 40 нм (продукт US Research Nanomaterials US 3493), массовая доля частиц составляла 10^{-3} , что при толщине кюветы 10 мм обеспечивало однократный режим взаимодействия излучения со средой. Схема экспериментальной установки приведена на рис.1. Был применен метод z-сканирования [11] с закрытой апертурой с одновременным измерением интенсивности излучения, рассеянного под углом 90° . Метод z-сканирования предполагает измерение оптического пропускания исследуемого образца, перемещаемого вдоль оси сфокусированного лазерного пучка, в зависимости от расстояния образца до перетяжки пучка. В перетяжке достигается

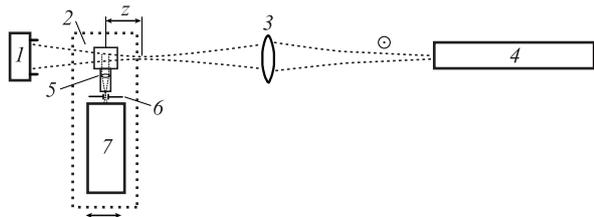


Рис.1. Схема экспериментальной установки: 1 – измеритель энергии Gentec Maestro Q12MF1; 2 – кювета с образцом; 3 – кварцевая линза; 4 – лазер; 5 – линзовый блок для фокусировки рассеянного излучения на щель спектрометра; 6 – входная щель спектрометра; 7 – спектрометр QE65000 (Ocean Optics) (z – расстояние от центра кюветы до перетяжки пучка; символ \odot показывает направление поляризации пучка). Элементы 2, 5, 6 и 7 расположены на платформе позиционера.

максимальное значение интенсивности зондирующего излучения, определяемое энергией лазерного импульса, его длительностью и диаметром пучка в перетяжке. В нашем случае измерение оптического пропускания осуществляется одновременно с измерением интенсивности релеевского рассеяния света наночастицами под углом 90° к направлению распространения зондирующего пучка. Для обеспечения максимальной эффективности рассеяния направление электрического поля зондирующего пучка должно быть перпендикулярным к плоскости рассеяния, вдоль которой направлены волновые векторы зондирующего пучка и регистрируемого рассеянного излучения.

В качестве источника излучения использовался импульсный АИГ: Nd-лазер с утроением частоты типа LS-2134 (Lotis ТП). Энергия импульсов составляла 2 мДж, длительность $\tau_{\text{plis}} = 10$ нс, частота следования – 15 Гц. Излучение фокусировалось кварцевой линзой с $F = 110$ мм. Прошедшее через кювету излучение регистрировалось измерителем энергии Gentec Maestro с датчиком Gentec Q12MF1. Кювета с образцом располагалась на платформе позиционера Standa 8MT167-100, обеспечивающего ее перемещение совместно с системой измерения интенсивности релеевского рассеяния. В качестве последней применялся спектрометр QE65000 (Ocean Optics) с фиксированной входной щелью шириной 50 мкм и линзовым блоком фокусировки рассеянного света на щель. В качестве линзового блока использовался коллиматор 74DA (Ocean Optics), подключенный непосредственно ко входному разъему спектрометра. В подобной конфигурации коллиматор собирает излучение в узком телесном угле и фокусирует его на входную щель.

Перед началом измерений была проведена калибровка системы с целью оценки средней интенсивности излучения накачки среды I_p в зависимости от положения центра кюветы относительно перетяжки пучка. Калибровка осуществлялась путем поперечного сканирования пучка в различных сечениях экраном-полуплоскостью с одновременным измерением энергии прошедшего импульса. По полученным данным восстанавливались распределения интенсивности в различных сечениях в предположении их гауссовой формы; по полученному трехмерному распределению вычислялись усредненные по объему кюветы значения I_p (рис.2).

В эксперименте применялся режим кратковременного воздействия излучения на образцы. Для каждого положения кюветы по оси z пучка проводилось определение средних интенсивностей прошедшего через кювету и рас-

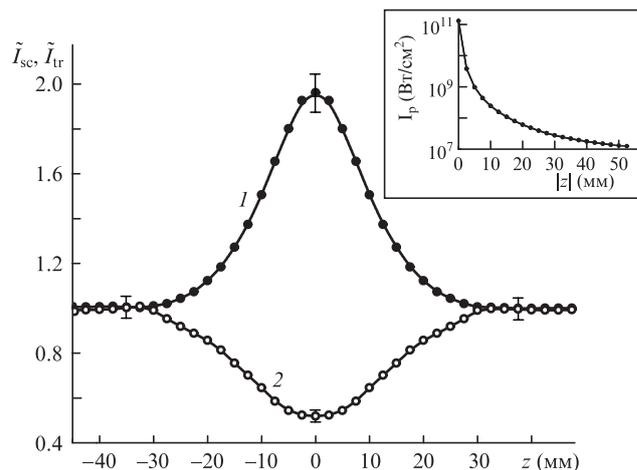


Рис.2. Зависимости нормированных интенсивностей рассеянного (1) и прошедшего через образец (2) излучений от интенсивности накачки, которая для каждого значения определялась с использованием зависимости $I_p(z)$, приведенной на вставке.

