

Определение микроструктуры газовых пузырьков в глубоко очищенной воде по измерениям элементов матрицы рассеяния лазерного излучения

Н.Ф.Бункин, Н.В.Суязов, А.В.Шкирин, П.С.Игнатьев, К.В.Индукаев

Эксперименты по модуляционной интерференционной микроскопии и измерению элементов матрицы рассеяния света показали, что в очищенной от твердотельных примесей дважды дистиллированной воде присутствуют макроскопические рассеиватели оптического излучения. Из численных расчетов следует, что данные рассеиватели могут быть представлены в виде кластеров микронного размера, образованных полидисперсными воздушными пузырьками с эффективным радиусом 70–90 нм. Фрактальная размерность таких кластеров лежит в пределах 2.4–2.8, а их концентрация составляет $\sim 10^6$ см⁻³.

Ключевые слова: матрица рассеяния, фрактальные кластеры.

1. Введение. Постановка задачи

Измерение индикатрисы рассеянного лазерного излучения в гониометрической схеме является, как известно [1–7], наиболее эффективным методом исследования структуры, размеров и распределения рассеивающих объектов. В последние 10–15 лет все большую популярность приобретают методики, основанные на измерении поляризационных характеристик рассеяния, а именно угловых зависимостей элементов матрицы рассеяния. В данном случае речь идет о матрице Мюллера (см. [1–3, 8] и цитируемую там литературу). Эти методики находят широкое применение при исследовании состава космической пыли [4], вулканического пепла [5], структуры аэрозолей, образованных микрокристаллами льда и каплями воды [6, 7], и т. д. Как следует из анализа упомянутых работ, измерения угловых зависимостей коэффициентов матрицы Мюллера позволяют достаточно точно определить параметры распределения рассеивающих частиц по размерам. В том случае, если размер этих частиц превышает длину волны лазерного излучения (частицы Ми), можно по измерениям различных элементов матрицы Мюллера установить, являются ли данные частицы «монолитными» или они состоят из отдельных мономеров с размером меньше длины волны (т. е. из рэлеевских частиц) [9–11]. Более того, данные методики позволяют определить тип агрегации мономеров, в результате которой образовалась частица Ми [10].

Последнее обстоятельство является очень важным в контексте формулируемой ниже проблемы. Как показано в ряде работ, любая жидкость, насыщенная растворенным газом (например, атмосферным воздухом) и содержащая ионный компонент, неустойчива по отноше-

нию к спонтанному образованию сферических полостей нанометрового масштаба – бабстонов [12, 13]. Бабстоны (от bubbles stabilized by ions) – стабильные газовые нанопузырьки, стабильность которых обусловлена адсорбцией на их поверхности ионов одного знака. При этом возникающие силы кулоновского расталкивания, действующие вдоль поверхности бабстона, компенсируют силы поверхностного натяжения, что обуславливает механическое равновесие бабстона. Радиусы бабстонов в водных растворах электролита с концентрацией ионов $10^{15}–10^{16}$ см⁻³ (т. е. в разбавленных растворах) составляют 10–100 нм. В работах [12, 13] показано, что при достижении механического равновесия давление газа внутри отдельного бабстона равно давлению газа над поверхностью жидкости. Это обуславливает диффузионную (по отношению к газу внутри бабстона и к газу, растворенному в жидкости) устойчивость бабстона. Наконец, в работе [13] была решена задача о кулоновской экранировке заряженного бабстона в водном растворе электролита; в этой же работе было рассмотрено действие сил вязкого трения на заряженный бабстон, окруженный облаком противоионов. Вязкое трение эффективно «смывает» периферийные слои в облаке противоионов, и в равновесном состоянии возникают два типа составных частиц. Они представляют собой заряженные газовые ядра, окруженные облаком противоионов разной (но фиксированной) толщины. Показано, что эти составные частицы не являются электронеутральными, а имеют противоположные электрические заряды. Поэтому они коагулируют друг с другом в притягивающем кулоновском поле с образованием бабстонных кластеров. По развитой в [13] модели бабстонный кластер имеет характерный радиус ~ 0.5 мкм и включает в себя $\sim 10^2–10^3$ отдельных бабстонов. Отметим, что стабилизация пузырька за счет зарядки его поверхности является альтернативой механизму механической и диффузионной стабилизации, основанному на внедрении газовых молекул в поры и трещины твердотельных частиц (см. [14, 15]).

Настоящая работа посвящена экспериментальному подтверждению существования бабстонных кластеров в воде, очищенной от внешних твердотельных примесей.

Н.Ф.Бункин, Н.В.Суязов, А.В.Шкирин. Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: nbunkin@kapella.gpi.ru

П.С.Игнатьев, К.В.Индукаев. ООО «Лаборатории АМФОРА», Россия, 123007 Москва, ул. 5-я Магистральная, 11, офис 18

Поступила в редакцию 29 апреля 2008 г., после доработки – 3 октября 2008 г.

Эксперимент проходил в два этапа. На первом этапе образцы глубоко очищенной от твердых микропримесей воды, содержащей ионный компонент (удельное сопротивление составляло 2 МОм·см), исследовались с помощью модуляционного интерференционного микроскопа; также были исследованы известные образцы суспензий коллоидного кварца и полистирольного латекса, растворенных в той же воде. Отметим, что используемый нами микроскоп позволяет определять не только размеры частиц, диспергированных в воде, но и их оптическую плотность. В эксперименте было получено, что в воде, свободной от внешних примесей, действительно существуют такие частицы микронного размера, и оптическая плотность таких частиц меньше оптической плотности самой воды. На втором этапе исследовались угловые зависимости элементов матрицы Мюллера для тех же образцов воды, а также для суспензий коллоидного кварца и латекса. В этих экспериментах были уточнены данные, полученные с помощью модуляционного интерференционного микроскопа. Кроме того, было доказано, что частицы микронного размера, существующие в очищенной от внешних примесей воде, состоят, в свою очередь, из наномасштабных мономеров.

