

УДК 535.361.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ НАНОРАЗМЕРНЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ В РАССЕИВАЮЩИХ И ПОГЛОЩАЮЩИХ СРЕДАХ

Д. Н. Вавулин, А. В. Альфимов, О. В. Андреева, Е. М. Арысланова,
А. В. Пантелеев, С. А. Чивилихин

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

dima-vavulin@mail.ru, alfimov.anton@gmail.com, olga_andreeva@mail.ru,
elizabeth.aryslanova@gmail.com, pantandrej@yandex.ru, sergey.chivilikhin@gmail.com

PACS 45.25.Dd

В работе предложен оригинальный метод определения размеров наноразмерных неоднородностей в рассеивающей и поглощающей среде путём сравнения теоретической и экспериментальной зависимостей коэффициента пропускания среды от длины волны света. Метод был опробован на образце нанопористого стекла и дал удовлетворительные результаты. Также были проведены численные оценки явления с помощью программного пакета CST Microwave Studio.

Ключевые слова: Рэлеевское рассеяние, наноразмерные неоднородности, нанопористые стёкла, диффузия излучения.

1. Введение

Определение характерного размера неоднородностей среды является важной научно-технической задачей, которая привлекает внимание многих исследователей [1, 3, 4, 11]. Известные на данный момент способы решения этой задачи зачастую являются непригодными ввиду своей сложности или высокой стоимости (например, малоугловое рассеяние рентгеновских лучей). Нами был предложен простой и дешёвый метод определения размеров наноразмерных неоднородностей в рассеивающих и поглощающих средах. Метод был опробован на примере пластины из поглощающего нанопористого стекла, в котором неоднородности (поры со средним диаметром 17 нм, заполненные водой) служили рассеивателями.

Для реализации данного метода была получена теоретическая зависимость коэффициента пропускания от коэффициентов рассеяния и поглощения и экспериментальная зависимость коэффициента пропускания от длины волны света.

Основная идея метода заключается в следующем: при больших длинах волн поглощение среды становится пренебрежимо малым и ослабление света происходит за счёт рассеяния на неоднородностях среды. Таким образом, возможно определить экспериментально коэффициент рассеяния, исследуя пропускание пластины в диапазоне больших длин волн.

Так как характерный размер неоднородностей среды много меньше длины световой волны, рассеяние имеет рэлеевский характер. Следовательно, коэффициент рассеяния

обратно пропорционален четвёртой степени длины волны. Далее, коэффициент пропорциональности в выражении для коэффициента рассеяния и спектральная зависимость коэффициента поглощения подбираются таким образом, чтобы обеспечить наилучшее согласование между теоретической и экспериментальной зависимостями коэффициента пропускания от длины волны. Так как рассеяние имеет рэлеевский характер, полученный коэффициент пропорциональности зависит от шестой степени диаметра пор. Из полученных результатов определяется средний размер пор.

2. Вывод теоретической зависимости коэффициента пропускания от параметров системы

2.1. Вывод уравнения диффузии излучения

Для получения интересующей нас зависимости коэффициента пропускания от коэффициентов рассеяния и поглощения, необходимо описать процесс распространения света в рассеивающей и поглощающей среде. Выведем сначала для этого уравнение диффузии излучения.

В предположении, что размер рассеивающих частиц много меньше длины волны света [4], уравнение переноса излучения имеет вид:

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

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. Введем суммарную интенсивность излучения, падающего на данный элемент среды:

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

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

$$i\mathbf{k}\Omega I_{\mathbf{k}} = -(\gamma_a + \gamma_s) I_{\mathbf{k}} + \frac{\gamma_s}{4\pi} Q_{\mathbf{k}},$$

где $I_{\mathbf{k}} = \int I e^{-i\mathbf{k}\mathbf{x}} d^3x$. Откуда

$$I_{\mathbf{k}} = \frac{\gamma_s}{4\pi} \frac{Q_{\mathbf{k}}}{\gamma_a + \gamma_s + i\mathbf{k}\Omega}. \quad (3)$$

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

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

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 длинноволновом 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, т.е. производя обратное преобразование Фурье, получаем искомое 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.

2.2. Вывод коэффициента пропускания нанопористого стекла

Теперь получим коэффициент пропускания среды для случая плоскопараллельной пластины нанопористого стекла толщины h . Тогда мы можем рассматривать изменение интенсивности света только в одном пространственном направлении (вдоль оси x).

