

# Расчет поглощения, отражения, пропускания и деполяризации излучения УФ-диапазона для слоя суспензии наночастиц диоксида титана

А. П. Попов<sup>1,4,a</sup>, А. В. Приезжев<sup>1,2</sup>, М. С. Федосеева<sup>2</sup>, Ю. Ладеман<sup>3</sup>, Р. Мюллюля<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 69.

<sup>2</sup>Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и волновых процессов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

<sup>3</sup>Университет имени А. Гумбольдта, медицинский факультет, клиника «Шарите», Центр экспериментальной и прикладной физиологии кожи. Германия, 10098, Берлин.

<sup>4</sup>Университет Оулу, электротехнический факультет, лаборатория оптоэлектроники и измерений. Финляндия, 90014, Оулу.

E-mail: <sup>a</sup>dwelle@rambler.ru

Статья поступила 08.03.2009, подписана в печать 29.05.2009.

С помощью численного моделирования методом Монте-Карло и привлечения теории рассеяния Ми найдены наиболее эффективные для ослабления и деполяризации ультрафиолетового излучения размеры наночастиц диоксида титана, взвешенных в слое прозрачной среды, в диапазоне диаметров 30–200 нм для длин волн 288–400 нм.

**Ключевые слова:** диоксид титана, наночастицы, ультрафиолетовое излучение, оптические свойства, поляризация, матрица Мюллера.

УДК: 535-31. PACS: 78.20.Ci, 78.40.Fy, 81.07.Wx, 82.50.Np.

## Введение

В настоящее время существует острые необходимости разработки эффективных средств защиты кожи человека от УФ-излучения. Вследствие уменьшения толщины озонового слоя Земли возрастает интенсивность облучения поверхности УФ-компонентой солнечного спектра. Это является одной из причин повышения заболеваемости раком кожи [1]. Для увеличения эффективности защитных функций кожи были разработаны солнцезащитные кремы, содержащие компоненты, которые поглощают и рассеивают УФ-излучение [2, 3], в частности наночастицы диоксида титана ( $TiO_2$ ).

УФ-диапазон принято разделять на три части: УФ-А (315–400 нм), УФ-В (280–315 нм) и УФ-С (100–280 нм) [4]. Наиболее опасна для человека коротковолновая часть спектра (УФ-С), которая полностью поглощается озоновым слоем, расположенным в нижней части стратосферы (18–40 км над уровнем моря). УФ-А- и УФ-В-компоненты поглощаются лишь частично, а их большая доля достигает поверхности Земли [5]. Действие УФ-излучения может быть как положительным, так и отрицательным. Так, УФ-В-компонент спектра, с одной стороны, вызывает солнечный ожог, с другой — синтез витамина D. УФ-А-компонент ответственна за загар и фотостарение, а также может быть одним из факторов, вызывающих меланому.

В настоящей работе мы сравниваем ослабляющие свойства наночастиц диоксида титана разных размеров, взвешенных в слое прозрачной среды, при воздействии излучения нескольких длин волн УФ-спектра. Это служит моделью солнцезащитного крема с неорганическими компонентами. Основной функцией такого крема, нанесенного на поверхность кожи, является уменьшение пропускания УФ-света, т. е. УФ-защита живых клеток, расположенных под роговым слоем толщиной

порядка 20 мкм. В связи с тем что распространение света в среде с сильным рассеянием зависит от состояния поляризации [6], мы также рассматриваем деполяризующее действие исследуемых частиц.

## Метод исследования

Исследование проведено методом численного статистического моделирования Монте-Карло [7] с использованием оригинального кода авторов [8, 9]. В модели, используемой для расчета, среда представляется прозрачным бесконечно широким плоским слоем толщиной 20 мкм с показателем преломления 1.4 во всем диапазоне рассматриваемых длин волн (288–400 нм). В слое случайным образом располагаются наночастицы диоксида титана с объемной концентрацией 0.05% во избежание взаимного влияния частиц при рассеянии излучения: все частицы попадают в падающий световой пучок (режим однократного рассеяния), при этом расстояние между частицами превышает длину волны света в среде (режим независимого рассеяния). Предполагается, что слой находится в воздухе. Коэффициенты рассеяния и поглощения монодисперсной суспензии частиц, а также фактор анизотропии рассеяния определяются, как описано в более ранних работах авторов [8–11] с использованием показателей преломления материала частиц (таблица) и окружающей среды, а также с учетом длины волн излучения и размеров частиц (30–200 нм). Остановимся на этом вкратце.

