

Малоугловое рассеяние лазерного излучения на стабильных образованиях микронного масштаба в дважды дистиллированной воде

Н.Ф.Бункин, Н.В.Суязов, Д.Ю.Ципенюк

Проведен эксперимент по малоугловому рассеянию лазерного излучения в очищенной (дважды дистиллированной) воде. Индикатриса рассеяния свидетельствует о том, что в такой воде присутствуют рассеивающие включения микронного диапазона. Анализ экспериментальных данных позволяет оценить параметры функции распределения этих включений по размерам. Полученные результаты подтверждают выдвинутую ранее гипотезу о наличии в чистых жидкостях стабильных микропузырьков растворенного газа – бабстонов.

Ключевые слова: малоугловое рассеяние лазерного излучения, рассеяние Ми, коллоидные частицы в жидкости.

1. Введение

Использование малоуглового рассеяния света является достаточно мощным средством при изучении параметров взвешенных частиц в жидкостях. Данной проблеме посвящена обширная литература, поэтому цитирование работ по этой теме не может претендовать на полноту; упомянем здесь монографию [1], во второй главе которой приведено множество экспериментальных схем и цитируются многие работы. Отметим, что хотя эта книга была издана в 1976 г., основные принципы конструирования установок по малоугловому рассеянию света в жидкостях не претерпели с тех пор существенных изменений; в основе всех этих устройств лежит принцип действия лазерного гониометра. Следует также сказать об особенностях проведения экспериментов по рассеянию под очень малыми углами (меньше 0.1°): это имеет место в том случае, когда рассеивающие частицы являются достаточно крупными, т. е. индикатриса рассеяния направлена преимущественно вперед и в ней начинают проявляться анизотропные свойства частиц. При этом вместо гониометра может применяться расположенная в фокальной плоскости линзы матрица детекторов (многоканальная схема регистрации), где угол рассеяния связан с геометрическим положением данного детектора в матрице [2]. В другом варианте [3] вместо матрицы детекторов в фокальную плоскость линзы помещают фотоумножитель (одноканальная схема регистрации), входное окно которого снабжено диафрагмой диаметром 50 мкм, и сдвигают его в этой плоскости, т. е. в данном случае положение диафрагмы в фокальной плоскости определяет угол рассеяния.

Таким образом, мы видим, что при малых углах принципиальным является измерение распределения интенсивности рассеянного излучения в фокальной плоскости

линзы. Именно линза служит дисперсионным (по отношению к угловому спектру) элементом, собирающим лучи, рассеянные под определенным углом, в концентрические окружности в фокальной плоскости линзы (очевидно, что центром этих окружностей служит сам фокус). Так как при увеличении угла рассеяния (т. е. с увеличением угла падения излучения на линзу) качество фокусировки в фокальной плоскости ухудшается, необходимо предварительно определить диапазон углов, для которых данная схема может быть использована; при больших углах следует переходить к обычному гониометру.

Наш интерес к экспериментам по малоугловому рассеянию связан с появлением теоретических моделей и экспериментальных результатов, доказывающих, что в очищенной воде при нормальных условиях существует микрофаза пузырей растворенного газа – бабстонов. В работах [4–6] была дана теоретическая интерпретация нуклеации и стабилизации бабстонов ионами в жидкости, а в [7–9] показано, что бабстоны служат зародышами оптического пробоя прозрачной жидкости. Упомянем также работу [10], где было установлено, что бабстоны оказывают влияние на структуру ближнего порядка в жидкости, и недавно опубликованную работу [11], где существование бабстонов было доказано в эксперименте по акустической кавитации. При этом в [4–9] приведено теоретическое и экспериментальное подтверждение того факта, что бабстоны способны к коагуляции с образованием бабстонных кластеров.

Отметим, что размеры таких кластеров лежат в микронном диапазоне, т. е. эти частицы должны рассеивать свет под малыми углами в оптическом диапазоне длин волн. Таким образом, в экспериментах по малоугловому рассеянию света в дважды дистиллированной воде, насыщенной растворенным газом, можно определять характерные размеры бабстонных кластеров, а также находить их функции распределения. Эксперименты в этой области были впервые описаны в работе [12] и затем продолжены в [13].

Настоящая работа является продолжением наших исследований свойств взвешенных в жидкости частиц с помощью малоуглового рассеяния света в оптическом диапазоне.