сеянного лазерных излучений по группе из пяти импульсов, после чего перед перемещением кюветы на новую позицию отработанная порция суспензии замещалась свежей. Это делалось для исключения влияния фотоиндуцированного изменения электронной структуры частиц (в частности, их фотообесцвечивания) на результаты измерений. Предварительные эксперименты по лазерной накачке исследуемых водных суспензий с различными временами экспозиции показали, что зависимости интенсивности прошедшего через образец излучения от I_p существенно различаются для коротких (длительность менее 0.4 с) и длинных (более 2 с) экспозиций. В частности, при коротких экспозициях наблюдается убывание оптического пропускания образцов и возрастание интенсивности рассеянного излучения с ростом I_p . Напротив, при длинных экспозициях происходит переход к режиму взаимодействия лазерного излучения со средой, характеризующемуся возрастанием оптического пропускания при увеличении интенсивности накачки. Образцы, зондируемые в подобном режиме при больших интенсивностях накачки, непосредственно после проведения эксперимента характеризуются значительно большими значениями оптического пропускания в линейном режиме (при малых интенсивностях накачки) по сравнению с исходными образцами до проведения эксперимента. Подобное фотообесцвечивание, на наш взгляд, может быть связано с явлением насыщения поглощения вследствие обеднения основного состояния зондируемой системы [9] при захвате фотоэлектронов ловушками – поверхностными дефектами кристаллической структуры наночастиц TiO₂. Релаксация оптического пропускания до исходного уровня после лазерного воздействия происходит в течение достаточно продолжительного времени (порядка нескольких десятков секунд) и в значительной степени может быть обусловлена диффузионными и конвективными процессами перемешивания частиц в кювете. В любом случае исследования кинетики процессов взаимодействия зондирующего излучения с исследуемыми системами при длительных воздействиях представляют самостоятельный интерес и выходят за рамки данной работы. В связи с этим были выбраны условия проведения эксперимента, в максимальной степени подавляющие как влияние отмеченного выше фотообесцвечивания, так и перемешивания

частиц в кювете (т. е. времена экспозиции, не превышающие 0.4 с и соответствующие сериям из пяти лазерных импульсов).

На рис.2 представлены нормированные усредненные значения интенсивностей прошедшего $\tilde{I}_{tr}(I_p)$ и рассеянного $\tilde{I}_{sc}(I_p)$ излучений (нормировка осуществлялась на значения интенсивности при положении кюветы вдали от перетяжки пучка). Таким образом, $\tilde{I}_{tr}(I_p) = I_{tr}(I_p)/I_{tr}(I_p \rightarrow 0)$ и, соответственно, $\tilde{I}_{sc}(I_p) = I_{sc}(I_p)/I_{sc}(I_p \rightarrow 0)$, где I_{sc} , I_{tr} – измеряемые в эксперименте значения интенсивностей рассеянного и прошедшего через кювету излучений, а условие $I_p \rightarrow 0$ соответствует малым значениям интенсивности накачки, не оказывающим влияния на оптические характеристики исследуемых систем (линейный режим взаимодействия, имеющий место при z -смещениях кюветы относительно перетяжки, превышающих 35 мм). Приведенные на графиках доверительные интервалы соответствуют уровню значимости 0.9.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Для интерпретации полученных данных применялся подход, отличный от традиционного анализа результатов z -сканирования, основанного на оценке восприимчивостей различных порядков [11]. Для накачиваемых частиц при заданной интенсивности накачки I_p рассматривалось эффективное значение диэлектрической функции $\tilde{\epsilon}(I_p) = \tilde{\epsilon}'(I_p) + i\tilde{\epsilon}''(I_p)$, нормированное на диэлектрическую проницаемость среды, содержащей частицы. Эффективная диэлектрическая проницаемость накачиваемых частиц равна диэлектрической проницаемости эквивалентных по объему и форме «пробных» частиц из некоторого материала в отсутствие лазерной накачки. Средние сечения рассеяния и поглощения зондируемых и «пробных» сферoidalных частиц равны друг другу и определяются (см. [12], гл.12, выражение (12.34)) как

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle &= \frac{k^4 v^2}{18\pi} |\tilde{\epsilon}(I_p) - 1|^2 \left\{ \frac{27}{[\tilde{\epsilon}'(I_p) + 2]^2 + \tilde{\epsilon}''^2(I_p)} \right\}, \\ \langle \sigma_{abs}(I_p) \rangle &= \frac{kw}{3} \left\{ \frac{27}{[\tilde{\epsilon}'(I_p) + 2]^2 + \tilde{\epsilon}''^2(I_p)} \right\} \tilde{\epsilon}''(I_p). \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь k – волновое число излучения в матричной среде; v – средний объем частицы. Выражения (1) характеризуют фундаментальные особенности взаимодействия электромагнитного излучения с частицами, малыми по сравнению с длиной волны. К числу подобных особенностей относится прямо пропорциональная зависимость сечения поглощения от объема частицы и обратно пропорциональная зависимость – от длины волны зондирующего излучения. В то же время сечение рассеяния пропорционально квадрату объема и обратно пропорционально четвертой степени длины волны (рэлеевское рассеяние). Отметим также, что вследствие подобных зависимостей сечений рассеяния и поглощения от объема частицы и длины волны, при ненулевом значении мнимой части диэлектрической проницаемости для частиц с диаметром, меньшим $k^{-1} \sqrt[3]{36\tilde{\epsilon}''/|\tilde{\epsilon}' - 1|^2}$, сечение поглощения будет превышать сечение рассеяния. Другой фундаментальной особенностью взаимодействия света со сферическими наночастицами, следующей из выражений (1), является