Для наночастиц диаметром  $d$  и концентрацией  $C$ , взвешенных в прозрачной среде, коэффициенты рассеяния  $\mu_s$  и поглощения  $\mu_a$  (необходимые для моделирования методом Монте-Карло) выражаются через сечения рассеяния  $\sigma_s$  и поглощения  $\sigma_a$  частицы; сечения имеют

**Показатель преломления  $\text{TiO}_2$   
для длин волн УФ и видимого диапазонов [12]**

Длина волны, нм	Показатель преломления
288	$3.07 - i \cdot 2.40$
307	$3.56 - i \cdot 1.72$
318	$4.46 - i \cdot 1.92$
360	$3.54 - i \cdot 0.16$
400	$3.13 - i \cdot 0.008$
500	2.82
600	2.70
700	2.64
800	2.61

размерность площади. В результате имеем

$$\mu_s = \frac{N\sigma_s}{V} = \frac{C}{V_0} Q_s \frac{\pi d^2}{4} = C Q_s \frac{\pi d^2/4}{\pi d^3/6} = 1.5 \frac{Q_s C}{d},$$

$$\mu_a = \frac{N\sigma_a}{V} = \frac{C}{V_0} Q_a \frac{\pi d^2}{4} = C Q_a \frac{\pi d^2/4}{\pi d^3/6} = 1.5 \frac{Q_a C}{d},$$

где  $N$  — число частиц в слое,  $C$  — объемная концентрация частиц (безразмерная),  $Q_s = \sigma_s/\sigma_g$  и  $Q_a = \sigma_a/\sigma_g$  — безразмерные факторы эффективности рассеяния и поглощения излучения одиночной частицей соответственно,  $\sigma_g = \pi d^2/4$  — геометрическое сечение сферической частицы. Факторы  $Q_s$  и  $Q_a$  рассчитываются по теории рассеяния Ми. При возрастании суммарного значения коэффициентов ( $\mu_s + \mu_a$ ) увеличивается ослабление проходящего через слой частиц излучения. При рассеянии на частицах вносит также свой вклад и величина фактора анизотропии  $g$  (среднего косинуса угла рассеяния излучения, который тоже берется из теории Ми). Рассеяние на малых частицах более изотропно, чем на больших, что способствует уменьшению пропускания. Таким образом, комбинация больших значений факторов рассеяния и поглощения, отнесенных к диаметру частицы (что пропорционально  $\mu_s$  и  $\mu_a$  соответственно) и малого фактора анизотропии, усиливает ослабление излучения.

В слой перпендикулярно поверхности запускается по очереди один миллион фотонов. На входе в среду каждому фотону приписывается четырехкомпонентный вектор Стокса [13], представляющий собой комбинацию различных взаимно перпендикулярных компонент электрического поля и однозначно определяющий исходное состояние поляризации излучения.

При распространении фотонов в образце при каждом акте их рассеяния и поглощения вектор Стокса трансформируется путем умножения на так называемую матрицу Мюллера [14, 15], являющуюся уникальной характеристикой оптической системы (в данном случае — рассеивающей частицы). В случае однородных сферических частиц матрица Мюллера имеет только восемь ненулевых и шесть независимых элементов и характеризует оптические поляризационные свойства образца.

Общая структура матрицы имеет вид

$$M = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} & 0 & 0 \\ m_{12} & m_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_{33} & m_{34} \\ 0 & 0 & -m_{34} & m_{44} \end{bmatrix}. \quad (1)$$

Элементы матрицы  $m_{ij}$  зависят от углов, на которые отклоняется фотон, испытывая рассеяние в среде [16]. Кроме того, эти элементы чувствительны к длине волны излучения, к размеру и форме рассеивающих частиц, а также к другим оптическим и геометрическим характеристикам рассматриваемой системы. Каждый элемент матрицы отвечает определенным поляризационным характеристикам света, поэтому по виду этих элементов можно судить о состоянии поляризации и деполяризации света при его взаимодействии со средой. Например, элемент  $m_{11}$  представляет собой изначально неполяризованный свет; его зависимость по углам рассеяния имеет вид, идентичный виду фазовой функции рассеянного света. Элемент  $m_{12}$  отвечает за степень линейной поляризации рассеянного света,  $m_{22}$  показывает отношение деполяризованного света ко всему рассеянному свету (является хорошим показателем несферичности частиц),  $m_{34}$  показывает превращение света, изначально поляризованного под углом  $45^\circ$ , в циркулярно поляризованный рассеянный свет (универсальная характеристика для многих биологических систем). Из различия элементов  $m_{33}$  и  $m_{44}$  также можно определить степень несферичности рассеивающих частиц. Таким образом, по виду элементов матрицы Мюллера объекта можно судить о характере изменения исходной поляризации света, а следовательно, и об оптических свойствах исследуемой среды [13].

