

И. С. Доронин, К. Н. ОКИШЕВ, Ю. М. КАРПЕЦ, Н. М. КИРЕЕВА

ФУНКЦИЯ АВТОКОРРЕЛЯЦИИ РАССЕЯННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ ПО СХЕМЕ НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ

Предложено при определении размеров наночастиц с помощью фотокорреляционного анализа использовать схему с нарушенным полным внутренним отражением для снижения влияния конвективных течений. Найдена функция автокорреляции интенсивности рассеянного излучения, показано, что метод фотокорреляционного анализа позволяет значительно сократить время измерения размера частиц и повысить точность измерений.

Ключевые слова: автокорреляционная функция, фотонно-корреляционная спектроскопия, наночастицы, динамическое рассеяние света, нарушенное полное внутреннее отражение.

Свойства наночастиц существенно зависят от их размера [1—9]. Для измерения размеров наночастиц используются методы электронной просвечивающей микроскопии, атомно-силовой микроскопии и т.д. [10—12]. Метод фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС) характеризуется высокой точностью и скоростью измерений, а также отсутствием необходимости подготовки проб при исследовании жидкофазных сред, содержащих наночастицы [13, 14].

Метод ФКС основан на анализе излучения, рассеянного броуновскими частицами. Для исследования дисперсных систем используется теоретическая зависимость функции автокорреляции рассеянного излучения $G(\tau)$ от коэффициента диффузии D броуновских частиц [15]:

$$G(\tau) = \frac{E_m^2}{2} \exp(-k^2 D \tau), \quad (1)$$

где k — модуль волнового вектора рассеяния, E_m — амплитуда напряженности поля падающей световой волны.

Точность определения размера наночастиц с помощью метода ФКС снижается при возникновении в кювете с исследуемой средой конвективных течений вследствие тепловых и концентрационных неоднородностей исследуемой среды, появляющихся после загрузки пробы [15—18].

По мнению авторов, уменьшить зависимость результатов измерений по методу ФКС от указанных факторов можно, применив схему с использованием нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), согласно которой излучение, падающее на границу раздела сред под углом больше критического, частично проникает во вторую среду [19]. На рис. 1 представлена схема проведения измерений с использованием НПВО: 1 — падающее излучение, 2 — рассеянное излучение, 3 — зависимость интенсивности проходящего излучения от глубины проникновения.

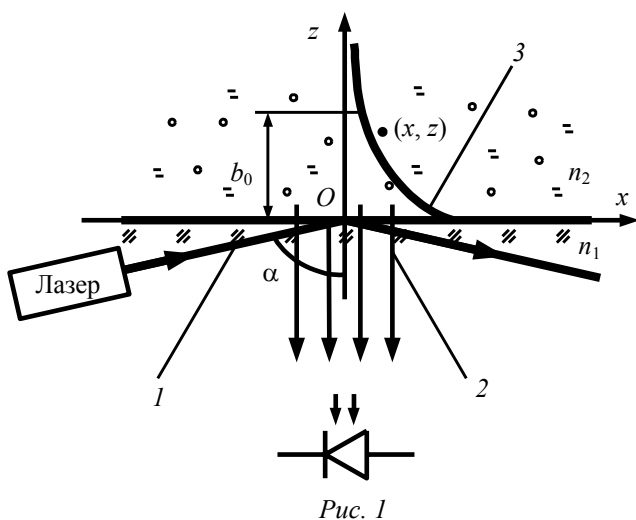


Рис. 1

1 — падающее излучение, 2 — рассеянное излучение, 3 — зависимость интенсивности проходящего излучения от глубины проникновения.

В настоящей работе решается задача нахождения функции автокорреляции интенсивности рассеянного излучения для указанного случая без учета взаимодействия частиц между собой и со стенкой кюветы.

Свет с длиной волны λ падает на границу раздела сред под углом α , большим критического угла полного внутреннего отражения. Излучение во второй среде можно представить как волну, распространяющуюся вдоль границы раздела в плоскости падения с экспоненциально затухающей по оси z амплитудой. Тогда разность фаз в волновой зоне от излучения, рассеянного частицей, находящейся в точке O и в точке с координатами (x, z) , можно записать следующим образом:

$$\Delta\varphi = k_x x + k_z z, \quad (2)$$

где

$$k_x = \frac{2\pi n_1}{\lambda} \sin \alpha, \quad (3)$$

$$k_z = \frac{2\pi n_2}{\lambda}. \quad (4)$$

Считаем, что концентрация частиц в суспензии мала и они подвержены броуновскому движению. В соответствии с теорией броуновского движения частиц [20, 21] среднеквадратическое смещение частицы за время τ равно:

$$\overline{\Delta r^2} = 2D\tau, \quad (5)$$

где D — коэффициент диффузии, определяемый соотношением [21]:

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta R}, \quad (6)$$

где k_b — постоянная Больцмана, T — термодинамическая температура, η — коэффициент динамической вязкости жидкости, R — радиус частиц.