резонансное усиление рассеяния и поглощения при значении действительной части диэлектрической проницаемости, удовлетворяющей условию Фрелиха: $\tilde{\epsilon}' = -2$. Эффективность подобного резонансного усиления ограничивается значением мнимой части диэлектрической проницаемости и уменьшается с его увеличением.

Интенсивность излучения $I_{sc}(I_p)$, рассеянного неупорядоченным ансамблем частиц, пропорциональна $\langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle N I_p$, а интенсивность прошедшего излучения $I_{tr}(I_p)$ может быть представлена как

$$I_p \exp\{-\rho d[\langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle + \langle \sigma_{abs}(I_p) \rangle]\},$$

где N – число частиц в зондируемом рассеивающем объеме; ρ – концентрация частиц; d – толщина кюветы. Учтем, что при смещении кюветы вдоль оси зондирующего пучка изменяется площадь сечения пучка S в зоне детектирования рассеянного излучения, а размер зоны вдоль оси пучка остается неизменным. Число частиц в зоне детектирования пропорционально площади сечения пучка и концентрации частиц ($N \sim S\rho$), а интенсивность излучения накачки пропорциональна энергии лазерного импульса и обратно пропорциональна площади сечения пучка и длительности импульса, т. е. $I_{sc}(I_p) \sim \langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle \rho(E/\tau_{pls})$. Таким образом, при фиксированных концентрации частиц, энергии и длительности лазерного импульса нормированное значение интенсивности рассеянного излучения $\tilde{I}_{sc}(I_p) = I_{sc}(I_p)/I_{sc}(I_p^{lin})$ равно отношению $\langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle / \langle \sigma_{sc}(I_p^{lin}) \rangle$. Следовательно, интенсивность рассеянного излучения при малых значениях I_p (линейный режим) должна быть постоянной величиной, а ее изменения вблизи перетяжки контролируются только зависимостью сечения рассеяния частиц от интенсивности накачки. В соответствии с (1), при неизменном объеме частиц и волновом числе зондирующего излучения данная зависимость определяется только изменениями диэлектрической проницаемости частиц при изменении интенсивности накачки. В пользу данного вывода свидетельствует наблюдаемое поведение нормированной интенсивности рассеянного излучения $\tilde{I}_{sc}(I_p)$ – постоянное значение $\tilde{I}_{sc}(I_p) = 1$ при малых интенсивностях накачки (в областях $|z| \geq 35$ мм), а также существенное увеличение в области перетяжки (см. рис.2). Используя выражения (1), представим нормированное значение интенсивности рассеянного излучения как

$$\begin{aligned} \tilde{I}_{sc}(I_p) &= \frac{\langle \sigma_{sc}(I_p) \rangle}{\langle \sigma_{sc}(I_p^{lin}) \rangle} = \frac{[\tilde{\epsilon}'(I_p) - 1]^2 + \tilde{\epsilon}''^2(I_p)}{[\tilde{\epsilon}'(0) - 1]^2 + \tilde{\epsilon}''^2(0)} \\ &\times \frac{[\tilde{\epsilon}'(0) + 2]^2 + \tilde{\epsilon}''^2(0)}{[\tilde{\epsilon}'(I_p) + 2]^2 + \tilde{\epsilon}''^2(I_p)}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\tilde{\epsilon}'(0)$ и $\tilde{\epsilon}''(0)$ соответствуют малым $I_p = I_p^{lin}$ (линейный режим рассеяния и поглощения). Для дальнейшего анализа приняты $\tilde{\epsilon}'(0) = 9.67$ и $\tilde{\epsilon}''(0) = 2.19$, вычисленные для $\lambda = 355$ нм по величинам оптических постоянных n (показателя преломления) и k (показателя поглощения) [12] для объемного диоксида титана [13], и введен параметр

$$\Phi(I_p) = \tilde{I}_{sc}(I_p) \frac{[\tilde{\epsilon}'(0) - 1]^2 + \tilde{\epsilon}''^2(0)}{[\tilde{\epsilon}'(0) + 2]^2 + \tilde{\epsilon}''^2(0)}.$$

Значение $\Phi(I_p^{lin})$ в линейной области, где $\tilde{I}_{sc}(I_p) = 1$, примерно определено как 0.567.