Отметим, что настоящие исследования развивают на качественно новом уровне более ранние работы [16–18] по данной тематике. Следует также сказать, что в данной работе мы не приводим никаких теоретических моделей, описывающих нуклеацию бабстонов, их стабилизацию в результате специфической адсорбции ионов на их поверхности и их диффузионно-контролируемую коагуляцию с образованием бабстонных кластеров. На наш взгляд, соответствующую теорию следует опубликовать в отдельной работе.

2. Эксперимент по модуляционной интерференционной лазерной микроскопии

Используемый в эксперименте микроскоп МИМ-3 (производство ООО «Лаборатории Амфора») подробно описан в [18, 19]. Это двухканальный прибор, в котором один измерительный канал – классический микроскоп белого света, а второй – собственно лазерный интерферометр высокого разрешения, работающий на длине волны 532 нм. Интенсивность лазерного излучения на исследуемом образце (при фокусировке с помощью микрообъектива и набора диафрагм, см. ниже) составляет ~ 1 Вт/см², что с учетом малого поглощения (для дистиллированной воды коэффициент поглощения на данной длине волны составляет $\sim 10^{-4}$ см⁻¹) позволяет пренебречь нагревом образца. Используя изображение образца в белом свете (соответствующий канал имеет в 100 раз больший размер поля зрения, чем интерференционный канал), можно выбрать интересующий нас фрагмент образца, который далее исследуется в режиме когерентной фазовой микроскопии.

Интерференционный канал прибора схематически изображен на рис.1. Схема этого канала с точностью до использования микрообъективов совпадает со схемой интерферометра Маха–Цендера. Отличительной особенностью данной установки является наличие фазового модулятора в опорном плече. Кювета с жидкостью размещается на передвижном столе под микрообъективом О1. Сколлимированный пучок лазерного излучения проходит через полуволновую пластинку $\lambda/2$ и затем расщеп-

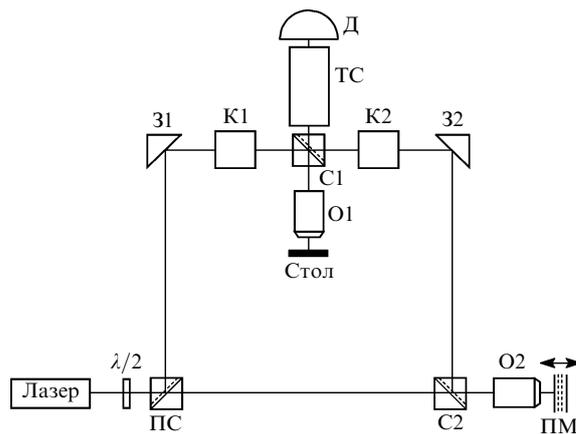


Рис.1. Схема интерференционного канала микроскопа МИМ-3.

ляется на светоделителе с поляризационным покрытием ПС. Элементы К1 и К2 являются комбинациями четверть- и полуволновых фазовых пластинок и необходимы для коррекции поляризации излучения в обоих каналах. Управляя угловым положением пластинки $\lambda/2$, можно перераспределять мощность излучения между двумя расщепленными пучками для обеспечения оптимального контраста интерферограммы независимо от скачка оптической плотности исследуемого объекта по отношению к оптической плотности окружающей среды.

Один из расщепленных пучков (объектный), отразившись от зеркала З1, вторично расщепляется на светоделителе С1; та его часть, которая испытала отражение, попадает в микрообъектив О1 и освещает кювету с жидкостью, причем становится возможным исследование распределения разности фаз объектного и опорного пучков вдоль выбранной плоскости в объеме жидкости. Положение этой плоскости по высоте слоя жидкости определяется соответствующей настройкой микрообъектива О1. Свет, прошедший через объект в жидкости и отраженный зеркальной подложкой кюветы (устройство кюветы с жидкостью описано ниже) собирается тем же микрообъективом О1; далее этот свет проходит через светоделитель С1 и через телескопическую систему ТС попадает на CMOS матрицу Д. Отметим, что использование микрообъектива О1 накладывает определенные ограничения на толщину слоя жидкости, а именно, микрообъектив О1 жестко фокусирует лучи, освещающие исследуемый объект; за фокальной областью эти лучи расходятся, отражаются от зеркальной подложки и вновь попадают на тот же микрообъектив О1. Как будет показано ниже, для получения интерферограммы используются параксиальные лучи, угол отклонения которых от оптической оси при фокусировке и последующем отражении мал; именно такие лучи и попадают после отражения в апертуру микрообъектива О1. Ясно, однако, что при фиксированной апертуре микрообъектива О1 число таких лучей тем больше, чем меньше расстояние между фокусом микрообъектива О1 и зеркальной подложкой.

Опорный пучок после прохождения светоделителя ПС попадает на светоделитель С2. При этом часть пучка проходит через микрообъектив О2, аналогичный микрообъективу О1. Вблизи фокальной плоскости микрообъектива О2 размещен пьезомодулятор ПМ, состоящий из плоского зеркала, которое закреплено на пьезоэлементе, подключенном к генератору синусоидальных колебаний. Отразившись от зеркала пьезомодулятора,

опорный пучок вновь проходит через микрообъектив О2 и попадает на светоделитель С2, а затем, отразившись от зеркала З2, попадает на светоделитель С1, где смешивается с объектным пучком, проходит через телескопическую систему ТС и попадает на матрицу Д. Возникающая на матрице динамическая интерференционная картина обрабатывается персональным компьютером.