Согласно (6), (7), уравнение диффузии излучения и граничные условия к нему имеют вид:

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

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

Интегрируя (8) с использованием (9), получаем:

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

где

$$A = \frac{\operatorname{sh}(\alpha) + \beta \operatorname{ch}(\alpha)}{(1 + \beta^2) \operatorname{sh}(\alpha) + 2\beta \operatorname{ch}(\alpha)} 2Q_e, \quad B = \frac{\operatorname{ch}(\alpha) + \beta \operatorname{sh}(\alpha)}{(1 + \beta^2) \operatorname{sh}(\alpha) + 2\beta \operatorname{ch}(\alpha)} 2Q_e,$$

$$\alpha = h\sqrt{3\gamma_a \gamma_s}, \quad \beta = 0,5\alpha/\gamma_s.$$

Зная величину Q , мы можем определить интенсивность излучения, распространяющегося под углом ϑ :

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

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

$$Q_+ = 2\pi \int_0^{\pi/2} I \sin(\vartheta) d\vartheta. \quad (12)$$

Используя (10), (11), (12), рассчитаем искомый коэффициент пропускания $T = \frac{Q_+(h)}{Q_+(0)}$ пластины нанопористого стекла:

$$T = \frac{1}{\operatorname{ch}(h\sqrt{3\gamma_a\gamma_s}) + \sqrt{\frac{\gamma_s}{3\gamma_a}} \operatorname{sh}(h\sqrt{3\gamma_a\gamma_s})}. \quad (13)$$

Из полученного соотношения в совокупности с экспериментальными результатами предложенный нами метод позволяет определить характерный размер пор.

3. Проведение эксперимента

Нанопористые матрицы на основе силикатного стекла представляют собой 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 и свойств заполняющего вещества 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. Это свойство нанопористых стёкол и легло в основу данного метода.

Для экспериментального измерения зависимости коэффициента пропускания образца рассеивающей и поглощающей среды, в качестве модельного объекта был взят полированный диск нанопористого стекла НПС-17 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. Далее измерялся коэффициент пропускания образца на различных длинах волн в диапазоне 350–1100 нм. Результаты измерений приведены на Рис. 1.

4. Результаты и обсуждение

Полученные экспериментальные и расчётные зависимости коэффициентов пропускания и поглощения приведены на Рис. 1.

Коэффициент рассеяния обратно пропорционален четвертой степени длины волны падающего света, $\gamma_s = \frac{C}{\lambda^4}$. Коэффициент C и спектральная зависимость коэффициента поглощения γ_a подобраны так, чтобы обеспечить наилучшее согласование между теоретической и экспериментальной зависимостями коэффициента пропускания от длины волны света. Полученное при этом значение коэффициента C позволяет приблизительно оценить характерный размер неоднородности среды $D \sim C^{1/6}$.

Расчетное значение среднего диаметра пор $D = 13,5$ нм близко к среднему размеру пор (17 нм) нанопористого стекла. Это говорит о том, что предложенный метод обладает сравнительно высокой точностью при своей простоте и наглядности.