Н.Ф.Бункин, Н.В.Суязов, Д.Ю.Ципенюк. Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 1 октября 2004 г., после доработки – 16 ноября 2004 г.

2. Экспериментальная часть

Наиболее простой проведенный нами эксперимент состоял в наблюдении через микроскоп рассеянного излучения, возникающего перпендикулярно лазерному пучку диаметром 1 мм с длиной волны 0.53 мкм при его распространении через кювету с дважды дистиллированной водой. Картина рассеяния при этом такова, что на слабом фоне молекулярного рассеяния отчетливо видны яркие точки (рис.1); локализация этих точек в объеме лазерного пучка определяется глубиной резкости микроскопа. Данный факт говорит о заметной концентрации рассеивателей микронных размеров в дважды дистиллированной, прошедшей через колонку с ионно-обменной смолой и отстоявшейся длительное время воде. Удельное сопротивление такой воды составляет 8 МОм·см.

Более детальное исследование этих рассеивателей для глубоко очищенной воды проводилось с помощью малоуглового рассеяния. Главное отличие нашей экспериментальной схемы от упомянутых выше состоит в том, что изучаемая жидкость помещалась в полуцилиндрическую кювету, которая одновременно выполняла роль фокусирующей системы (рис.2). Такая совмещенная схема при более мягких ограничениях, накладываемых параксиальностью рассеиваемого пучка, позволяет использовать больший рассеивающий объем. Для реализации этой схемы была изготовлена кювета, выходное окно которой представляло собой половину разрезанного вдоль оси цилиндра из пирекса с радиусом $r = 6$ см, приклеенную к текстолитовой шероховатой плате. В этой плате проделано отверстие радиусом $r_0 = 0.3$ см, к которому снаружи была приклеена пластинка из пирекса (входное окно) в форме оптического клина. Выходное окно (разрезанный полуцилиндр из пирекса) тоже было отполировано, как «клин» (цилиндрический), во избежание оптической интерференции на входном и выходном окнах. Использование шероховатой текстолитовой платы позволило минимизировать блики на входной плоскости, вызванные отражением падающего пучка от выходного окна. Отметим, кроме того, что не было оснований считать текстолитовую поверхность дополнительным источником загрязнений жидкости.

Изготовленная таким образом кювета после заполнения жидкостью (эксперименты проводились с дважды дистиллированной водой) превращалась в цилиндрическую линзу. Точка фокусировки находилась от оси линзы на расстоянии

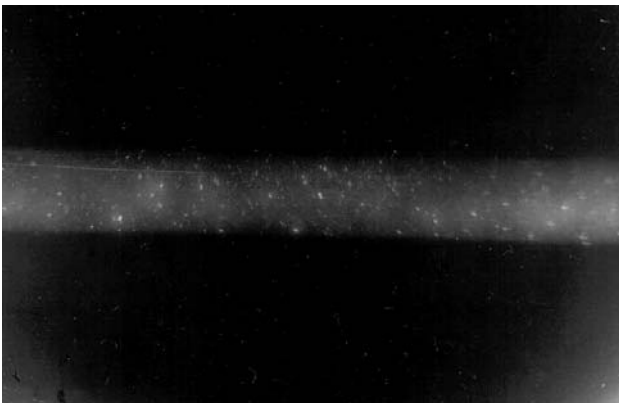


Рис.1. Фотография рассеивателей в дважды дистиллированной воде, полученная с помощью оптического микроскопа.

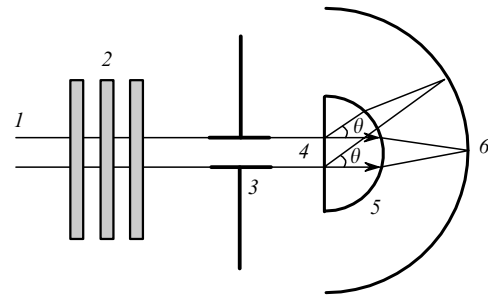


Рис.2. Схема экспериментальной установки:

1 – лазерный пучок; 2 – светофильтры; 3 – диафрагма; 4 – входное окно кюветы с исследуемой жидкостью; 5 – выходное окно кюветы с исследуемой жидкостью; 6 – отражающий экран (фотокамера расположена в точности над кюветой, поэтому на рисунке она не показана).

$$a = \frac{rn}{n-1}, \quad (1)$$

где n – коэффициент преломления жидкости (в нашем случае $n = 1.33$, $a = 24$ см). Расстояние a каждый раз устанавливалось экспериментально и соответствовало соотношению (1).