Интенсивность излучения, измеряемая матрицей Д в каждом пикселе, описывается формулой $I = I_1 + I_2 + 2(I_1 I_2)^{1/2} \cos \delta + I_n$, где I_1 и I_2 – интенсивности опорной и предметной волн соответственно; I_n – интенсивность фонового (некогерентного) излучения; δ – фазовый сдвиг между опорной и предметной волнами; именно последний параметр и представляет для нас интерес. Для определения величины δ для каждого пикселя матрицы Д проводятся последовательные измерения интенсивности при четырех фиксированных значениях Δ_i ($i = 1, 2, 3, 4$) фазовых сдвигов, вызванных изменением длины плеча опорного канала с помощью фазового модулятора. Для каждого пикселя решается система из четырех уравнений:

$$I(1) = I_1 + I_2 + 2(I_1 I_2)^{1/2} \cos(\delta + \Delta_1) + I_n,$$

$$I(2) = I_1 + I_2 + 2(I_1 I_2)^{1/2} \cos(\delta + \Delta_2) + I_n,$$

$$I(3) = I_1 + I_2 + 2(I_1 I_2)^{1/2} \cos(\delta + \Delta_3) + I_n,$$

$$I(4) = I_1 + I_2 + 2(I_1 I_2)^{1/2} \cos(\delta + \Delta_4) + I_n.$$

Измеряя величину δ для каждого пикселя матрицы, мы фактически получаем распределение оптической плотности в плоскости матрицы. Отметим, что интерференция опорной и предметной волн лучше всего реализуется для параксиальных лучей (вклад некогерентного фона I_n при этом будет подавлен), поэтому выбирается некоторая область матрицы Д (площадь этой области значительно меньше площади матрицы), на которую попадают параксиальные лучи; именно для этой области и записывается интерференционная картина. Участок объекта, который удастся таким образом обработать, определяется коэффициентом увеличения микрообъектива О1, и все же это будет лишь малая часть исследуемого объекта. Перемещая стол в плоскости, перпендикулярной оптической оси, с шагом, величина которого определяется площадью выбранной области, и снимая на каждом шаге интерферограмму, удается получить распределение оптической плотности вдоль всего исследуемого объекта с заданной точностью.

Кювета, содержащая жидкость, схематически изображена на рис.2. Капля жидкости помещалась на поверхность отполированного плоского алюминиевого зеркала с напыленным прозрачным слоем Al_2O_3 . На поверхность этого слоя были нанесены золотые электроды, на которые подавалось постоянное напряжение до 500 В для определения знака электрического заряда частиц в жидкости. Для фиксации толщины слоя жидкости нами использовались тефлоновые прокладки толщиной 10 мкм, имеющие форму полукольца (в виде буквы С). К этим прокладкам сверху с помощью кольцевой струбины прижималось покровное стекло толщиной 0,17 мм; все покровные стекла использовались один раз. Перед каждым измерением поверхности зеркала и покровного стекла обезжиривались, вначале этиловым спиртом, а затем

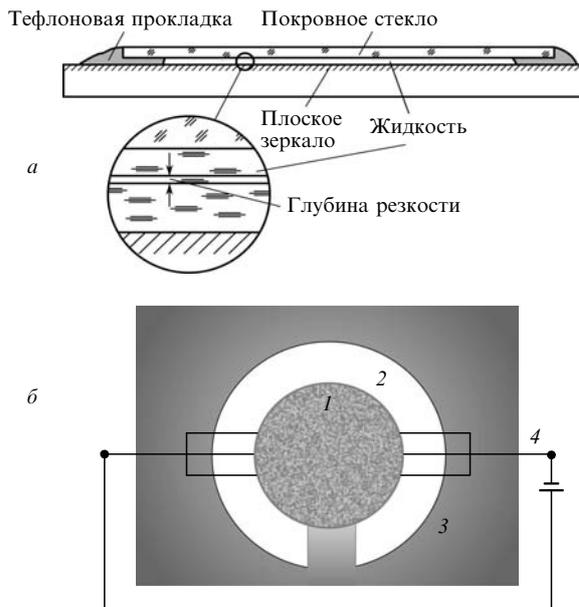


Рис.2. Схема кюветы с исследуемой жидкостью – вид спереди (а) и вид сверху (б): 1 – слой жидкости; 2 – тефлоновая прокладка; 3 – алюминиевая подложка; 4 – электроды.

толулом. Отметим, что поверхностям, контактирующим с водой, исходно не придавались ни гидрофобные, ни гидрофильные свойства. Отметим также, что при заливке жидкости в кювету специальное внимание уделялось отсутствию «островков» воздуха в заполненной кювете: весь внутренний объем кюветы, ограниченный тефлоновой прокладкой, должен был быть однородно заполнен; вместе с тем, в разрыве тефлоновой прокладки (рис.2,б) имел место контакт жидкости с атмосферным воздухом. Площадь слоя жидкости в кювете составляла $\sim 1 \text{ см}^2$, глубина резкости используемого микрообъектива О1 равнялась $\sim 3 \text{ мкм}$, т. е. была существенно меньше толщины жидкой пленки. Это позволяло получать изображение высокой контрастности в белом свете частиц внутри слоя жидкости, непосредственно прилегающего к покровному стеклу, а также сканировать изображение по глубине жидкости.

Сама установка была откалибрована с помощью отражательных эшелонов Майкельсона с различными высотами ступеньки (при этом минимальная высота ступеньки составляла 5 нм), а также по монодисперсным сферическим частицам коллоидного кварца с радиусами 0.43, 0.8 и 2.6 мкм. В описываемом эксперименте были изучены образцы дважды дистиллированной воды, очищенной от твердотельных микропримесей с помощью пористого мембранного фильтра «ФиТреМ 1» со средним радиусом поры 100 нм, а также суспензии частиц коллоидного кварца радиусом 0.8 мкм и частиц полистирольного латекса радиусом 200 нм в этой же воде. Как уже отмечалось, удельное сопротивление образцов исследуемой воды составляло 2 МОм·см, т. е. эти образцы не подвергались деионизации.