Аналогичным образом рассмотрим отношение интенсивности прошедшего излучения к интенсивности накачки $I_{tr}(I_p)/I_p$. Измерение данного отношения в линейной области при малых значениях интенсивности накачки $I_p = I_p^{lin}$ дало величину, равную 0.223. Используя выражение $\ln[I_p/I_{tr}(I_p)] = d\rho[\langle\sigma_{sc}(I_p)\rangle + \langle\sigma_{abs}(I_p)\rangle]$, рассмотрим отношение

$$\frac{\ln[I_p/I_{tr}(I_p)]}{\ln[(I_p^{lin})/I_{tr}(I_p^{lin})]} = \frac{\langle\sigma_{sc}(I_p)\rangle + \langle\sigma_{abs}(I_p)\rangle}{\langle\sigma_{sc}(I_p^{lin})\rangle + \langle\sigma_{abs}(I_p^{lin})\rangle}.$$

Здесь I_p^{lin} используется для обозначения интенсивностей накачки, соответствующих «линейным» зонам z-сканирования ($|z| \geq 35$ мм). Преобразовав данное выражение с учетом того, что измеряемый в эксперименте коэффициент пропускания образца при заданной интенсивности накачки I_p может быть представлен в виде

$$\frac{I_{tr}(I_p)}{I_p} = \frac{\tilde{I}_{tr}(I_p)[I_{tr}(I_p^{lin})]}{I_p^{lin}},$$

получим

$$\frac{\ln\{(I_p^{lin})/[\tilde{I}_{tr}(I_p)I_{tr}(I_p^{lin})]\}}{\ln[(I_p^{lin})/I_{tr}(I_p^{lin})]} = \frac{\langle\sigma_{sc}(I_p)\rangle + 1 + \langle\sigma_{abs}(I_p)\rangle/\langle\sigma_{sc}(I_p)\rangle}{\langle\sigma_{sc}(I_p^{lin})\rangle + 1 + \langle\sigma_{abs}(I_p^{lin})\rangle/\langle\sigma_{sc}(I_p^{lin})\rangle}.$$

Как показано выше, отношение $\langle\sigma_{sc}(I_p)\rangle/\langle\sigma_{sc}(I_p^{lin})\rangle$ в нашем случае равно нормированной интенсивности рассеянного излучения $\tilde{I}_{sc}(I_p)$, а отношение $\langle\sigma_{abs}(I_p)\rangle/\langle\sigma_{sc}(I_p)\rangle$ с учетом выражения (1) можно представить в виде

$$\frac{\langle\sigma_{abs}(I_p)\rangle}{\langle\sigma_{sc}(I_p)\rangle} = \frac{6\pi}{k^3 v} \frac{\tilde{\epsilon}''(I_p)}{[\tilde{\epsilon}'^2(I_p) - 1]^2 + \tilde{\epsilon}''^2(I_p)}.$$

Исходя из значений среднего диаметра частиц TiO_2 и волнового числа зондирующего излучения в воде, параметр $6\pi/k^3 v$ для исследуемой среды примерно равен 38.38, а отношение $\langle\sigma_{abs}(I_p)\rangle/\langle\sigma_{sc}(I_p)\rangle$ с использованием приведенных выше значений $\tilde{\epsilon}'(0)$ и $\tilde{\epsilon}''(0)$ определяется как 1.051.

Таким образом, с учетом конкретных числовых значений параметров исследуемой системы и зондирующего излучения может быть получено следующее выражение, устанавливающее взаимосвязь между измеряемыми в эксперименте нормированными значениями интенсивностей прошедшего и рассеянного излучений (рис.2) и величинами $\tilde{\epsilon}'(I_p)$ и $\tilde{\epsilon}''(I_p)$:

$$\frac{\ln[4.484/\tilde{I}_{tr}(I_p)]}{1.501\tilde{I}_{sc}(I_p)} \approx \frac{1}{2.051} \left\{ 1 + 38.38 \frac{\tilde{\epsilon}''(I_p)}{[\tilde{\epsilon}'^2(I_p) - 1]^2 + \tilde{\epsilon}''^2(I_p)} \right\}.$$

Член $\ln[4.484/\tilde{I}_{tr}(I_p)]$ и коэффициент 1.501 соответствуют $\ln\{(I_p^{lin})/[\tilde{I}_{tr}(I_p)I_{tr}(I_p^{lin})]\}$ и $\ln[(I_p^{lin})/I_{tr}(I_p^{lin})]$ при измеренном в эксперименте значении $I_{tr}(I_p^{lin})/I_p^{lin} \approx 0.223$, а коэффициент 2.051 – это значение выражения $1 + \langle\sigma_{abs}(I_p^{lin})\rangle/\langle\sigma_{sc}(I_p^{lin})\rangle$. Для упрощения дальнейшего анализа введем параметр $\Gamma(I_p) = 2.051 \{ \ln[4.484\tilde{I}_{tr}(I_p)]/[1.501\tilde{I}_{sc}(I_p)] \} - 1$.

