

УДК 535.361.1

ДИФФУЗИЯ СВЕТА В СРЕДЕ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ НЕОДНОРОДНОСТЯМИ

А.В. Альфимов, Е.М. Арысланова, Д.Н. Вавулин, О.В. Андреева, Д.Д. Темнова, В.В. Лесничий, В.И. Альмяшев, С.А. Кириллова, С.А. Чивилихин, И.Ю. Попов, В.В. Гусаров

Предложен метод определения характерного размера наночастиц или других наноразмерных неоднородностей, основанный на сравнении экспериментальной и теоретической спектральной зависимости коэффициента ослабления света при его прохождении через неоднородную среду. Одним из возможных применений такого метода является анализ размеров наночастиц, получаемых в процессе гидротермального синтеза. В настоящей работе в качестве модельной среды выбрано пористое стекло с известным средним размером пор.

Ключевые слова: рассеяние света, диффузионное приближение, наночастицы, гидротермальный синтез, пористое стекло.

Введение

Описание распространения света в рассеивающих и поглощающих средах привлекает внимание многих исследователей [1–6]. Это связано как с широкой распространенностью такого рода систем, так и с их практической важностью.

Рассеяние света широко используется для определения размеров, морфологии и концентрации взвесей наночастиц в жидкости. Определение размеров и морфологии частиц позволяет, например, создавать современные биомолекулярные сенсоры, устройства контроля окружающей среды и т.д. В настоящей работе предложен метод оценки характерных размеров неоднородностей наноструктурированных сред, апробированный на примере нанопористого стекла.

Диффузия света в рассеивающей и поглощающей среде

Рассмотрим распространение света в случайно-неоднородной поглощающей и рассеивающей среде в предположении, что длина волны света много больше характерного размера неоднородностей [4]. Уравнение переноса излучения в этом случае имеет вид

$$\Omega \nabla I = -(\gamma_a + \gamma_s)I + \frac{\gamma_a}{4\pi} \int I d\omega, \quad (1)$$

где I – интенсивность излучения; Ω – единичный вектор в направлении луча; γ_a и γ_s – коэффициенты поглощения и рассеяния среды (которые считаются постоянными); $d\omega$ – элемент телесного угла. Величина $(\gamma_a + \gamma_s)^{-1}$ представляет собой характерный пространственный масштаб изменения интенсивности излучения. Будем считать, что эта величина мала по сравнению с характерными размерами рассматриваемой системы. Получим в этом предположении уравнение диффузии излучения. Введем суммарную интенсивность излучения, падающего на данный элемент среды,

$$Q = \int I d\omega, \quad (2)$$

и применим к (1) преобразование Фурье. Тогда имеем:

$$ik\Omega I_k = -(\gamma_a + \gamma_s)I_k + \frac{\gamma_a}{4\pi} Q_k,$$

где $I_k = \int I e^{-ikx} d^3x$. Отсюда

$$I_k = \frac{\gamma_a}{4\pi} \frac{Q_k}{\gamma_a + \gamma_s + ik\Omega}. \quad (3)$$

Интегрируя (3) по телесному углу и используя (2), получаем

$$Q_{\mathbf{k}} = \frac{\gamma_a}{4\pi} Q_{\mathbf{k}} \int \frac{d\omega}{\gamma_a + \gamma_s + i\mathbf{k}\Omega},$$

или

$$\left[1 - \frac{\gamma_s}{k} \operatorname{arctg} \left(\frac{k}{\gamma_a + \gamma_s} \right) \right] Q_{\mathbf{k}} = 0, \quad (4)$$

где $k = |\mathbf{k}|$. Выражение (4) представляет собой Фурье-представление псевдодифференциального уравнения [7] для величины Q . В коротковолновом приближении $\frac{k}{\gamma_a + \gamma_s} \ll 1$ это уравнение приобретает вид

$$\left[1 + \frac{k^2 \gamma_s}{3\gamma_a (\gamma_a + \gamma_s)^2} \right] Q_{\mathbf{k}} = 0. \quad (5)$$

Ограничимся рассмотрением сред, в которых коэффициент рассеяния γ_s существенно превышает коэффициент поглощения γ_a . Тогда, переводя (5) в координатное представление, получаем уравнение диффузии излучения [4]

$$[\Delta - 3\gamma_a \gamma_s] Q = 0. \quad (6)$$

В тех же предположениях может быть получено граничное условие к уравнению (6)

$$Q - \frac{1}{2\gamma_s} \frac{\partial Q}{\partial n} = 2Q_e, \quad (7)$$

где $\frac{\partial}{\partial n}$ – производная вдоль внешней нормали к границе области; Q_e – суммарная интенсивность излучения, падающая снаружи на границу области.