На фотографии, полученной в белом свете микроскопа (рис.3,а), видны частицы коллоидного кварца радиусом 0.8 мкм в чистой воде после их седиментации на дно кюветы. Взаимное расположение этих частиц скорее случайное, чем упорядоченное, а сами частицы имеют тенденцию к коагуляции. На рис.3,б приведено распределе-

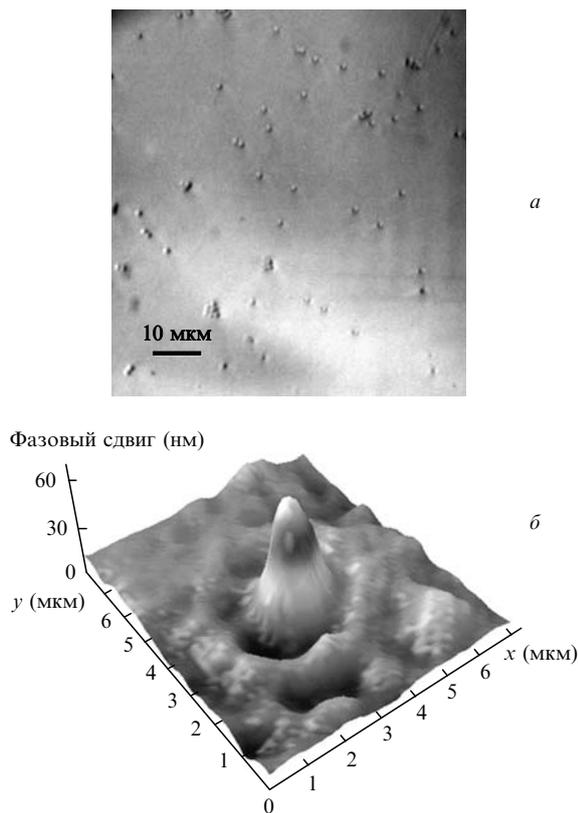


Рис.3. Фотография частиц коллоидного кварца в белом свете микроскопа (а) и распределение фазового сдвига на частице коллоидного кварца (б).

ние оптической плотности, измеренное в окрестности одной кварцевой частицы. На этом рисунке по вертикальной оси отложена оптическая разность хода (фазовый сдвиг) в единицах $\lambda\delta$, где λ – длина волны. Таким образом, фазовый сдвиг условно измеряется в нанометрах (с учетом поправок на аппаратную функцию установки, измеренную для сферических частиц), а горизонтальные оси x и y задают плоскость, в которой лежит частица. Фактически по ним можно определить размер исследуемых частиц. Видно, что оптически более плотным частицам соответствует положительный сдвиг фаз (коэффициенты преломления n плавленого кварца и воды на длине волны 532 нм составляют 1.46 и 1.33 соответственно).

На рис.4 приведено распределение оптической плотности (сдвига фаз) в окрестности частицы латекса радиусом 0.2 мкм; отметим, что для частиц латекса не удается получить фотографий высокого качества в белом свете. Как и должно быть, оптическая плотность данной частицы (полистирол, $n = 1.59$) выше оптической плотности воды.

На рис.5,а, приведена полученная в белом свете фотография границы «слой жидкости – атмосфера» для чистой воды в месте разрыва прокладки С-типа. На этом рисунке виден участок границы «вода – воздух» (широкая черная полоса): воздух находится снизу от границы, а вода – сверху. Распределение сдвига фазы поперек границы приведено на рис.5,б. Видно, что на границе происходит скачок оптической плотности; при этом для газовой среды фазовый сдвиг уменьшается. Толщина пограничного слоя жидкости, внутри которого резко падает ее оптическая плотность, определяется по координатам в плоскости x и y данного рисунка.

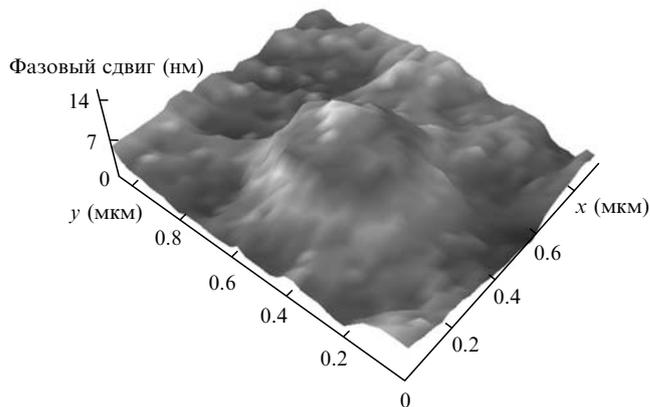


Рис.4. Распределение фазового сдвига на частице полистирольного латекса.

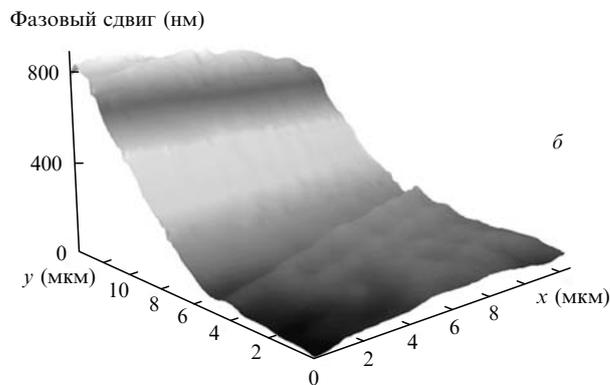
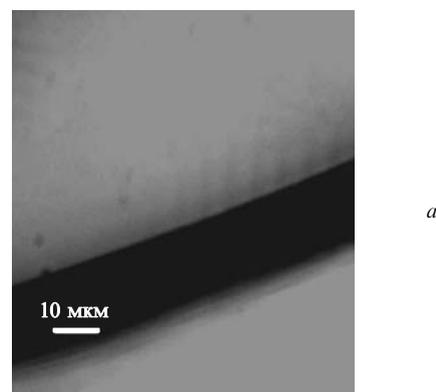


Рис.5. Фотография границы «жидкость – воздух» в области разрыва тefлоновой прокладки (а) и распределение фазового сдвига поперек этой границы (б).