На рис.3 приведены зависимости $\Phi(I_p)$ и $\Gamma(I_p)$, полученные с использованием описанной процедуры модификации данных по рассеянию и затуханию; сглаживание зависимостей проведено с использованием интерполяции В-сплайнами. Доверительные интервалы соответствуют уровню значимости 0.9. Взаимосвязь между вычисляемыми на основе экспериментальных данных параметрами

$\Phi(I_p)$ и $\Gamma(I_p)$ и эффективными значениями $\tilde{\epsilon}'(I_p)$ и $\tilde{\epsilon}''(I_p)$ задается системой

$$\Phi(I_p) \approx \frac{[\tilde{\epsilon}'^2(I_p) - 1]^2 + \tilde{\epsilon}''^2(I_p)}{[\tilde{\epsilon}'^2(I_p) + 2]^2 + \tilde{\epsilon}''^2(I_p)}, \quad (3)$$

$$\Gamma(I_p) \approx 38.38 \frac{\tilde{\epsilon}''(I_p)}{[\tilde{\epsilon}'^2(I_p) - 1]^2 + \tilde{\epsilon}''^2(I_p)}.$$

Заметим, что для неотрицательных значений $\tilde{\epsilon}'(I_p)$ параметр $\Phi(I_p) < 1$; при $\tilde{\epsilon}'(I_p) = -0.5$ параметр $\Phi(I_p) = 1.0$ и становится больше единицы при дальнейшем убывании действительной части эффективной диэлектрической проницаемости.

Система (3) после приведения уравнений к канонической форме численно решалась относительно $\tilde{\epsilon}'(I_p)$ и $\tilde{\epsilon}''(I_p)$ с использованием метода Ньютона для выборочных величин $\Phi(I_p)$ и $\Gamma(I_p)$, отмеченных на рис.3 маркерами. В качестве начальных значений использованы величины $\tilde{\epsilon}'(0)$ и $\tilde{\epsilon}''(0)$. Полученные распределения восстановленных значений эффективной диэлектрической функции $\tilde{\epsilon}'' = f_{eff}(\tilde{\epsilon}')$ на плоскости $(\tilde{\epsilon}', \tilde{\epsilon}'')$ для используемого интервала интенсивностей накачки представлено на рис.4. Отметим, что функция $\tilde{\epsilon}'' = f_{eff}(\tilde{\epsilon}')$ в интервале интенсивностей излучения накачки $5 \times 10^6 - 1.08 \times 10^{11}$ Вт/см² с высокой степенью точности допускает представление участком эллиптической кривой, описываемой уравнением

$$\left[\frac{\tilde{\epsilon}'(I_p) + 4.0}{31.9} \right]^2 + \left[\frac{\tilde{\epsilon}''(I_p) - 30.5}{31.6} \right]^2 = 1. \quad (4)$$

В тоже время частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической функции системы с резонансным поглощением в простейшем случае описываются одноосцилляторной моделью Лоренца, удовлетворяющей соотношениям Крамерса–Кронига [12]:

$$\tilde{\epsilon}' = 1 + \frac{\zeta^2(1 - \eta^2)}{(1 - \eta^2)^2 + \mu^2\eta^2}, \quad (5)$$

$$\tilde{\epsilon}'' = \frac{\zeta\mu\eta}{(1 - \eta^2)^2 + \mu^2\eta^2},$$

где η , ζ , μ – нормированные на резонансную частоту ω_0 значения частоты электромагнитной волны ω , плазменной частоты ω_p и параметра затухания γ . Под резонансной частотой ω_0 понимается резонансная частота колебаний модельных гармонических осцилляторов, взаимо-

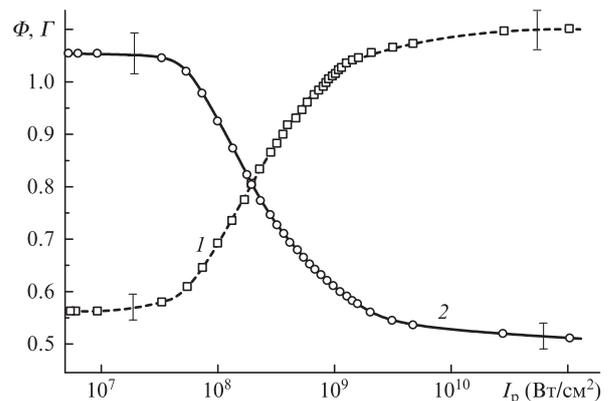


Рис.3. Зависимости $\Phi(I)$ и $\Gamma(I)$ от интенсивности накачки.

действующих с электромагнитной волной. Ансамбль подобных не взаимодействующих осцилляторов (атомов) имитирует исследуемую среду в рамках классической модели Лоренца, а число осцилляторов в единице объема определяет значение плазменной частоты среды. Для лоренцевских систем с не очень большим параметром затухания γ , удовлетворяющим условию $\gamma \ll \omega_0$, максимальные значения показателя поглощения k и мнимой части диэлектрической проницаемости $\tilde{\epsilon}''$ достигаются на частотах, близких к резонансной частоте [12]. Для объемного диоксида титана при малых интенсивностях зондирующего излучения анализ зависимостей $\tilde{\epsilon}'(\omega)$ и $\tilde{\epsilon}''(\omega)$, восстановленных из спектров показателя преломления и показателя поглощения [13], позволяет получить приближенные оценки параметров лоренцевской модели: $\omega_0 \approx 6.24 \times 10^{15}$ Гц, $\omega_p \approx 1.18 \times 10^{16}$ Гц, $\gamma \approx 1.32 \times 10^{15}$ Гц. При этом модель достаточно адекватно описывает поведение восстановленных из данных по оптическим константам частотных зависимостей $\tilde{\epsilon}'(\omega)$ и $\tilde{\epsilon}''(\omega)$ [8, 9].