Выходными данными программы являются количество диффузно отраженного, прошедшего и поглощенного в слое излучения, а также элементы матрицы Мюллера.

## Результаты и обсуждение

На рис. 1–3 представлены рассчитанные спектры отражения и пропускания излучения длин волн 288, 360 и 400 нм слоем суспензии частиц определенного размера (30–200 нм). Частицы со средним диаметром 50–60 нм ослабляют 288-нм излучение сильнее всего (рис. 1, а). Это обусловлено главным образом сильным поглощением (рис. 2, б).

Для излучения с большей длиной волны (360 нм, рис. 1, б) отражение немного увеличивается, а его максимум сдвигается в сторону более крупных частиц (100–120 нм). Вместе с этим такие частицы в большей степени подавляют пропускание излучения, в отличие от меньших по размеру (до 60 нм), которые не представляют особого препятствия для излучения. Увеличение пропускания для малых частиц вызвано уменьшением поглощения (рис. 2, б).

Похожая ситуация для частиц диоксида титана имеет место для 400-нм излучения (рис. 2, а). Однако диапазон размеров, обеспечивающих сильное подавление УФ-излучения, меньше: только частицы диаметром 120 нм и более, что обусловлено усиленным отражением (поглощение не превосходит 2% почти для всех размеров, не показано).

На рис. 3, а показана зависимость диффузного отражения и пропускания в пределах УФ- и видимого диапазонов спектра 20-мкм слоем прозрачной среды, который случайным образом заполнен 60-нм частицами. Видно, что отражение мало (менее 6%), имеет

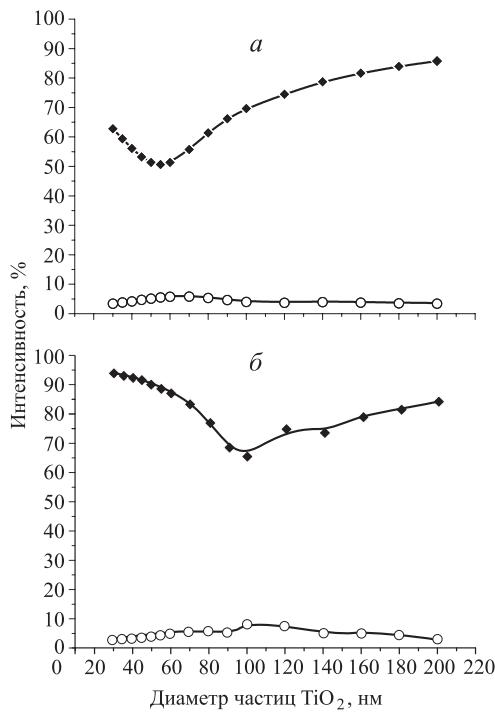


Рис. 1. Отражение (○) и пропускание (◆) излучения (в процентах от интенсивности зондирующего пучка) длины волны 288 нм (а) и 360 нм (б) слоем суспензии частиц разных размеров объемной концентрацией 0.05%

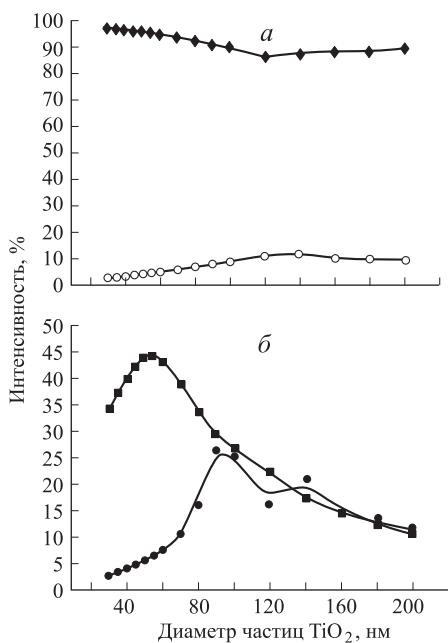


Рис. 2. Отражение (○) и пропускание (◇) излучения (в процентах от интенсивности зондирующего пучка) длины волны 400 нм (а), а также поглощение излучения с длинами волн 288 нм (■) и 360 нм (●) (б) слоем суспензии, содержащей частицы определенных размеров. Объемная концентрация частиц 0.05%