Описанная конструкция кюветы с заполненной жидкостью позволяет определять индикатрису рассеяния в некотором интервале углов θ путем измерения распределения рассеянного излучения вдоль экрана, выполненного в виде полуокружности с радиусом $r_1 = a$. В нашем случае угловая расходимость лазерного пучка была порядка 10^{-3} рад, что с учетом его параксиальности ($r_0/r \ll 1$) обеспечивало измерение индикатрисы рассеяния в диапазоне углов $\theta \leq 10^\circ$. Экран должен быть таким, чтобы обеспечивалось максимальное уменьшение вероятности появления всевозможных бликов при фотографировании его для получения распределения интенсивности рассеянного излучения. Отсутствие бликов проверялось отсутствием «всплесков» в картине рассеяния и ее симметрией относительно оптической оси. После многочисленных предварительных опытов в качестве экрана нами была выбрана аэрофотопленка, закрепленная таким образом, чтобы свет падал на сторону с эмульсией. Отражательная способность такого экрана для рассеянного излучения была достаточна для фотографирования, а ее резкое уменьшение в месте падения прямого лазерного пучка (потемнение) для наших измерений было несущественным.

Экспериментальная установка изображена на рис.2. Пучок излучения 1 второй гармоники непрерывного одномодового $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ -лазера ($\lambda = 0.53$ мкм, мощность 50 мВт, расходимость 3×10^{-3} рад, радиус пучка 1 мм по уровню $1/e^2$) ослаблялся набором нейтральных светофильтров 2, проходил через ирисовую диафрагму 3, которая «отсекала» свет, рассеянный фильтрами, и поступал на входное окно кюветы 4. За выходным окном 5 располагался отражающий экран 6 – цилиндрическая поверхность с радиусом кривизны, рассчитанным в соответствии с формулой (1). Над кюветой была установлена цифровая фотокамера Casio QV-R40 (на рисунке не показана), снабженная ПЗС-матрицей на 4 мегапикселя с 8-битным АЦП. Центр объектива камеры находился на расстоянии 3 см от оси пучка. При таком расположении ракурсными эффектами можно было пренебречь. Эта камера регистрировала отраженное экраном рассеянное из-

лучение; записанные кадры обрабатывались на компьютере. При этом можно было варьировать электронную чувствительность камеры, размер диафрагмы в ней, выдержку и фокусное расстояние объектива.

Отметим, что описанная выше схема эксперимента, в отличие от использованных в работах [1–3], позволяет одновременно проводить измерения как под очень малыми (вблизи оптической оси), так и под заметными (порядка 10°) углами на одной установке без изменения составляющих ее элементов.

Перед проведением измерений рассеянного излучения была выполнена калибровка фотокамеры. Для этого использовался фотодиод, работающий на длине волны 0.53 мкм, который мог измерять мощность излучения в диапазоне 10 мкВт – 1 Вт. Излучение лазера (в отсутствие кюветы с жидкостью) ослаблялось набором одинаковых нейтральных светофильтров равной толщины, измеренная мощность нормировалась на площадь сечения пучка и таким образом определялась интенсивность излучения I как функция числа k установленных светофильтров. В соответствии с законом Бугера

$$I = A \exp(-bk), \quad (2)$$

где A и b – константы, рассчитанные на компьютере, исходя из показаний фотодиода. Это же ослабленное фильтрами излучение освещало экран; отраженное от экрана излучение фотографировалось и оцифровывалось. (Ослабление было таким, что потемнения пленки в месте падения света не происходило.) Далее определялся усредненный по пикселям, соответствующим лазерному пятну, цифровой сигнал для 8-битной ПЗС-матрицы (возможно всего $2^8 = 256$ градаций освещенности). Выражение для измеренного таким образом цифрового сигнала ПЗС-матрицы как функции числа фильтров k имеет вид

$$I_1 = A_1 - b_1 k, \quad (3)$$

где A_1 и b_1 – константы, рассчитанные на компьютере для оцифрованного сигнала. Следовательно, с помощью ПЗС-матрицы выполняется логарифмирование интенсивности падающего на нее излучения. Находя число k из (3) и подставляя его в (2), получаем

$$I = A \exp\left(-b \frac{A_1 - I_1}{b_1}\right), \quad (4)$$

что позволяет установить однозначную связь между цифровым сигналом ПЗС-матрицы I_1 , соответствующим отраженному от экрана излучению, и интенсивностью I падающего на него излучения.