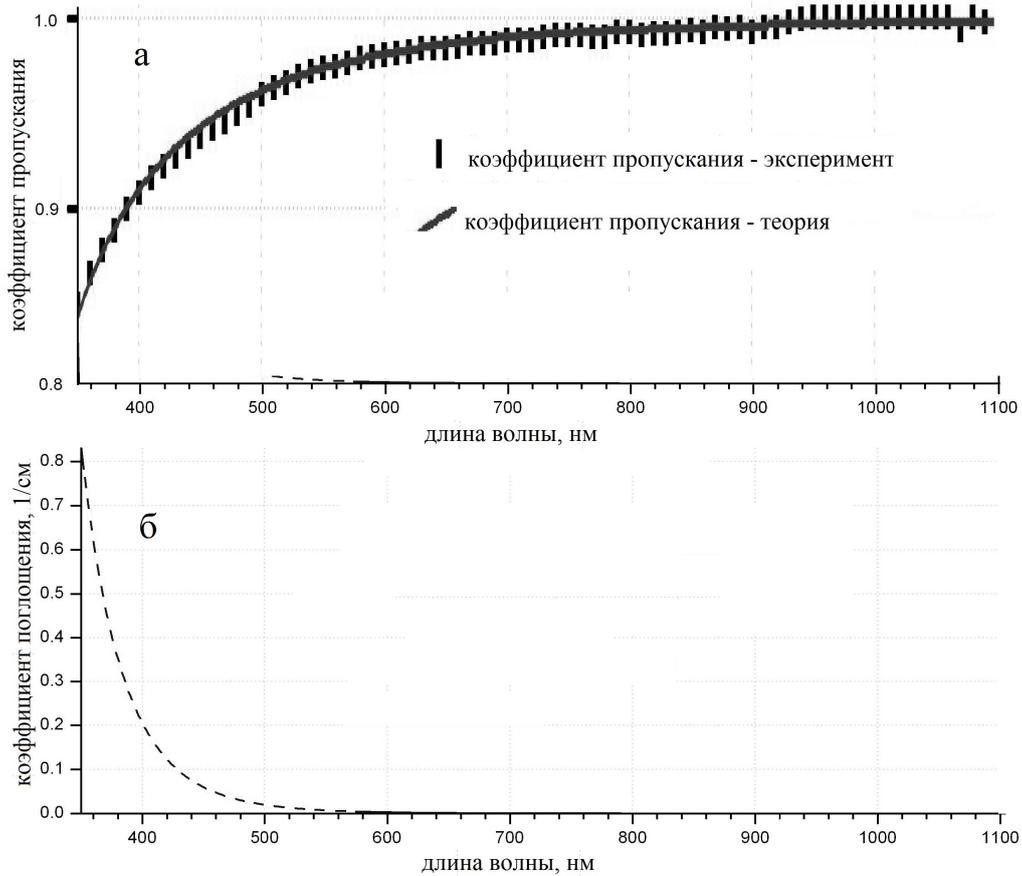


РИС. 1. Экспериментальная и расчетная зависимости коэффициента пропускания (а), а также коэффициента поглощения нанопористого стекла (б), от длины волны света

5. Вывод коэффициента пропускания нанопористого стекла (второй порядок точности)

Во втором порядке точности уравнение диффузии излучения будет иметь, соответственно, вид:

$$\left[\Delta^2 + \frac{5}{3}\gamma_s\Delta - 5\gamma_a\gamma_s^3 \right] Q = 0. \quad (14)$$

Граничные условия к нему:

$$Q + \frac{1}{2\gamma_s} \frac{\partial Q}{\partial n} + \frac{1}{3\gamma_s^2} \frac{\partial^2 Q}{\partial n^2} = 2Q_e, \quad (15)$$

$$\frac{\pi}{4}Q + \frac{1}{3\gamma_s} \frac{\partial Q}{\partial n} + \frac{\pi}{16\gamma_s^2} \frac{\partial^2 Q}{\partial n^2} = 2U_e, \quad (16)$$

где суммарная интенсивность и некоторая мера расходимости пучка равны соответственно:

$$Q_e = 2\pi \int_0^{\pi/2} I \sin(\vartheta) d\vartheta, \quad (17)$$

$$U_e = 2\pi \int_0^{\pi/2} I \sin^2(\vartheta) d\vartheta. \quad (18)$$

Выражение для коэффициента пропускания $T = \frac{Q_+(h)}{Q_+(0)}$ в данном случае в неявном виде выглядит следующим образом:

$$T = \frac{Q(h)}{Q_e} = \frac{(\alpha_1 s_1 + s_2) c_3}{Q_e}, \quad (19)$$

где:

$$\begin{aligned} s_1 &= \text{sh}(\lambda_1 h), & s_2 &= \text{sh}(\lambda_2 h), & t_1 &= \text{ch}(\lambda_1 h), & t_2 &= \text{ch}(\lambda_2 h), \\ \lambda_{1,2}^2 &= \frac{1}{2} \left(-a \pm \sqrt{a^2 + 4b} \right), & a &= \frac{5}{3} \gamma_s, & b &= 5\gamma_a \gamma_s^3, & c &= \frac{1}{2\gamma_s}, & d &= \frac{1}{3\gamma_s^2}, \\ & & & & & & & & & l &= \frac{\pi}{16\gamma_s^2}, & m &= \frac{\pi}{4}, & n &= \frac{1}{3\gamma_s}, \end{aligned} \quad (20)$$

$$\alpha_1 = \frac{A_1}{A_3}, \quad \alpha_2 = \frac{A_2}{A_4}, \quad \alpha_3 = \frac{A_3}{A_4}, \quad (21)$$