максимум в области 290 нм и далее падает с ростом длины волны в УФ-диапазоне и в видимой области. Пропускание резко увеличивается с ростом длины волны в УФ-диапазоне и слабо меняется в видимой области.

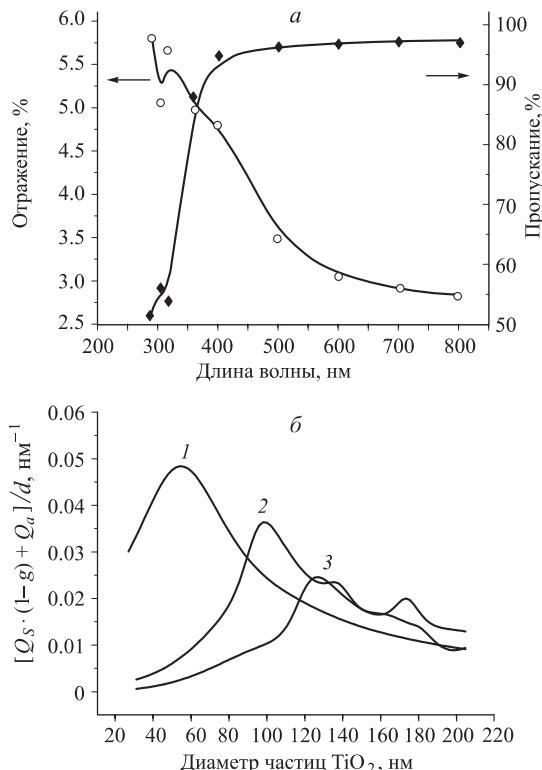
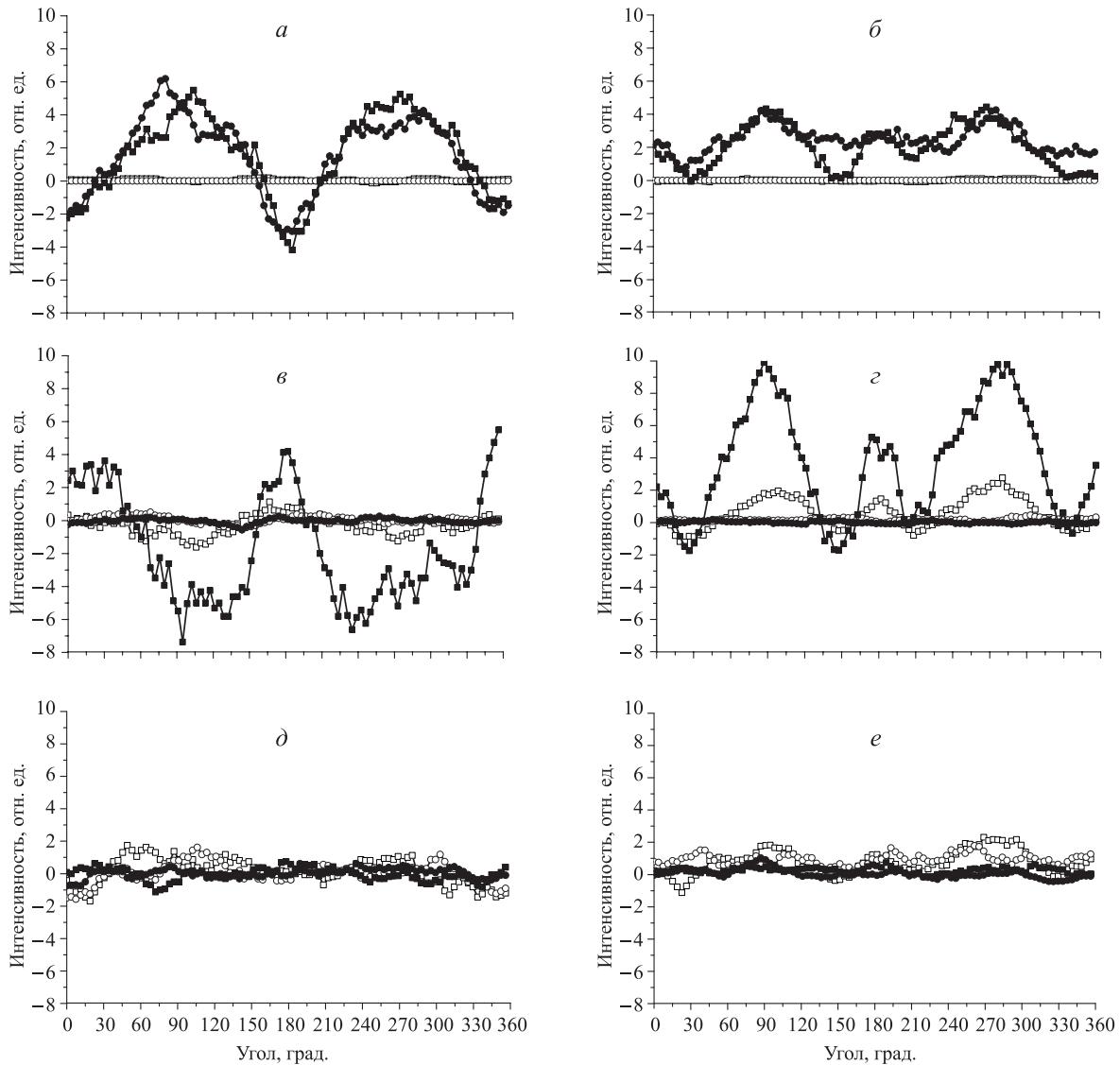