Предполагая величины ζ и μ фиксированными и рассматривая взаимосвязь между $\tilde{\epsilon}'$ и $\tilde{\epsilon}''$ в интервале $0 \leq \eta \leq \infty$, можно показать, что при $\mu \leq 0.2$ модельные функции $\tilde{\epsilon}'' = f_{\text{mod}}(\tilde{\epsilon}')$ для лоренцевской системы с высокой точностью отображаются на плоскости $(\tilde{\epsilon}', \tilde{\epsilon}'')$ разомкнутыми эллиптическими линиями. Разомкнутость аппроксимирующих эллиптических линий обусловлена различием предельных значений $\tilde{\epsilon}''_{\eta \rightarrow \infty} \rightarrow 1$ и $\tilde{\epsilon}''_{\eta \rightarrow 0} \rightarrow 1 + \zeta^2$ при $\tilde{\epsilon}' = 0$. Длины их осей, определяемые как $\tilde{\epsilon}''_{\text{max}}$ и $\tilde{\epsilon}''_{\text{max}} - \tilde{\epsilon}''_{\text{min}}$, приблизительно равны друг другу (эксцентриситет близок к нулю) и равны ζ^2/μ , а положения центров приблизительно определяются координатами $(1, \zeta^2/2\mu)$.

Поведение зависимостей $\tilde{\epsilon}'' = f_{\text{eff}}(\tilde{\epsilon}')$ и $\tilde{\epsilon}' = f_{\text{mod}}(\tilde{\epsilon}'')$ позволяет сделать вывод о существовании их аффинного подобия, допускающего возможность взаимного преобразования $\eta(\omega), \zeta(\omega), \mu(\omega) \leftrightarrow \eta(I_p), \zeta(I_p), \mu(I_p)$, сводящегося к растяжению/сжатию и сдвигу отображающих линий. Любая пара значений $\tilde{\epsilon}', \tilde{\epsilon}''$ на графике $\tilde{\epsilon}'' = f_{\text{eff}}(\tilde{\epsilon}')$ на рис.4 может быть однозначно представлена определенной точкой параметрической зависимости $\tilde{\epsilon}'' = f_{\text{mod}}(\tilde{\epsilon}')$, полученной из системы (5) при соответствующем выборе параметров ζ^2/μ и η . Из соответствия системы (5) соотношениям Крамерса–Кронига следует, что полученная из экспериментальных данных функция $\tilde{\epsilon}'' = f_{\text{eff}}(\tilde{\epsilon}')$ также удовлетворяет этим соотношениям. Из рис.4 видно, что значение ζ^2/μ , при котором при заданной интенсивности накачки I_p имеет место решение системы

$$\tilde{\epsilon}'' = f_{\text{eff}}(\tilde{\epsilon}'),$$

$$\tilde{\epsilon}'' = f_{\text{mod}}(\tilde{\epsilon}'),$$

возрастает с ростом I_p . На вставке рис.4 представлена зависимость ζ^2/μ от I_p для исследуемых наночастиц, характеризующая существенными изменениями данного параметра в интервале значений интенсивности накачки от 4.4×10^7 до 2.2×10^9 Вт/см² и насыщением при дальнейшем возрастании I_p .

Отметим, что увеличение ζ^2/μ обусловлено изменением резонансной частоты системы ω_0 , плазменной частоты ω_p и, предположительно, параметра затухания γ . В частности, при $I_p \approx 8.8 \times 10^8$ Вт/см² $\tilde{\epsilon}' \approx 1$, что соответствует $\eta \approx 1$ ($\omega \approx \omega_0$) (пунктирная линия на рис.4). Учитывая, что максимальное значение коэффициента поглощения системы достигается на частоте, близкой к ре-

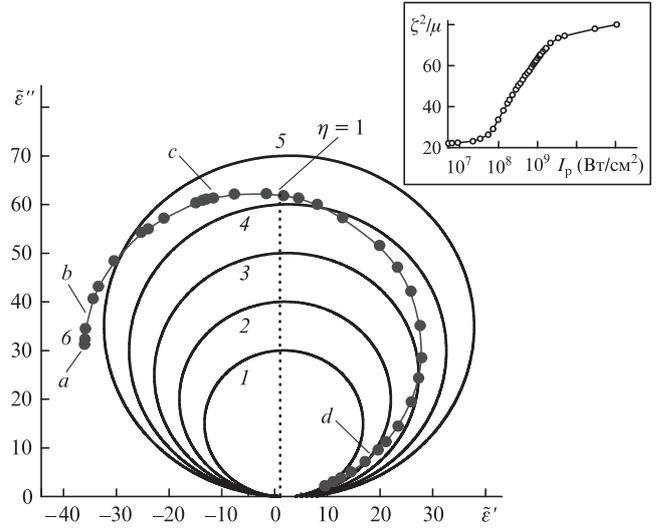


Рис.4. Функции $\tilde{\epsilon}'' = f_{\text{mod}}(\tilde{\epsilon}')$ (1–5) и $\tilde{\epsilon}'' = f_{\text{eff}}(\tilde{\epsilon}')$ (6) при $\zeta^2/\mu = 30$ (1), 40 (2), 50 (3), 60 (4), 70 (5). Пунктирная линия соответствует значению $\tilde{\epsilon}' = 1$. Маркеры a–d соответствуют $I_p = 1.08 \times 10^{11}$ (a), 1.0×10^{10} (b), 1.0×10^9 (c) и 1.0×10^8 Вт/см² (d). На вставке – зависимость параметра ζ^2/μ от интенсивности накачки.