На рис.6,а показан слой чистой воды вдали от границы. Отчетливо видна макроскопическая частица размером ~ 1 мкм, расположенная вблизи поверхности покровного стекла. На рис.6,б представлено распределение оптической плотности этой частицы. Видно, что данная частица оптически менее плотная, чем окружающая вода (как и в случае границы «вода – воздух», фазовый набег на этой частице отрицателен). Такой частицей может быть только газовый пузырек (или бабстонный кластер), т.к. возможность случайного попадания в ячейку из внешней среды частицы с меньшей оптической плотностью исключалось специальными мерами обеспыливания лабораторной установки. Поскольку исследуемая жидкость не была предварительно отгазована, в газовых пузырьках содержится растворенный воздух.

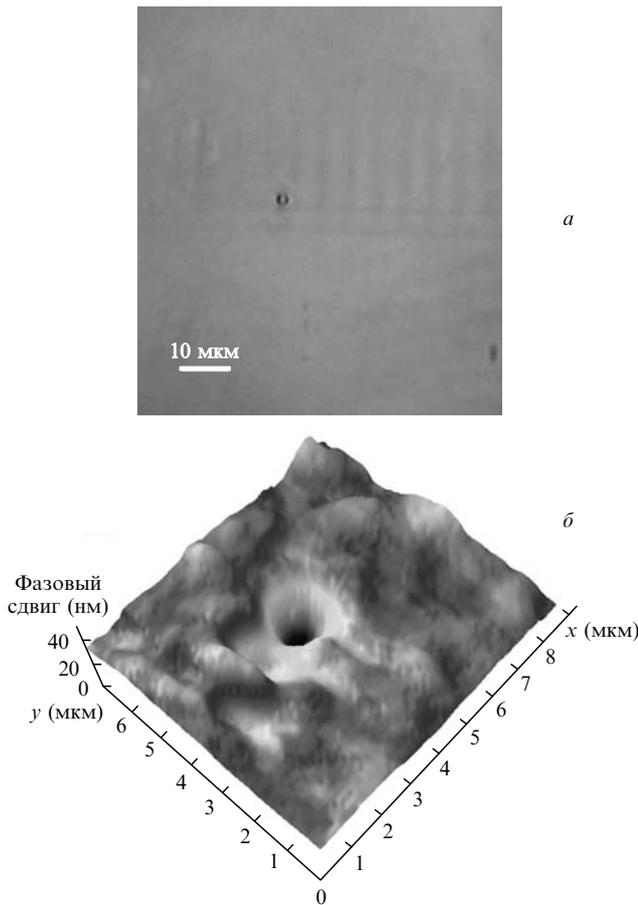


Рис.6. Фотография макроscopicкой частицы малой оптической плотности в белом свете микроскопа (а) и распределение фазового сдвига на макроscopicкой частице малой оптической плотности (б).

Для исследованных в данной работе частиц коллоидного кварца, латекса и обнаруженных в очищенной от примесей воде частиц с малой оптической плотностью строились гистограммы по размерам r , которые затем аппроксимировались логнормальным распределением. Соответствующие распределения с рассчитанными значениями параметров

$$r_{\text{eff}} = \frac{\int_0^\infty \rho(r)r^3 dr}{\int_0^\infty \rho(r)r^2 dr},$$

$$v_{\text{eff}} = \frac{\int_0^\infty \rho(r)(r - r_{\text{eff}})^2 r^2 dr}{r_{\text{eff}}^2 \int_0^\infty \rho(r)r^2 dr},$$

где $\rho(r)$ – распределение плотности вероятности (в данном случае логнормальное распределение), приведены на рис.7.

Частицы малой оптической плотности сохраняют свою форму в течение всего эксперимента (десять минут), т. е. они фактически квазистабильны. Если эти частицы в действительности являются воздушными пузырьками микронного размера, то можно привести по крайней мере два механизма их квазистабильности. Первый связан с генерацией таких пузырьков на устойчивых гидрофобных дефектах покровного стекла. Второй механизм предполагает их одновременное механическое и диффузионное равновесие не только вблизи твердой поверхности, но и в объеме жидкости. В этом случае давление газа внутри пузырька должно быть равно давлению

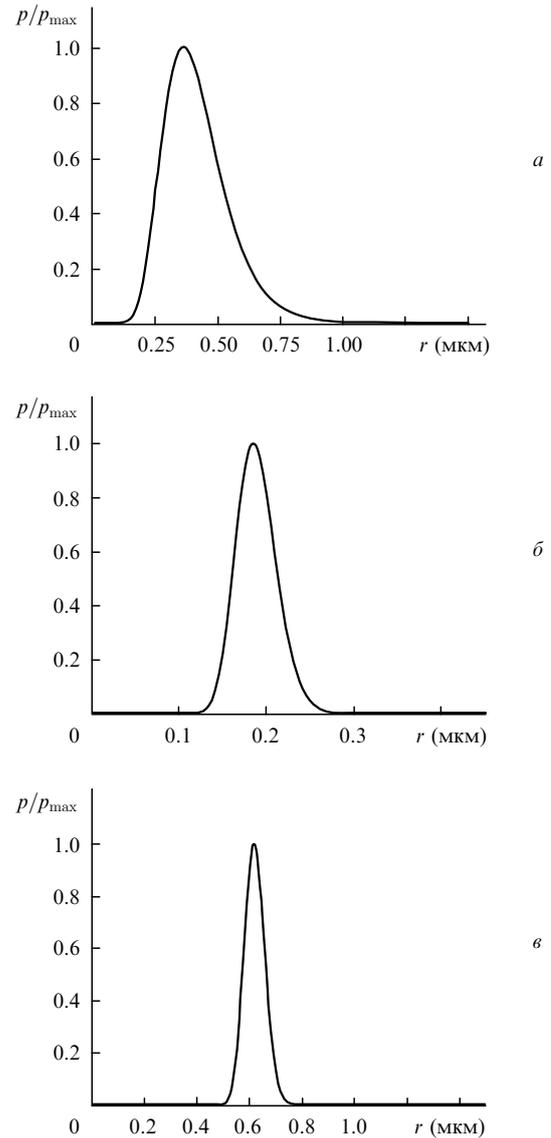


Рис.7. Восстановленные по гистограммам, полученным с помощью микроскопа, логнормальные распределения размеров макроscopicких частиц малой оптической плотности ($r_{\text{eff}} = 1 \text{ мкм}$, $v_{\text{eff}} = 0.1$) (а), частиц полистирольного латекса ($r_{\text{eff}} = 195 \text{ нм}$, $v_{\text{eff}} = 0.015$) (б) и частиц коллоидного кварца ($r_{\text{eff}} = 0.625 \text{ мкм}$, $v_{\text{eff}} = 0.004$) (в).