Рис. 3. Отражение (○) и пропускание (◇) 288–800-нм излучения (в процентах от интенсивности зондирующего пучка) слоем суспензии с частицами диаметром 60 нм и объемной концентрацией 0.05% (а); зависимость величины  $[Q_s(1-g) + Q_a]/d$  от размеров частиц диоксида титана 30–200 нм для излучения длин волн 288 нм (1), 360 нм (2) и 400 нм (3) в соответствии с теорией рассеяния Ми [11] (б)

Рис. 3, б иллюстрирует зависимость величины  $[Q_s(1-g) + Q_a]/d$  от размеров частиц (30–200 нм) диоксида титана для трех длин волн: 288, 360, 400 нм. Величины  $g$ ,  $d$ ,  $Q_s$  и  $Q_a$  определены выше. Кривые получены в соответствии с теорией рассеяния Ми. В более ранней работе авторов [11] показано, что по таким зависимостям можно предсказать, частицы каких размеров окажутся наиболее эффективными с точки зрения ослабления пропускания. Видно, что кривые имеют максимумы, причем 400-нм кривая — даже два. С точностью до коэффициента, представляющего собой объемную концентрацию частиц, величина, отложенная по оси ординат, — коэффициент экстинкции. Таким образом, кривые учитывают ослабление излучения не одной частицей, а монодисперсной суспензией частиц соответствующих размеров (с одинаковыми объемными концентрациями). Максимумы кривых при увеличении длины волны сдвигаются в сторону частиц больших размеров. Спады кривых по обе стороны от максимумов обусловлены следующим: со стороны малых диаметров — малыми факторами рассеяния и поглощения частиц; со стороны больших диаметров — более существенным ростом размеров частиц, чем факторов рассеяния и поглощения. Исходя из вида и положения кривых, можно сказать, что наиболее эффективное ослабление будет иметь место при диаметре частиц диоксида титана около 60 нм для излучения с длиной волны 288 нм, около 100 нм для 360-нм излучения,



*Рис. 4.* Сравнение чувствительности элементов матрицы Мюллера  $m_{12}$  (*а*, *в*, *д*) и  $m_{22}$  (*б*, *г*, *е*) к размерам частиц (50 нм (*а*, *б*), 100 нм (*в*, *г*) и 200 нм (*д*, *е*)) для диффузно рассеянного ( $\square$  — 288,  $\blacksquare$  — 360 нм) и прошедшего ( $\circ$  — 288,  $\bullet$  — 360 нм) через слой суспензии излучения

120–130 нм для 400-нм излучения. Это подтверждается приведенными выше результатами расчета по методу Монте-Карло.