Нанопористые стекла

В качестве модельного объекта для экспериментальных исследований был взят образец пористого стекла НПС-17 в виде полированного диска диаметром 15 мм и толщиной 1 мм со средним размером пор 17 нм и относительным объемом пор 58%.

Перед проведением измерений поры были заполнены водой. Для этого образец был погружен на сутки в дистиллированную воду. Измерения проводились на стандартном спектрофотометре Evolution-300. Результаты измерения зависимости коэффициента пропускания образца от длины волны падающего света приведены на рисунке.

Нанопористые матрицы на основе силикатного стекла представляют собой совершенно особый, в своем роде уникальный, инструмент исследования физико-химических процессов в ограниченном объеме, соизмеримом с масштабом протекания процессов и размерами изучаемых объектов: ограниченность пространства и эффективный контакт со стенками пор обуславливают существенные особенности состояния вещества-наполнителя по сравнению со случаем его нахождения в свободном объеме.

Применение нанопористых стекол в настоящее время, главным образом, связано с прозрачностью таких стекол в видимой области спектра и возможностью получения образцов оптического качества [8, 9]. Оптическая плотность образцов в ближней УФ области спектра обусловлена рассеянием на структуре и поглощением материала. При рассмотрении оптических свойств пористых стекол в видимой области спектра и ближнем ИК-диапазоне поглощением в образцах можно пренебречь ввиду малости этой величины, а эффективные оптические постоянные образцов определяются только ослаблением излучения за счет рассеяния на пористой структуре и ее неоднородностях.

Уменьшение интенсивности света при его прохождении через нанопористое стекло и определение среднего размера неоднородностей

Рассмотрим плоскопараллельную пластину нанопористого стекла толщины h . Согласно (6)–(7), уравнение диффузии излучения и граничные условия к нему имеют вид

$$\frac{d^2 Q}{dx^2} - 3\gamma_a \gamma_s Q = 0; \quad (8)$$

$$\left[Q - \frac{1}{2\gamma_s} \frac{dQ}{dx} \right]_{x=0} = 2Q_e, \quad \left[Q + \frac{1}{2\gamma_s} \frac{dQ}{dx} \right]_{x=h}. \quad (9)$$

Интегрируя (8) с использованием (9), получаем

$$Q = A\text{ch}(\alpha x) + B\text{sh}(\alpha x), \quad (10)$$

где

$$A = \frac{\text{sh}(\alpha) + \beta\text{ch}(\alpha)}{(1 + \beta^2)\text{sh}(\alpha) + 2\beta\text{ch}(\alpha)} 2Q_e, \quad B = \frac{\text{ch}(\alpha) + \beta\text{sh}(\alpha)}{(1 + \beta^2)\text{sh}(\alpha) + 2\beta\text{ch}(\alpha)} 2Q_e, \quad \alpha = h\sqrt{3\gamma_a\gamma_s}, \quad \beta = 0,5\alpha/\gamma_s.$$

Зная величину Q , можно определить интенсивность излучения, распространяющегося под углом ϑ ,

$$I = \frac{1}{4\pi} \left(Q - \frac{\cos(\vartheta) dQ}{\gamma_s dx} \right) \quad (11)$$

и суммарную интенсивность излучения, распространяющегося в положительном направлении вдоль оси x ,

$$Q_+ = 2\pi \int_0^{\pi/2} I \sin(\vartheta) d\vartheta.$$

Используя (10)–(11), рассчитаем коэффициент пропускания $T = \frac{Q_+(h)}{Q_+(0)}$ пластины нанопористого стекла:

$$T = \frac{1}{\text{sh}(h\sqrt{3\gamma_a\gamma_s}) + \sqrt{\frac{\gamma_s}{3\gamma_a}} \text{ch}(h\sqrt{3\gamma_a\gamma_s})}. \quad (12)$$

Поскольку характерный размер D неоднородности рассматриваемой среды мал по сравнению с длиной волны падающего света, предполагаем, что рассеяние имеет релеевский характер, а коэффициент рассеяния обратно пропорционален четвертой степени длины волны падающего света, $\gamma_s = \frac{A}{\lambda^4}$. Коэффициент A и спектральная зависимость коэффициента поглощения γ_a подобраны так, чтобы обеспечить наилучшее согласование между теоретической и экспериментальной зависимостями коэффициента пропускания от длины волны света (рисунок). Полученное при этом значение коэффициента A позволяет приблизительно оценить характерный размер неоднородности среды $D \sim A^{1/3}$. Расчетное значение $D = 13,5$ нм близко к среднему размеру пор (17 нм) нанопористого стекла.