нию над поверхностью жидкости, а силы поверхностного натяжения должны быть каким-то образом скомпенсированы. Такие условия реализуются для бабстонов и бабстонных кластеров, причем компенсация сил поверхностного натяжения достигается благодаря зарядке поверхности пузырька ионами одного знака. Последнее подтверждается многочисленными экспериментами с приложением электростатического поля к микронным частицам малой оптической плотности. Было установлено, что эти частицы движутся в сторону положительного электрода, т. е. они имеют отрицательный заряд. В этих экспериментах мы не пытались измерить в точности величину заряда частицы (эксперименты по детальному измерению величины отрицательного заряда на частицах нами проводятся в настоящее время). Для нас было важно само наличие такого заряда. Отметим также, что отрицательный заряд наблюдаемых частиц косвенно подтверждается их способностью двигаться под действием электростатического поля. Как известно (см., напр., [20 –

23)), на границе «вода – стекло» происходит диссоциация концевых групп:



причем в нейтральной воде и в щелочном водном растворе положительный ион H^+ имеет возможность переходить в жидкость, и граница «вода – стекло» оказывается отрицательно заряженной. Таким образом, вблизи заряженной границы на отрицательную частицу действует направленная вниз сила кулоновского отталкивания, которая уравнивается направленной вверх силой Архимеда, т. е. около такой границы отрицательно заряженные частицы обладают нейтральной плавучестью и могут двигаться во внешнем кулоновском поле. Следует сказать, что форма этих частиц не искажается вблизи границы, что важно для интерпретации результатов, приведенных ниже.

Далее описан эксперимент по измерению угловых зависимостей матрицы Мюллера, результаты которого в совокупности с приведенными выше результатами позволяют однозначно интерпретировать микронные частицы, спонтанно возникающие в очищенной воде, как бабстонные кластеры.

3. Измерение угловых зависимостей элементов матрицы Мюллера

3.1. Теоретическая часть

Пусть элемент объема рассеивающей среды облучается плоской монохроматической волной с волновым вектором \mathbf{k}_{inc} , направленным вдоль оси z (рис.8). Направление наблюдения рассеянной волны задается волновым вектором $\mathbf{k}_{\text{sca}}(\varphi, \theta)$. Поскольку все характеристики рассеивателей распределены в пространстве равномерно, выберем в качестве плоскости рассеяния (наблюдения) плоскость xz , соответствующую азимутальному углу рассеяния $\varphi = 0$. В этом случае направление распространения рассеянного излучения однозначно определяется полярным углом рассеяния θ . Амплитуды падающей и рассеянной волн связаны между собой следующим соотношением [2]:

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel}^{(\text{sca})} \\ E_{\perp}^{(\text{sca})} \end{pmatrix} = \frac{\exp[ik(R-z)]}{-ikR} \begin{pmatrix} A_1 & A_2 \\ A_3 & A_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel}^{(\text{inc})} \\ E_{\perp}^{(\text{inc})} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

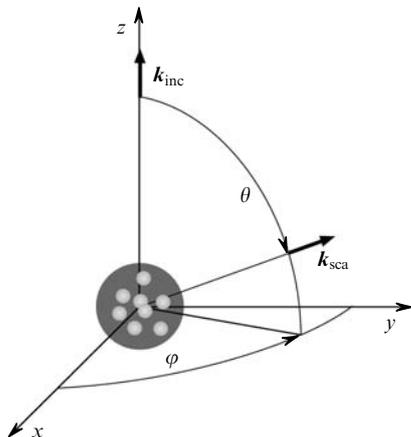


Рис.8. Геометрия эксперимента по светорассеянию.

где A_1, A_2, A_3 и A_4 – элементы, формирующие амплитудную матрицу рассеяния и зависящие от угла рассеяния и ориентации частицы по отношению к вектору напряженности электромагнитного поля падающей волны; $k = 2\pi \times \lambda^{-1}$ – волновое число; λ – длина волны излучения; R – расстояние между рассеивателем и детектором; поглощением излучения всюду пренебрегаем. Компоненты E_{\parallel} и E_{\perp} представляют собой перпендикулярные и параллельные компоненты вектора напряженности электрического поля по отношению к плоскости наблюдения. Поскольку в экспериментах измеряется интенсивность (усредненный по времени квадрат амплитуды), необходимо знать соотношения именно между интенсивностями падающей и рассеянной волн. Интенсивность и состояние поляризации пучка света полностью описываются вектором Стокса [1, 2, 8]:

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle E_{\parallel} E_{\parallel}^* + E_{\perp} E_{\perp}^* \rangle \\ \langle E_{\parallel} E_{\parallel}^* - E_{\perp} E_{\perp}^* \rangle \\ \langle E_{\parallel} E_{\perp}^* + E_{\perp}^* E_{\parallel} \rangle \\ \langle i(E_{\parallel} E_{\perp}^* - E_{\perp}^* E_{\parallel}) \rangle \end{pmatrix}, \quad (2)$$

где I – полная интенсивность; Q – разность интенсивностей световых волн, поляризованных параллельно и перпендикулярно плоскости падения волны; U – разность интенсивностей световых волн, прошедших через линейные поляризаторы и поляризованных под углами $+45^\circ$ и -45° относительно нормали к плоскости падения волны; V – разность интенсивностей циркулярно поляризованных волн правой и левой поляризации. Взаимодействие между световой волной и рассеивающим объектом может быть описано преобразованием вектора Стокса падающей волны \mathbf{S}_{inc} в вектор Стокса рассеянной волны \mathbf{S}_{sca} :

$$\mathbf{S}_{\text{sca}} = [\mathbf{F}]\mathbf{S}_{\text{inc}}, \quad (3)$$

или

$$\begin{pmatrix} I_{\text{sca}} \\ Q_{\text{sca}} \\ U_{\text{sca}} \\ V_{\text{sca}} \end{pmatrix} = \frac{1}{k^2 R^2} \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & F_{14} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} & F_{24} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} & F_{34} \\ F_{41} & F_{42} & F_{43} & F_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} I_{\text{inc}} \\ Q_{\text{inc}} \\ U_{\text{inc}} \\ V_{\text{inc}} \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где $[\mathbf{F}]$ – 4×4 -матрица Мюллера, или матрица рассеяния.