Поведение кривых пропускания (рис. 1, 2) очень напоминает инвертированные кривые ослабления, рассчитанные по теории Ми (рис. 3, б), что служит подтверждением однократного характера рассеяния. В этом случае расчет методом Монте-Карло позволяет рассчитать количественные значения пропускания, отражения, поглощения, а главные качественные выводы следуют уже из теории Ми.

Для анализа чувствительности элементов матрицы Мюллера к размерам частиц построены профили элементов матрицы. Каждый профиль представляет собой зависимость интенсивности излучения, соответствующей данному элементу, от полярного угла в плоскости детектирования. При этом точечные детекторы расположены на фиксированном расстоянии  $l$  от точки падения излучения на слой. Это расстояние зависит от рассеивающих свойств слоя и определяется по формуле  $l = 3.5/\mu_s$  где  $\mu_s$  — коэффициент рассеяния среды.

Сравнение чувствительности элементов  $m_{12}$  и  $m_{22}$  к размерам рассеивающих частиц для диффузно рассеянного и прошедшего через слой излучения для двух длин волн проведено на рис. 4.

На длине волны 288 нм частицы с диаметром 50 нм практически не влияют на деполяризацию света; основная информация о поляризационных характеристиках образца может быть получена при использовании более крупных частиц диаметрами 100 и 200 нм. Кроме того, матрица Мюллера диффузно рассеянного излучения с длиной волны 288 нм гораздо более информативна с точки зрения интенсивности, т. е. гораздо больше света рассеивается назад, чем проходит через слой. Это объясняется наличием относительно большого поглощения на этой длине волны — фотоны поглощаются, не успевая достигнуть дальней границы слоя. Матрица Мюллера диффузно рассеянного излучения на длине волны 288 нм также более чувствительна к изменению радиусов частиц, чем матрица Мюллера излучения, прошедшего через образец. Наиболее чувствительными элементами матрицы Мюллера диффузно

рассеянного излучения являются  $m_{12}$ ,  $m_{13}$ ,  $m_{24}$ ,  $m_{34}$ ,  $m_{42}$  и  $m_{44}$ . Причем большинство элементов указывает на наибольшую чувствительность при диаметре частиц 100 нм, т. е. с увеличением радиуса рассеивающих частиц вплоть до некого его значения (около 100 нм) чувствительность увеличивается, а потом начинает снова уменьшаться.

На длине волны 360 нм чувствительность элементов матрицы к размерам рассеивающих частиц также выше в случае диффузно рассеянного света. Но если в случае излучения с длиной волны 288 нм наиболее информативными с точки зрения деполяризации являются частицы диаметром 100 нм, то в случае излучения с длиной волны 360 нм это зависит от рассматриваемых компонент света. В случае диффузно рассеянного излучения наиболее информативными будут частицы диаметра 100 нм, а в случае прошедшего через слой излучения — частицы диаметра 50 нм.

### Заключение

Наиболее эффективными с точки зрения ослабления излучения в диапазоне размеров 30–200 нм являются частицы с диаметрами  $d = 50$ – $60$  нм (для излучения  $\lambda = 288$  нм),  $d = 90$ – $100$  нм ( $\lambda = 360$  нм) и  $d = 120$  нм ( $\lambda = 400$  нм).

С точки зрения поляризации частицы исследованных размеров (50, 100 и 200 нм) ведут себя следующим образом. На длине волны излучения 288 нм наиболее активными деполяризаторами в случае диффузно рассеянного излучения являются частицы диаметром около 100 нм (в случае прошедшего через слой излучения информации о деполяризации практически не наблюдается); на длине волны излучения 360 нм в случае диффузно рассеянного излучения наиболее активными деполяризаторами являются частицы диаметра около 100 нм, а в случае прошедшего через слой излучения — частицы диаметра около 50 нм.

Кроме этого, был произведен расчет компонент выходных векторов Стокса, отвечающих за интенсивность, при двух различных типах начальной поляризации света — линейной и круговой. Этот расчет показал,

что при размерах частиц, обладающих наиболее выраженными деполяризационными свойствами на обеих длинах волн (288 и 360 нм), для увеличения ослабления УФ-излучения наиболее эффективно использование линейно поляризованного света. В частности, это может быть реализовано в виде нанесения поляризационных покрытий на прозрачные объекты инфраструктуры в местах отдыха, в регионах с высоким уровнем УФ-излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 07-02-01000). А. П. Попов также благодарит за поддержку Академию Финляндии.