Плотность распределения вероятности нахождения частицы в точке с координатой x для момента времени $t + \tau$ распределена по нормальному закону [22]

$$P_x = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (7)$$

где

$$\sigma^2 = \sigma_x^2 = \sigma_z^2 = \frac{1}{3}\overline{\Delta r^2} = \frac{2}{3}D\tau, \quad (8)$$

x_0 — начальная координата частицы в момент времени t .

Считаем, что плотность распределения вероятности на расстоянии z от границы также подчиняется нормальному распределению. Учитывая отражение от границы раздела сред, получим

$$P_z = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \left(\exp\left(-\frac{(z-z_0)^2}{2\sigma^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z+z_0)^2}{2\sigma^2}\right) \right). \quad (9)$$

Добавка к амплитуде электрического поля для гетеродинного приема запишется в виде

$$E = E_0 \exp\left(-\frac{z}{b_0}\right) \cos(k_x x + k_z z), \quad (10)$$

где $b_0 = \frac{\lambda}{2\pi n_1} / \sqrt{\sin^2 \alpha - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}$ — глубина проникновения излучения во вторую среду [19],

E_0 — амплитуда напряженности поля падающего излучения. Тогда для начального момента времени

$$E_{t_0} = E_0 \exp\left(-\frac{z_0}{b_0}\right) \cos(k_x x_0 + k_z z_0). \quad (11)$$

Для упрощения решения задачи введем замену

$$u = x - x_0, \quad \varphi_x = k_x x_0. \quad (12)$$

С учетом (12) выражения (10) и (11) преобразуются к виду

$$E = E_0 \exp\left(-\frac{z}{b_0}\right) \cos(k_x u + \varphi_x + k_z z), \quad (13)$$

$$E_{t_0} = E_0 \exp\left(-\frac{z_0}{b_0}\right) \cos(\varphi_x + k_z z_0). \quad (14)$$

Исходя из вышесказанного можно записать значение автокорреляционной функции рассеянного излучения $G(\tau)$, в виде

$$G(\tau) = \frac{E_0^2}{\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_0^{2\pi} P_z P_x \exp\left(-\frac{z-z_0}{b_0}\right) \cos(\varphi_x + k_z z_0) \cos(k_x u + \varphi_x + k_z z) d\varphi_x du dz dz_0. \quad (15)$$

Выполнив интегрирование (15) по $d\varphi_x$ и du и учитывая выражение (8), получим

$$G(\tau) = E_0^2 \frac{\exp\left(-\frac{k_x^2 D\tau}{3}\right)}{2\sqrt{\pi D\tau/3}} \times \int_0^\infty \int_0^\infty \left[\exp\left(-\frac{3(z-z_0)^2}{4D\tau}\right) + \exp\left(-\frac{3(z+z_0)^2}{4D\tau}\right) \right] \exp\left(-\frac{z+z_0}{b_0}\right) \cos(k_z(z-z_0)) dz dz_0. \quad (16)$$

Результаты и обсуждение. Выражение (16) решено численно с использованием пакета математического моделирования MatLab. Расчеты проводились для излучения с длиной волны $\lambda = 1550$ нм, падающего под углом $\alpha = 85^\circ$ на границу раздела между стеклом ($n_1 = 1,54$) и суспензией ($n_2 = 1,33$) сферических наночастиц (см. рис. 1).

На рис. 2 приведены нормированная функция автокорреляции рассеянного излучения $G(\tau)$ в схеме с НПВО (кривая 1), рассчитанная в относительных координатах $D\tau$ (6), а также нормированная функция автокорреляции рассеянного излучения для обычной схемы проведения измерений (кривая 2). Видно, что характер кривой 1 сильно отличается в области малых значений $D\tau$. В этой области функция автокорреляции с НПВО убывает обратно пропорционально $D\tau$, а в области больших времен ее характер подобен функции автокорреляции в обычном случае.