и имеют место соотношения:

$$\begin{cases} \left(s_1 \left(1 - \frac{3}{2}m \right) + s_1 \lambda_1^2 \left(d - \frac{3l}{2} \right) \right) c_2 + \left(s_2 \left(1 - \frac{3}{2}m \right) + s_2 \lambda_2^2 \left(d - \frac{3l}{2} \right) \right) c_4 = 2Q_e - 3U_e, \\ \left(s_1 \left(1 - \frac{3}{2}m \right) + s_1 \lambda_1^2 \left(-d - \frac{3l}{2} \right) \right) c_1 + \left(s_2 \left(1 - \frac{3}{2}m \right) + s_2 \lambda_2^2 \left(-d - \frac{3l}{2} \right) \right) c_3 = 0, \\ -n\lambda_1 c_2 + k_1 k_2 c_3 - n\lambda_2 c_4 = 0, \\ -n\lambda_1 \alpha_1 c_3 + k_3 \alpha_2 \frac{c_3}{\alpha_3} - n\lambda_2 c_3 + k_1 \frac{c_3}{\alpha_3} = 2U_e, \end{cases} \quad (22)$$

где:

$$\begin{aligned} k_1 &= ms_2 + n\lambda_2 t_2 + l\lambda_2^2 s_2, \\ k_2 &= -\frac{ms_1 + n\lambda_1 t_1 + l\lambda_1^2 s_1}{s_1 \left(1 - \frac{3}{2}m \right) + s_1 \lambda_1^2 \left(-d - \frac{3l}{2} \right)}, \\ k_3 &= ms_1 + n\lambda_1 t_1 + l\lambda_1^2 s_1. \end{aligned}$$

6. Численное моделирование процесса

Численное моделирование с использованием программного пакета CST Microwave Studio качественно подтвердили эти результаты в приближении экспоненциальной зависимости коэффициента поглощения среды от длины волны. В этом пакете моделировался

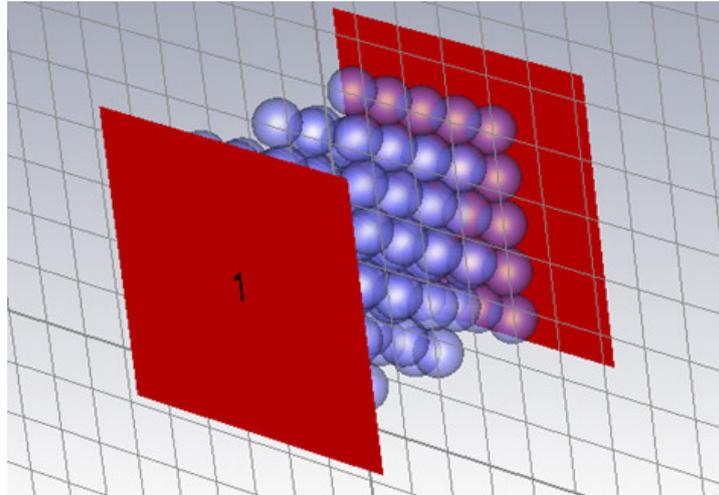


Рис. 2. Небольшой элемент среды (стекла), заполненный порами с водой на 58% в объёмном отношении

небольшой элемент среды (стекла), заполненный порами с водой на 58% в объёмном отношении. На этот элемент падала электромагнитная волна (порт 1 на Рис. 2). Часть электромагнитной волны, которая прошла через этот элемент, регистрировалась с другой стороны элемента. Далее, полученные результаты обрабатывались и сравнивались с теоретическими и экспериментальными зависимостями.