Для приведения в соответствие номера пикселя ПЗС-матрицы углу рассеяния θ , который отсчитывался от оптической оси, на экран была дополнительно нанесена шкала в угловых градусах. Шкала рассчитана исходя из фокусного расстояния кюветы с жидкостью. Фотография этой шкалы в обычном комнатном свете и последующая ее оцифровка позволили установить такое соответствие.

Обработка экспериментальных результатов проводилась следующим образом. Сначала оцифровывалась двумерная картина рассеяния, затем находился ее максимум, отвечающий прямому (нерассеянному) излучению. Оцифрованный сигнал, соответствующий прямому излучению, отвечает полному насыщению и равен 256 (в ус-

ловных единицах). Выбирался центральный пиксель в области насыщения. Найденному таким образом пикселю ставился в соответствие угол рассеяния $\theta = 0$. Кроме того, от этого пикселя отсчитывалось вверх и вниз по пять строк (каждая строка включает примерно 2400 пикселей) и проводилось усреднение по 10 строкам. Затем интенсивность рассеянного излучения вычислялась согласно соотношению (4) и строилась зависимость этой интенсивности от угла рассеяния θ .

Проведение количественных измерений предполагает измерение аппаратной функции установки. Для этой цели излучение зондирующего лазера (после ослабления фильтрами) пропускать сквозь пустую кювету, сразу за которой могла устанавливаться кварцевая цилиндрическая линза, фокусирующая излучение в ту же область на экране, что и кювета с жидкостью. На рис.3,а представлена зависимость от угла рассеяния θ интенсивности рассеянного излучения I_s для пустой кюветы с линзой. Экспериментальные значения хорошо аппроксимируются гауссовой зависимостью $I = I_0 \exp[-(\theta/\theta_0)^2]$ при $\theta_0 = 0.33^\circ$, что соответствует эффективной расходимости 4×10^{-3} рад. Это значение превышает расходимость лазерного пучка, что может быть обусловлено эффектами дифракции на апертурах установки и рассеянием на стенках кюветы и других неоднородностях (в частности, на частицах пыли). Полученное значение θ_0 позволяет для экспериментов с рассеянием в воде при наполненной кювете оценить диапазон углов вблизи $\theta = 0$, который соответствует падающему нерассеянному пучку и не учитывается при измерении индикатриссы рассеянного излучения. При обработке результатов мы полагали (с запасом), что исключаемый интервал $|\theta| \leq 0.8^\circ$.

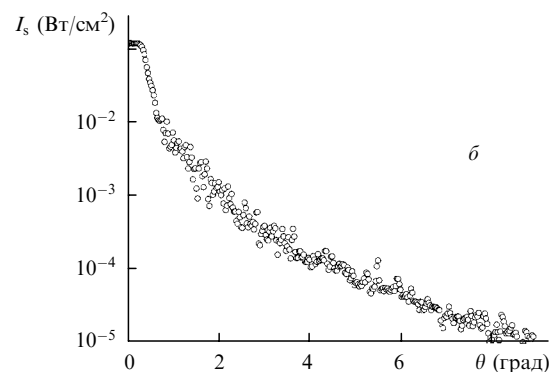
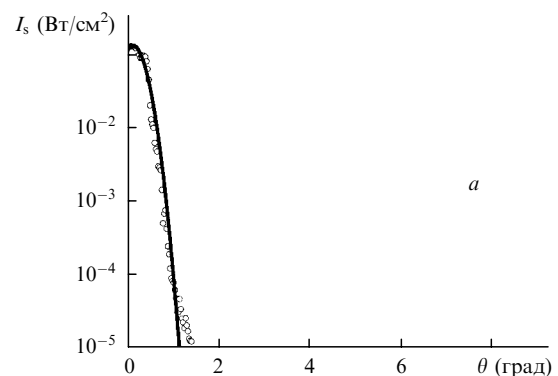


Рис.3. Угловые зависимости интенсивности зондирующего излучения для пустой кюветы с помещенной за ней фокусирующей линзой (а) и интенсивности излучения, рассеянного в полцилиндрической кювете с дважды дистиллированной водой (б).