### Список литературы

1. Diffey B. // Phys. Med. Biol. 2004. **49**. P. R1.
2. Edlich R.F., Winter K.L., Lim H.W. et al. // J. Long-Term Effects Med. Implants. 2004. **14**. P. 317.
3. Innes B., Tsuzuki T., Dawkins H. et al. // Cosmetics, Aerosols and Toiletries in Australia. 2002. **15**. P. 10.
4. McKinlay A.F., Diffey B.L. // CIE J. 1987. **6**. P. 17.
5. Diffey B.L. // Phys. Med. Biol. 1991. **36**. P. 299.
6. Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and scattering of light by small particles. N. Y., 1983.
7. Кандидов В.П. // УФН. 1996. **166**, № 12. С. 1309.
8. Popov A.P., Lademann J., Priezzhev A.V., Myllylä R. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. **38**. P. 2564.
9. Popov A.P., Lademann J., Priezzhev A.V., Myllylä R. // J. Biomed. Opt. 2005. **10**. P. 064037.
10. Попов А.П., Приезжев А.В., Ладеман Ю., Мюллюля Р. // Опт. журн. 2006. **73**, № 3. С. 67.
11. Попов А.П., Приезжев А.В., Ладеман Ю., Мюллюля Р. // Квант. электроника. 2007. **37**, № 1. С. 17.
12. Palik E.D. Handbook of optical constants of solids. Orlando, 1985.
13. Tuchin V.V., Wang L.H., Zimnyakov D.A. Optical polarization in biomedical applications. Berlin; Heidelberg; N. Y., 2006.
14. Hielscher A.H., Eick A.A., Mourant J.R. et al. // Opt. Exp. 1997. **1**, N 13. P. 441.
15. Bartel S., Hielscher A.H. // Appl. Opt. 2000. **39**. P. 1580.
16. Максимова И.Л., Романов С.В., Изотова В.Ф. // Оптика и спектроскопия. 2002. **92**, № 6. С. 979.

### Calculation of absorption, reflectance, transmittance and depolarization of UV radiation by suspension of titanium dioxide nanoparticles

**A. P. Popov**<sup>1,4,a</sup>, **A. V. Priezzhev**<sup>1,2</sup>, **M. S. Fedoseeva**<sup>2</sup>, **J. Lademann**<sup>3</sup>, **R. Myllylä**<sup>4</sup>

<sup>1</sup> International Laser Center, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

<sup>2</sup> Department of General Physics and Wave Processes, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

<sup>3</sup> Center of Applied Cutaneous Physiology, Department of Dermatology and Allergology, Charite-Universitätsmedizin, Berlin, D-10117, Germany.

<sup>4</sup> Optoelectronics and Measurement Techniques Laboratory, Faculty of Electrical Engineering, University of Oulu, Oulu, FI-90014, Finland. E-mail: <sup>a</sup>dwelle@rambler.ru.

By means of Monte Carlo simulations and the Mie theory we report about the most effective UV attenuators and UV depolarizers among 30–200-nm titanium dioxide particles embedded into a layer of transparent medium, for the wavelength range of 288–400 nm.

**Keywords:** titanium dioxide, nanoparticles, ultraviolet radiation, optical properties, polarization, Müller matrix.

PACS: 78.20.Ci, 78.40.Fy, 81.07.Wx, 82.50.Hp.

Received 8 March 2009.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 5(2009).

### Сведения об авторах

1. Попов Алексей Петрович — канд. физ.-мат. наук, мл. науч. сотр.; тел.: +7(495) 939-26-12, e-mail: dwelle@rambler.ru.
2. Приезжев Александр Васильевич — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: +7(495) 939-26-12, e-mail: avp2@mail.ru.
3. Федосеева Марина Сергеевна — студентка; тел.: +7(495) 939-26-12, e-mail: mfedoseeva@mail.ru.
4. Ладеманн Юрген (Lademann Jürgen) — докт. физ.-мат. наук, профессор; тел.: +49(30) 450-518-235-100, e-mail: juergen.lademann@charite.de.
5. Мюллюля Ристо (Myllylä Risto) — докт. техн. наук, профессор; тел.: +358(8) 553-2671, e-mail: risto.myllyla@ee.oulu.fi.