зонансной частоте для соответствующей модельной лоренцевской среды, можно предположить, что при изменении I_p от 0 до 8.8×10^8 Вт/см² максимум поглощения частиц сдвигается в длинноволновую область приблизительно от 284 до 355 нм. Рост ζ^2/μ также обусловлен увеличением параметра ω_p^2/γ . Так, для режима накачки, соответствующего пунктирной линии на рис.4, отношение $(\omega_p^2/\gamma)_{\text{nl}}/(\omega_p^2/\gamma)_l$ оценивается примерно как 1.65 (индекс nl соответствует нелинейному режиму взаимодействия, индекс l – линейному режиму при малых I_p).

Действительная часть $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}$ накачиваемых частиц при $I_p \geq 9.2 \times 10^8$ Вт/см² принимает отрицательные значения. При $\tilde{\epsilon}' = -2$ (условие Фрелиха для сферических наночастиц) возможно резонансное возбуждение коллективных колебаний носителей заряда (ЛППР), однако значительная мнимая часть $\tilde{\epsilon}_{\text{eff}}$ подавляет данное возбуждение.

Следует отметить, что при больших интенсивностях накачки дополнительным фактором, способным оказать влияние на взаимодействие зондирующего излучения с наночастицами TiO₂, является образование паровых нанопузырьков вокруг нагреваемых лазерными импульсами частиц. Подобный эффект может оказывать существенное влияние на сечения рассеяния и поглощения частиц, проявляясь в регистрируемых в ходе эксперимента зависимостях \tilde{I}_{sc} и \tilde{I}_{tr} от интенсивности I_p . Был проведен анализ подобного влияния в нашем случае путем оценки значений сечения рассеяния для комплексов «сферическое TiO₂-ядро – паровая оболочка» в зависимости от толщины оболочки h . Значения действительной и мнимой частей диэлектрической функции оболочки были приняты следующими: $\tilde{\epsilon}' = 1.0$, $\tilde{\epsilon}'' = 0$. Измеряемые в эксперименте значения \tilde{I}_{sc} пропорциональны сечению рассеяния гипотетических комплексов при заданной интенсивности накачки; соответственно, эффект появления паровой оболочки должен непосредственно проявляться в зависимости $\tilde{I}_{\text{sc}}(I_p)$. Сечения рассеяния комплексов с различными значениями h оценивались с использованием онлайн-калькулятора оптических характеристик гибридных наночастиц [14], основанного на модели рассеяния света шаром в оболочке [12]. Результаты расчетов приведены

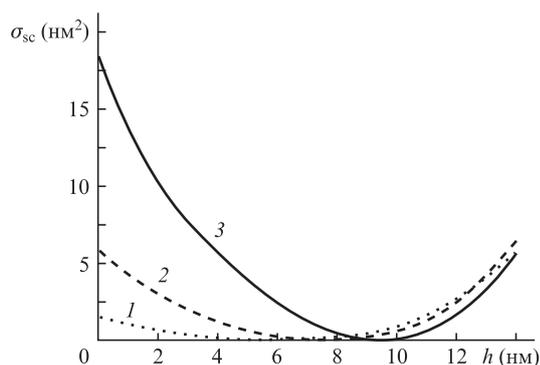


Рис.5. Зависимости сечения рассеяния для комплексов «сферическое TiO_2 -ядро – паровая оболочка» в воде от толщины паровой оболочки (результаты моделирования). Диаметры TiO_2 -ядра: 20 (1), 25 (2) и 30 нм (3). Длина волны излучения 355 нм.