На рис. 3 приведены зависимости $G(\tau)$, рассчитанные для сферических частиц радиусом 1 (кривая 1), 10 (2) и 100 нм (3).

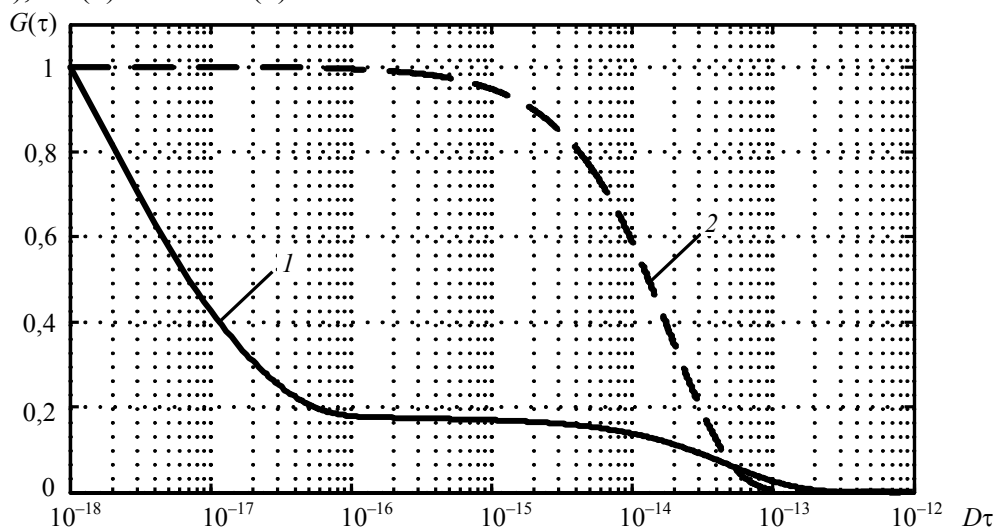


Рис. 2

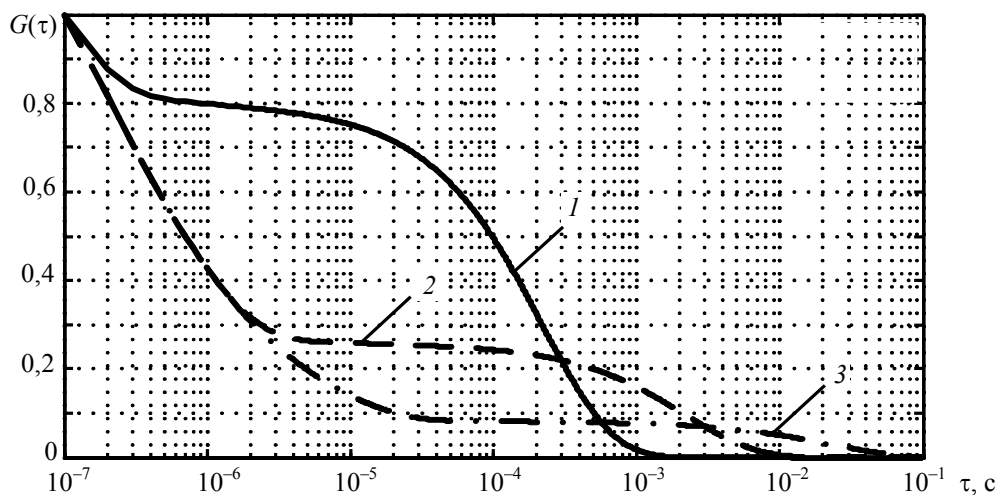


Рис. 3

Полученные функции автокорреляции могут быть использованы для нахождения размеров частиц согласно экспериментальной методике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yeh Y.-C., Creran B., Rotello V. M. Gold nanoparticles: preparation, properties, and applications in bionanotechnology // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4. P. 1871—1880.
2. Kultchin Yu. N., Bezverbny A. V., Bukin O. A., Voznesensky S. S., Golik S. S., Mayor A. Yu., Shchipunov Yu. A., Nagorny I. G. Nonlinear optical properties of biomineral and biomimetic nanocomposite structures // *Laser Physics*. 2011. Vol. 21, N 3. P. 630 — 636.
3. Rotello V. Nanoparticle: Building Blocks for Nanotechnology. Springer, 2004.
4. Intartaglia R., Bagga K., Brandi F., Das G., Genovese A., Di Fabrizio E., Diaspro A. Optical Properties of Femtosecond Laser-Synthesized Silicon Nanoparticles in Deionized Water // *J. Phys. Chem.* 2011. Vol. 115, N 12. P. 5102—5107.
5. Kovalev D. and Fujii M. Silicon Nanocrystals: Photosensitizers for Oxygen Molecules // *Adv. Mater.* (Deerfield Beach Fla.) 2005. Vol. 17, N 21. P. 2531—2544.