3. Обсуждение результатов

Измеренная угловая зависимость интенсивности излучения $I_s(\theta)$, рассеянного в кювете с дважды дистиллированной водой, приведена на рис.3,б. Рассеяние в воде приводит к значительному уширению угловой зависимости по сравнению с зависимостью, приведенной на рис.3,а. Для предварительной оценки характерных для воды масштабов рассеивателей воспользуемся так называемыми координатами Гинье [14], т. е. рассмотрим зависимость измеренных значений I_s от квадрата вектора рассеяния (рис.4)

$$q^2 = \left(\frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right)^2 \approx \left(\frac{2\pi n \theta}{\lambda} \right)^2, \quad (5)$$

где $\lambda = 0.53$ мкм – длина волны лазерного излучения. Смысл такого представления экспериментальных результатов связан с тем, что при рассеянии сферическими частицами с оптической плотностью, значительно отличающейся от плотности окружающей жидкости, интенсивность малоуглового рассеяния, обусловленного главным образом дифракцией, описывается соотношением (см., напр., [15])

$$I_s(q) = I_s(0) \left[\frac{2J_1(qR)}{qR} \right]^2, \quad (6)$$

где $I_s(0)$ – интенсивность излучения, рассеянного под углом $\theta = 0$; R – радиус рассеивателя; J_1 – функция Бесселя первого порядка по аргументу qR . При малых аргументах ($qR < 2$) второй множитель в (6) можно заменить на $\exp[-(q^2 R^2)/4]$ и записать выражение для интенсивности рассеянного излучения в виде

$$I_s(q) \approx I_s(0) \exp\left(-\frac{q^2 R^2}{4}\right); \quad (7)$$

выражение (7) справедливо и для частиц несферической

формы с заменой величины R на эффективный радиус частицы [14]. Таким образом, согласно соотношению (7) начальный участок индикатриссы малоуглового рассеяния в координатах Гинье q^2, I_s описывается прямой линией, тангенс угла наклона которой в этих координатах определяется радиусом частиц R и равен $R^2/4$.

Оценим характерные масштабы рассеивателей в дистиллированной воде, выделяя на рис.4,а участки, близкие к прямолинейным [14]. Потребуем, чтобы при разбиении экспериментальных данных на такие участки был достигнут наибольший коэффициент достоверности аппроксимации

$$Q^2 = 1 - \frac{N^{-1} \sum_{i=1}^N (y_i - f_i)^2}{N^{-1} \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}, \quad (8)$$

где N – число точек на выбранном участке; y_i – экспериментальные значения интенсивности; f_i – значения функции аппроксимации на этом участке; \bar{y} – среднее арифметическое, вычисленное по экспериментальным точкам на данном участке; знаменатель дроби в (8) равен дисперсии. Максимальное значение $Q^2 = 1$ достигается на этом участке при идеальной аппроксимации $y_i = f_i$. Результаты проведенного эвристического разбиения на линейные участки приведены на рис.4,б–г.

Участок на рис.4,б целиком попадает в исключаемый интервал $|\theta| \leq 0.8^\circ$ и соответствует прямому (нерассеянному) излучению, имеющему угловое распределение интенсивности, весьма близкое к гауссову (см. рис.3,а). Экспериментальные точки в выбранных участках на рис. 4,б и г ложатся на соответствующие прямые линии с коэффициентом достоверности аппроксимации $Q^2 \approx 0.83$. Сделанное разбиение, по-видимому, является оптимальным, поскольку уменьшение (увеличение) участков, равно как их сдвиги по оси абсцисс и добавление новых участков (за счет уменьшения исходных), приводит к уменьшению Q^2 . В связи с этим в рамках выбранной модели