на рис.5 для трех значений диаметра TiO_2 -ядра, близких к значению среднего диаметра наночастиц, используемых в эксперименте. Отметим существенно немонотонное поведение сечения рассеяния комплексов, выражающееся в быстром спаде сечения рассеяния практически до нулевых значений с ростом толщины оболочки от нуля до некоторого критического значения h_{cr} с последующим быстрым увеличением при $h > h_{\text{cr}}$. На качественном уровне эффект существования минимума сечения рассеяния при $h = h_{\text{cr}}$ может быть интерпретирован как проявление деструктивной интерференции при взаимодействии внутренних полей оболочки и ядра, возбуждаемых в комплексе полем падающей волны. Минимум сечения рассеяния комплексов достигается при определенном соотношении между диаметром ядра, толщиной оболочки и их показателями преломления, однако детальный анализ данного вопроса выходит за рамки данной работы. При этом сечение поглощения комплексов изменяется несущественно, слегка уменьшаясь при спаде сечения рассеяния и возрастая при $h > h_{\text{cr}}$. Сопоставляя результаты моделирования, приведенные на рис.5, с полученной в эксперименте зависимостью $\tilde{I}_{\text{sc}}(I_p)$ (см. рис.2), можно сделать вывод, что по крайней мере вплоть до максимальных значений интенсивности накачки, достигаемых в эксперименте, эффект образования нанопузырьков не оказывает существенного влияния на взаимодействие зондирующего излучения с наночастицами. Данный вывод следует из того, что возникновение паровой оболочки и ее увеличение до определенных пределов с ростом I_p , приводящее к существенному снижению эффективности рассеяния, должны проявляться в немонотонном поведении зависимости $\tilde{I}_{\text{sc}}(I_p)$ или по меньшей мере в существовании у нее особенностей типа плато либо точки перегиба при интенсивностях накачки, меньших максимального значения. В эксперименте же подобные особенности не наблюдались (см. рис.2). Это может быть обусловлено относительно низкой эффективностью конверсии поглощаемой оптической мощности в тепло для наночастиц TiO_2 по сравнению с другими типами наночастиц (например, металлическими или углеродными).

4. Заключение

Отметим, что столь хорошее соответствие зависящей от I_p эмпирической функции $\tilde{\epsilon}'' = f_{\text{eff}}(\tilde{\epsilon}')$ для наночастиц

TiO_2 простой аналитической форме, соответствующей модели Лоренца, представляется неожиданным. Однако ранее отмечалась применимость лоренцевской модели для адекватного описания особенностей спектров экстинкции, обусловленных резонансными возбуждениями колебаний носителей заряда в нанопластинах производных TiO_2 [8, 9]. Кроме того, накачка системы производилась вблизи края полосы фундаментального поглощения с относительно небольшими значениями интенсивности и времени воздействия, при которой эффекты, приводящие к существенным изменениям электронной структуры частиц (например, обеднение основного состояния), отсутствуют либо не оказывают значительного влияния на их оптические свойства. В рамках классических представлений о взаимодействии электромагнитных полей оптического диапазона с веществом установлены особенности поведения полученной из экспериментальных данных эффективной диэлектрической функции наночастиц TiO_2 (возрастание мнимой части при увеличении интенсивности накачки до определенного предела с последующим спадом при дальнейшем росте I_p ; уменьшение действительной части вплоть до существенно отрицательных значений). Подобное поведение качественно аналогично поведению частотных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической функции объемного диоксида титана [13] с ростом частоты при малом фиксированном значении интенсивности зондирующего излучения [8] и обусловлено ростом концентрации носителей заряда в зоне проводимости. Анализ полученных данных позволяет предположить существование сдвига максимума поглощения исследуемой системы в длинноволновую область при возрастании интенсивности накачки.

Полученные результаты, на наш взгляд, могут представлять интерес с точки зрения развития методов оптического управления диэлектрическими и оптическими свойствами дисперсных наноматериалов.

Данная работа поддержана грантом РФФИ № 16-19-10455 в части разработки и реализации методики проведения эксперимента и грантом Минобрнауки РФ № 3.7567.2017 в части теоретического анализа полученных данных.

1. Barnes W.L., Dereux A., Ebbesen T.W. *Nature*, **424**, 6950 (2003).
2. Locharoenrat K., Sano H., Mizutani G. *Sci. Tech. Adv. Mater.*, **109**, 1492 (2007).
3. Shu Z., Xiaodong P. *ACS Nano*, **9**, 378 (2015).
4. Naik G.V., Shalaev V.M., Boltasseva A. *Adv. Mat.*, **25**, 24 (2013).
5. Stockman M.I. *Opt. Express*, **19**, 22029 (2011).
6. Shalaev V.M. *Nat. Photonics*, **1**, 41 (2007).
7. Lawandy N.M., Balachandran R.M., Gomes A.S., Sauvain E. *Nature*, **368**, 6470 (1994).
8. Zimnyakov D.A., Gorokhovskiy A.V., Tret'yachenko E.V., Ushakova O.V., Isaeva E.A., Isaeva A.A. *Opt. Mat.*, **34**, 11 (2012).
9. Zimnyakov D.A., Ushakova O.V., Gorokhovskiy A.V., Tret'yachenko E.V., Isaeva E.A., Isaeva A.A., Pravdin A.B. *Appl. Opt.*, **51**, 3675 (2012).
10. Zimnyakov D.A., Zdrajevskiy R.A., Yuvchenko S.A., Ushakova O.V., Angelsky O.V., Yermolenko S.B. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **152**, 37 (2015).
11. Sheik-Bahae M., Said A.A., Wei T.-H., Hagan D.J., Van Stryland E.W. *IEEE J. Quantum Electron.*, **26**, 760 (1990).
12. Борен К., Хафмен Д. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (М.: Мир, 1986).
13. <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/nk/Oxides/Gif/tio2b.gif>.
14. <http://nanocomposix.com/pages/tools>.