Элемент $F_{11}(\theta)$ описывает индикатрису рассеяния естественного (случайно поляризованного) света, а интегральная величина

$$C_{\text{sca}} = \frac{2\pi}{k^2} \int_0^\pi F_{11}(\theta) \sin \theta d\theta \quad (5)$$

– полное сечение рассеяния света. Для рассеивателей, которые имеют плоскость симметрии и ориентированы случайно, матрица Мюллера имеет блочно-диагональный вид:

$$[\mathbf{F}(\theta)] = \frac{1}{k^2 R^2} \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & 0 & 0 \\ F_{12} & F_{22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & F_{33} & F_{34} \\ 0 & 0 & -F_{34} & F_{44} \end{pmatrix}. \quad (6)$$

Для малых по сравнению с длиной волны, т. е. рэлеевских, частиц матрица Мюллера принимает вид

$$[F(\theta)] = \frac{B}{k^2 R^2} \times \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta) & \frac{1}{2}(\cos^2 \theta - 1) & 0 & 0 \\ \frac{1}{2}(\cos^2 \theta - 1) & \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cos \theta \end{pmatrix}, (7)$$

где

$$B = x^6 \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right|^2. (8)$$

Здесь $x = ka = 2\pi a/\lambda$ – так называемый параметр размера; a – радиус сферической частицы; m – комплексный показатель преломления частицы по отношению к показателю преломления среды. Отметим, что для рэлеевских частиц $x = 1$, а частицы, для которых это условие не выполнено, будем далее называть рассеивателями Ми.

Более сложные системы, такие как случайно распределенные по размерам, ориентациям и типу агрегации кластеры сферических частиц рэлеевского типа, характеризуются матрицей рассеяния, имеющей приблизительно блочную диагональную структуру [9]: «нулевые» матричные элементы, по крайней мере на порядок меньшие минимального ненулевого матричного элемента. В соответствии с результатами численного моделирования рассеяния света на кластерах [9], характер зависимости $F_{11}(\theta)$ определяется главным образом размером мономеров и их количеством в кластере.

3.2. Экспериментальная часть

В описываемом ниже эксперименте по измерению элементов матрицы рассеяния исследовались образцы той же воды, что и в эксперименте с модуляционным интерференционным микроскопом. Кроме того, в целях калибровки установки были изучены суспензии коллоидного кварца и полистирольного латекса в этой воде (суспензия коллоидного кварца исследовалась при разных его концентрациях). Эти концентрации получались в результате кратного разведения суспензии с исходной концентрацией n_1 , которая определялась с помощью микроскопа путем непосредственного подсчета частиц в слое

жидкости с фиксированной высотой и площадью. Было установлено, что для частиц коллоидного кварца $n_1 \approx 2.1 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$, и измеренные значения n_1 у разных образцов практически одинаковы. В то же время значения n_1 для латекса испытывали от образца к образцу большой разброс, что, по-видимому, связано с общей проблемой визуализации частиц латекса в воде. Во-первых, эти частицы трудно различимы в белом свете микроскопа (что связано с их размером), т. е. для их наблюдения могут использоваться только методы модуляционной интерференционной микроскопии. Во-вторых, принципиальное различие между частицами коллоидного кварца и латекса заключается в том, что частицы кварца оседают на дно кюветы (рис.2), где остаются в неподвижном состоянии в течение всего времени наблюдения, а следовательно, их количество определить нетрудно. В то же время более мелкие и менее плотные частицы латекса распределены, по-видимому, по высоте слоя воды, поэтому для их подсчета необходимо сканировать фокус микрообъектива О1 по высоте, т. е. снимать высотное распределение оптической плотности суспензии латекса. Необходимо также учитывать диффузию частиц в жидкости. При этом время получения одного изображения типа приведенных на рис.3,б, 4, 5,б и 6,б составляет несколько секунд (что связано со спецификой получения такого изображения и с последующей компьютерной обработкой). За это время частица латекса в результате диффузии покидает область фокуса микрообъектива О1, т. е. по сути становится ненаблюдаемой. Таким образом, удается различить только частицы латекса, прилипшие ко дну либо к покровному стеклу кюветы. С этим, видимо, и связан большой разброс в определении n_1 для латекса. По этой причине в эксперименте по измерению элементов матрицы рассеяния не была изучена концентрационная зависимость для суспензии латекса.

Измерение элементов матрицы рассеяния проводилось с помощью модуляционного лазерного поляриметра, в котором используется гониометрическая схема регистрации рассеянного излучения (рис.9). Экспериментальная установка включает в себя непрерывный лазер с длиной волны излучения 532 нм, электрооптический модулятор ЭОМ на кристалле ниобата лития, главные оси которого ориентированы под углом $\gamma = +45^\circ$ к плоскости наблюдения, две четвертьволновые пластины ($\lambda/4(1)$, $\lambda/4(2)$), линейный поляризатор П1 и линейный поляризатор-анализатор П2. Важным элементом установки явля-