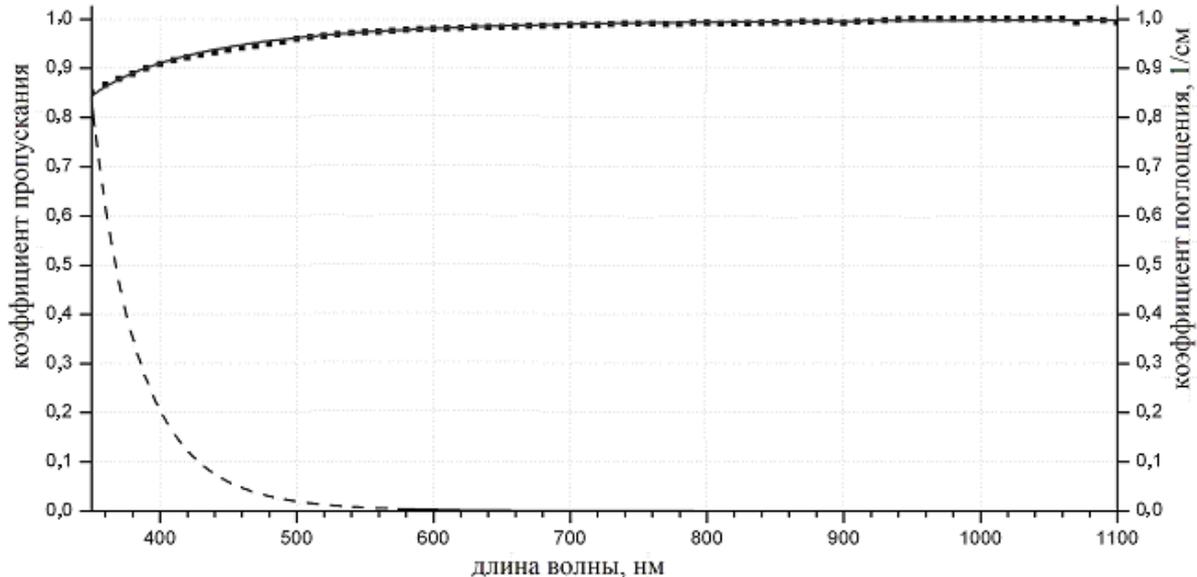


Рисунок. Экспериментальная и расчетная зависимости коэффициента пропускания, а также коэффициента поглощения нанопористого стекла от длины волны света: ■■■ коэффициент пропускания (эксперимент); — коэффициент пропускания (теория); --- коэффициент поглощения

Заключение

В работе предложен простой метод оценки среднего размера малых неоднородностей поглощающих и рассеивающих сред. Метод основан на сравнении экспериментальной и теоретической зависимостей коэффициента пропускания среды от длины волны. Метод опробован на образце нанопористого стекла и дал удовлетворительные результаты.

Литература

1. Ван де Хюлст. Рассеяние света малыми частицами. – М.: Издательство иностранной литературы, 1961.
2. Чандрасекар С. Перенос лучистой энергии. – М.: Издательство иностранной литературы, 1953.
3. Шифрин К.С. Рассеяние света в мутной среде. – М. –Л: ГИТТЛ, 1951.
4. Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. – М.: Мир, 1981. – Т. 1.
5. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. – М.: Наука, 1966.
6. Schartl W. Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions. – Springer Laboratory, 2007. – 191 p.
7. Маслов В.П. Операторные методы. – М.: Наука, 1973.
8. Андреева О.В., Обыкновенная Е.И. Нанопористые матрицы – основа композитов различного назначения для оптических экспериментов // Труды Научно-исследовательского центра фотоники и оптоинформатики: сборник статей / Под редакцией И.П. Гурова и С.А. Козлова. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. – С. 303–322.
9. Андреева О.В., Обыкновенная И.Е. Нанопористые матрицы НПС-7 и НПС-17 – возможность использования в оптическом эксперименте. Наносистемы: физика, химия, математика. – 2010. – Т. 1. – № 1. – С. 37–53.

- Альфимов Антон Владимирович* – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студент, Alfimov.anton@gmail.com
- Арысланова Елизавета Михайловна* – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студент, Elizabeth.aryslanova@gmail.com
- Вавулин Дмитрий Николаевич* – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студент, dima-vavulin@mail.ru
- Андреева Ольга Владимировна* – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, olga_andreeva@mail.ru
- Темнова Дарья Дмитриевна* – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студент, daren-ok@bk.ru
- Лесничий Василий Валерьевич* – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студент, kpnk@yandex.ru
- Альмяшев Вячеслав Исаакович* – Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ассистент, vac@mail.ru
- Кириллова Светлана Анатольевна* – Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ассистент, refractory-sveta@mail.ru
- Чивилихин Сергей Анатольевич* – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, доцент, sergey.chivilikhin@gmail.com
- Попов Игорь Юрьевич* – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой, popov@mail.ifmo.ru
- Гусаров Виктор Владимирович* – Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, зав. кафедрой, victor.v.gusarov@gmail.com