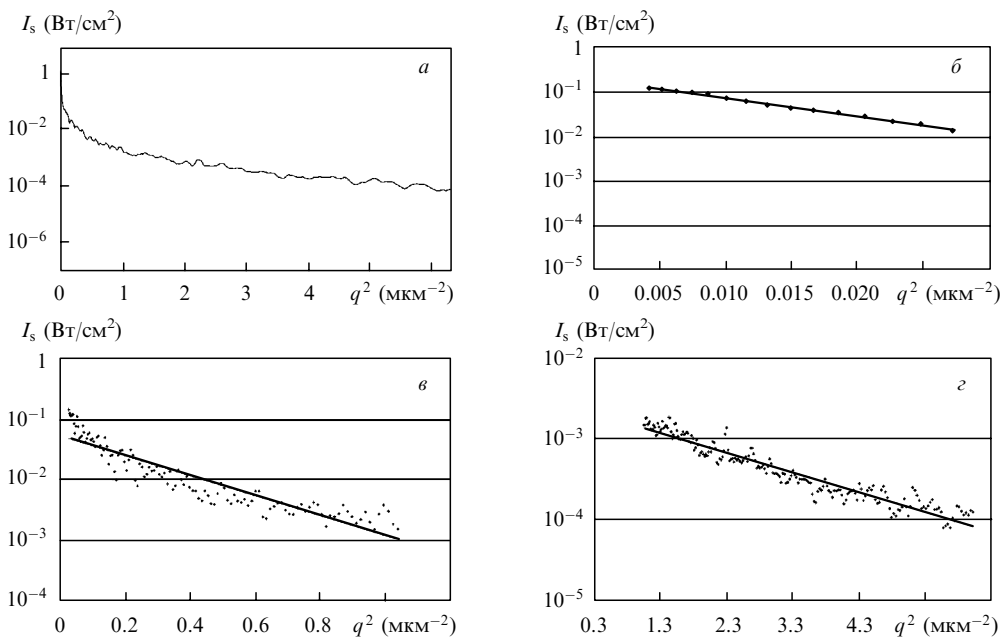


Рис.4. Угловые зависимости интенсивности рассеянного излучения в координатах Гинье q^2, I_s во всем диапазоне углов (а) и линейные аппроксимации экспериментальных данных на отдельных участках (б–г) при $I = 2 \times 10^5 \exp(-94.1q^2)$, $Q^2 = 0.989$ (б), $I = 522 \exp(-3.5q^2)$, $Q^2 = 0.83$ (в) и $I = 24.5 \exp(-0.20q^2)$, $Q^2 = 0.83$ (г).

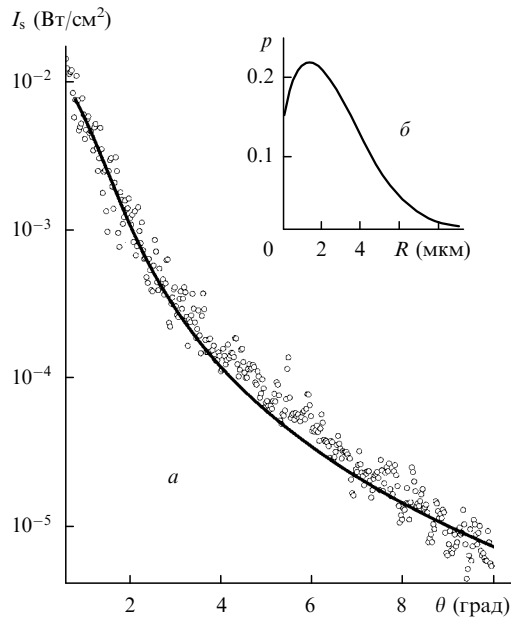


Рис.5. Экспериментальные данные и их аппроксимация по формуле (6) с распределением сферических частиц по радиусу (9) при $Q^2 = 0.93$ (а) и само распределение (9) при $g = 0.2$, $d = 4$ мкм (б).