На Рис. 3 изображена численная зависимость коэффициента пропускания от длины волны, с исключёнными длинами волн 432 нм ($T=0,80$), 1017 нм ($T=0,86$) и 1064 нм ($T=0,67$), так как на этих длинах волн наблюдаются провалы в спектре пропускания, связанные с выполнением условий Брэгга для определённых длин волн в данном фотонном

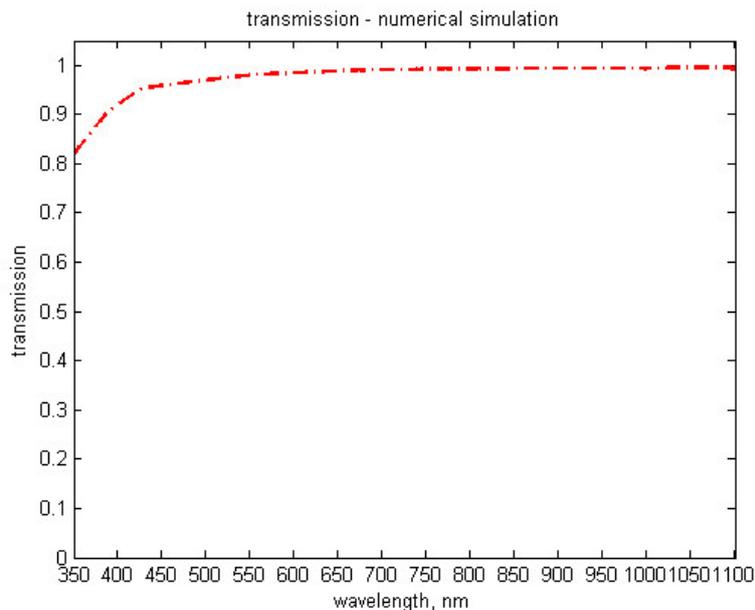


Рис. 3. Качественное подтверждение результатов в приближении экспоненциальной зависимости коэффициента поглощения среды от длины волны

кристалле. Эти провалы наблюдались при численном моделировании в связи с упорядоченностью структуры пор, чего в реальном эксперименте наблюдаться не может, а потому не представляет интереса для нашего случая.

7. Заключение

Предложен метод определения среднего размера характерных неоднородностей среды. Метод был опробован на образце нанопористого стекла и дал удовлетворительные результаты. Было проведено численное моделирование процесса, которое также оказалось в хорошем согласии с опытом. Таким образом, метод обладает сравнительно хорошей точностью, при низкой стоимости и трудоёмкости.

Работа поддержана ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (контракты НК-526Р, 14.740.11.0879, 16.740.11.0030) и грантом 11-08-00267 РФФИ.

Литература

- [1] Ван де Хюлст. Рассеяние света малыми частицами — М: ИЛ, 1961.
- [2] Чандрасекар С. Перенос лучистой энергии — М: ИЛ, 1953
- [3] Шифрин К.С. Рассеяние света в мутной среде — М-Л: Гос. Изд. Техн.-теор. лит., 1951.
- [4] Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. Т.1 — М: Мир, 1981.
- [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. V. XIV, 2007.
- [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 Оптиинформатики СПбГУ ИТМО: сборник статей под редакцией И.П. Гурова и С.А. Козлова. — 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.
- [10] J M Pitarke, V M Silkin, E V Chulkov, P M Echenique. Theory of surface plasmons and surface-plasmon polaritons // Institute of physics publishing reports on progress in physics. — 2007. — V. 70. — P. 1–87.
- [11] Альфимов А.В., Арысланова Е.М., Вавулин Д.Н., Андреева О.В., Темнова Д.Д., Лесничий В.В., Альмяшев В.И., Кириллова С.А., Чивилихин С.А., Попов И.Ю., Гусаров В.В. Диффузия света в среде с наноразмерными неоднородностями // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики. — 2011. — Т. 72. — С. 105–109.
- [12] Rubem M. F. Vargas, Cynthia F. Segatto and Marco Tullio Vilhena. On the Analytical Solution of the SN Radiative Transport Equation in a Slab for a Space-dependent Albedo Coefficient // Eurotherm Conference No. 95: Computational Thermal Radiation in Participating Media IV IOP Publishing. Journal of Physics: Conference Series. — 2012. — V. 369. — P. 012018.
- [13] Michael F. Modest and Shenghui Lei. The Simplified Spherical Harmonics Method For Radiative Heat Transfer // Eurotherm Conference No. 95: Computational Thermal Radiation in Participating Media IV IOP Publishing. Journal of Physics: Conference Series. — 2012. — V. 369. — P. 012019.