6. *Filonov D. S., Krasnok A. E., Slobozhanyuk A. P., Kapitanova P. V., Nenasheva E. A., Kivshar Yu. S., Belov P. A.* Experimental verification of the concept of all-dielectric nanoantennas // *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 100, N 20. P. 201 113.
7. *Кособукин В. А.* Ближнепольная микроскопия на основе линейного нанозонда // *Изв. вузов. Приборостроение*. 2011. Т. 55, № 2. С. 82—84.
8. *Englert B. C.* Nanomaterials and the environment: uses, methods and measurement // *J. of Environ.* 2007. Vol. 9. P. 1154—1161.
9. *Zharova N. A., Shadrivov I. V., Zharov A. A., Kivshar Yu. S.* Nonlinear control of invisibility cloaking // *Optics Express*. 2012. Vol. 20, N 14. P. 14 954—14 959.
10. *Maaz K.* The Transmission Electron Microscope. InTech, 2012.
11. *Bellitto V.* Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale. InTech, 2012.
12. *Drozdowicz-Tomsia K., Baltar H. and Goldys E. M.* Dense two-dimensional silver single and double nanoparticle arrays with plasmonic response in wide spectral range // *Langmuir*. 2012. Vol. 28, N 24. P. 9071—9081.
13. *Guo S.-M., He J., Monnier N., Sun G., Wohland T., Bathe M.* Bayesian approach to the analysis of fluorescence correlation spectroscopy data II: Application to simulated and in vitro data // *Anal. Chem.* 2012. Vol. 84, N 9. P. 3880—3888.
14. *Pike E. R., Abbiss J. B.* Light Scattering and Photon Correlation Spectroscopy. Kluwer Academic Publishers, 1997.
15. *Series H., Cummins Z., Pike E. R.* Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy NATO Advanced Study Institutes. NY: Plenum Press, 1974. Vol. B3.
16. *Ivanov V. I., Okishev K. N.* Thermodiffusion mechanism of dynamic amplitude hologram recording in a two-component medium // *Technical Physics Letters*. 2006. Vol. 32, N 11. P. 967—968.
17. *Okishev K., Doronin I.* Application of photon correlation spectroscopy for investigation of silica nanospheres suspension // *Bulletin of scientific research. Russia, Khabarovsk: FESTU*, 2010. Vol. 14.
18. *Okishev K. N., Ivanov V. I., Kliment'ev S. V., Kuzin A. A., Livashvili A. I.* The thermal diffusion mechanism of the nonlinear absorbing in nanoparticle suspensions // *Atmospheric and Oceanic Optics*. 2010. Vol. 23, N 2. P. 106—107.
19. *Born M., Wolf E.* Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light. Cambridge University Press, 1999.
20. *von Smoluchowski M.* Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen // *Ann. Physik. Leipzig*, 1906. Bd 21. S. 756.
21. *Einstein A.* Investigations on the Theory of the Brownian Movement. Dover Publications, Inc., 1956.
22. *Chandrasekhar S.* Stochastic problems in physics and astronomy // *Reviews of Modern Physics*. 1943. Vol. 15, N 1. P. 1—89.

Сведения об авторах

- | | |
|-------------------------------------|---|
| Иван Сергеевич Доронин | — аспирант; Дальневосточный государственный университет путей сообщения, кафедра оптических систем связи, Хабаровск; E-mail: ivonpr@mail.ru |
| Константин Николаевич Окишев | — канд. техн. наук; Дальневосточный государственный университет путей сообщения, кафедра оптических систем связи, Хабаровск; заведующий кафедрой; E-mail: okishev2005@yandex.ru |
| Юрий Михайлович Карпец | — д-р физ.-мат. наук, профессор; Дальневосточный государственный университет путей сообщения, кафедра оптических систем связи, Хабаровск; E-mail: kjum@festu.khv.ru |
| Наталья Михайловна Киреева | — Дальневосточный государственный университет путей сообщения, кафедра физики, Хабаровск; преподаватель; E-mail: ariya75@mail.ru |

Рекомендована кафедрой
оптических систем связи

Поступила в редакцию
01.10.12 г.