обработки результатов можно сделать предварительный вывод о наличии в дважды дистиллированной воде рассеивателей с характерными размерами $R_1 \approx 3.7$ мкм и $R_2 \approx 0.9$ мкм. Следует отметить, что на угловой зависимости рассеянного излучения (рис.3,б) не наблюдается минимумов, характерных для рассеяния на частицах с фиксированным радиусом [14], как это следует, например, из соотношения (6). В рамках модели сферических частиц такая ситуация характерна для полидисперсной среды с рассеивателями, имеющими гладкую функцию распределения $p(R)$ по размерам и достаточно большую дисперсию. Например, для двухпараметрического распределения

$$p(R) = 2R^g d^{-g-1} \frac{\exp(-R^2 d^{-2})}{\Gamma(g/2 + 1/2)} \quad (9)$$

сферических частиц с индикатрисой рассеяния (6) при безразмерном подгоночном параметре $g = 0.2$ и размерном подгоночном параметре $d = 4$ мкм (рис.5,б) рассчитанная угловая зависимость $I_s(\theta)$ монотонна и аппроксимирует экспериментальные данные на отрезке $0.8^\circ < \theta < 10^\circ$ с коэффициентом достоверности $Q^2 = 0.93$ (рис.5,а). Отметим, что максимум функции распределения на рис.5,б соответствует $R = 1.3$ мкм. Полученные выше характерные масштабы в этом случае могут служить для оценки диапазона распределения сферических рассеивателей по радиусам. Для уточнения указанной функции распределения требуется дополнительная статистическая обработка результатов, в том числе с использова-

ние уточненных (по сравнению с формулой (6)) математических моделей индикатрисы рассеяния отдельной частицы, и проведение дополнительных экспериментов, например с изменением длины волны зондирующего излучения.

4. Заключение

Предварительные эксперименты по пропусканию лазерного излучения в дважды дистиллированной воде показали, что исследуемая жидкость, несмотря на тонкую очистку, содержит примеси микронного масштаба. Была предложена схема по проведению эксперимента по малоугловому рассеянию лазерного излучения в такой жидкости, позволяющая одновременно исследовать угловой спектр рассеяния как при малых (менее 0.1°), так и при больших (более 10°) углах рассеяния. Показано, что при прохождении через экспериментальную установку одномодового лазерного пучка в отсутствие исследуемой жидкости в основном сохраняется гауссов профиль этого пучка. Это позволило измерить аппаратную функцию установки. Анализ экспериментальных данных дал возможность найти некоторые параметры функции распределения рассеивателей по размерам, а именно показал, что максимум восстановленной функции распределения соответствует $R = 1.3$ мкм. Полученные результаты косвенно подтверждают выдвинутую ранее гипотезу о наличии в чистых жидкостях стабильных микропузырьков растворенного газа – бабстонов. Кроме того, описанная установка (в силу своей компактности) может быть использована для мониторинга загрязнений водоемов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 03-02-16589 и 02-02-16184), а также Фонда поддержки отечественной науки.

1. Jerlov N.G. *Marine Optics. Elsevier Oceanography Series* (Amsterdam–Oxford–New York: Elsevier Scientific Publ. Comp., 1976, v. 14).
2. Carpinetti M., Ferri F., Giglio M., Paganini E., Perini U. *Phys. Rev. A*, **42**, 7347 (1990).
3. Giordano R., Mallamace F., Micali M., Wanderlingh F., Baldini G., Doglia S. *Phys. Rev. A*, **28**, 3581 (1983).
4. Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В. *ЖЭТФ*, **101**, 512 (1992).
5. Bunkin N.F., Bunkin F.V. *Zs. Phys. Chem.*, **215**, 111 (2001).
6. Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В. *ЖЭТФ*, **123**, 828 (2003).
7. Bunkin N.F., Bunkin F.V. *Laser Phys.*, **3**, 63 (1993).
8. Бункин Н.Ф., Лобеев А.В. *Квантовая электроника*, **21**, 319 (1994).
9. Bunkin N.F., Lobeyev A.V., Mikhakevich V.G. *Phys. Vibrations*, **7**, 205 (1999).
10. Bunkin N.F., Lobeyev A.V., Lyakhov G.A., Ninham B.W. *Phys. Rev. E*, **60**, 1681 (1999).
11. Санкин Г.Н., Тесленко В.С. *ДАН*, **393**, 762 (2003).
12. Бункин Н.Ф., Лобеев А.В. *Письма в ЖЭТФ*, **58**, 91 (1993).
13. Bunkin N.F., Lobeyev A.V. *Phys. Lett. A*, **229**, 327 (1997).
14. Сверхун Д.И., Фейгин Л.А. *Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние* (М: Наука, 1986).
15. Шифрин К.С. *Введение в оптику океана* (Л.: Гидрометеиздат, 1983).