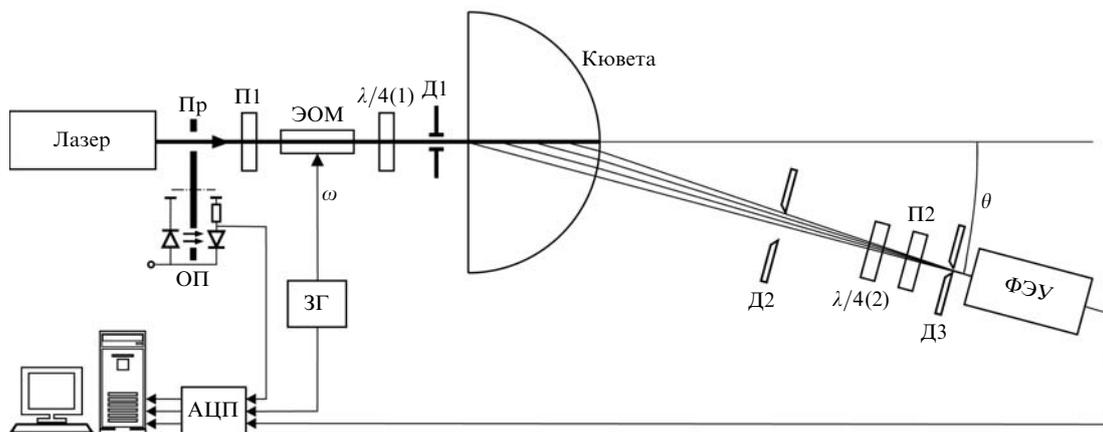


Рис.9. Схема модуляционного лазерного поляриметра.

ется полуцилиндрическая кювета, изготовленная из пирекса и имеющая радиус $R = 6$ см, которая после заполнения исследуемой жидкостью превращается в собирающую цилиндрическую линзу, усиливающую слабый сигнал рассеяния. Фокусное расстояние такой линзы $f = R_c n \times (n - 1)^{-1} = 24$ см, где $n = 1.33$ – коэффициент преломления воды. Фокусное расстояние кюветы с жидкостью определялось экспериментально, причем эти измерения подтверждались оценкой по приведенной выше формуле. Установка содержала ирисовую (Д1), круглую (Д2) и щелевую (Д3) диафрагмы, фотоэлектронный умножитель ФЭУ, а также низкочастотный генератор ЗГ, формирующий управляющий сигнал на электродах модулятора с частотой $\omega/2\pi = 1.7$ кГц. Оптопара ОП с прерывателем Пр была необходима для синхронного детектирования интенсивности рассеянного излучения. С целью автоматизации измерений использовался персональный компьютер, соединенный с аналогово-цифровым преобразователем АЦП. Ирисовая диафрагма Д1 устанавливалась непосредственно перед кюветой и минимизировала вклад в полезный сигнал излучения, рассеянного на оптических элементах, расположенных до кюветы. Круглая диафрагма Д2 устанавливалась сразу после кюветы и имела двойное назначение. Во-первых, специальная конструкция этой диафрагмы позволяла минимизировать вклад в сигнал от паразитных бликов, а во-вторых, она «вырезала» под фиксированным углом рассеяния θ отрезок длиной $d/\sin\theta$ (где $d = 8$ мм – диаметр диафрагмы) из протяженного источника рассеянного излучения, каковым служил трек лазерного луча в кювете. Последнее было необходимо для уменьшения aberrаций линзы-кюветы с исследуемой жидкостью. Щелевая диафрагма Д3 устанавливалась в фокусе линзы, образованной кюветой с жидкостью, непосредственно перед катодом ФЭУ. ФЭУ с диафрагмой Д3, а также некоторые поляризационные элементы (они варьировались в зависимости от измеряемого матричного элемента) устанавливались на подвижном рельсе гониометра, который при измерениях отклонялся от оптической оси на угол θ (угол рассеяния). Сама оптическая ось была задана падающим лазерным пучком. Таким образом, на катод ФЭУ попадали только те лучи, которые были рассеяны и сфокусированы линзой-кюветой под определенным углом θ .

Отметим, что особое внимание уделялось минимизации рассеяния на входном и выходном окнах кюветы, что достигалось их полировкой, обезжириванием и обеспыливанием. Калибровка гониометра по углам осуществлялась следующим образом. Перед проведением измерений подвижный рельс гониометра ориентировался вдоль лазерного луча. Это положение достигалось при получении максимального сигнала ФЭУ. Такая ориентация подвижного рельса соответствовала показанию шкалы гониометра $\theta = 0$, т. е. направлению вдоль оптической оси. От этого положения и отсчитывались углы рассеяния.

Рассмотрим принцип действия поляриметра. Излучение лазера проходит через поляризатор П1, который задает исходный вектор Стокса

$$\mathbf{S}_0 = I_0(1 \ 1 \ 0 \ 0)^T,$$

где I_0 – интенсивность выходного лазерного излучения. Преобразование исходного вектора Стокса \mathbf{S}_0 всей оптической системой представляет собой последовательное умножение этого вектора на матрицы Мюллера соответ-

ствующих элементов оптической схемы. Вектор Стокса излучения, прошедшего через оптическую систему, есть

$$\mathbf{S} = (\mathbf{P}_2 \cdot \mathbf{Q}_3 \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{Q}_1 \cdot \mathbf{M}) \mathbf{S}_0, \quad (9)$$

где \mathbf{F} – матрица Мюллера кюветы с исследуемой жидкостью, имеющая следующий общий вид:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & F_{14} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} & F_{24} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} & F_{34} \\ F_{41} & F_{42} & F_{43} & F_{44} \end{pmatrix}.$$

Матрицы модулятора $\mathbf{M}(\delta)$, поляризатора $\mathbf{P}_2(\alpha)$ и четвертьволновых пластин $\mathbf{Q}_i = \mathbf{Q}(\psi_i)$, оси которых составляют углы α и ψ_i ($i = 1, 2$) с плоскостью наблюдения, известны и определяются соотношениями [24]

$$\mathbf{P}_2(\alpha) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & \cos 2\alpha & \sin 2\alpha & 0 \\ \cos 2\alpha & \cos^2 2\alpha & \sin 2\alpha \cos 2\alpha & 0 \\ \sin 2\alpha & \sin 2\alpha \cos 2\alpha & \sin^2 2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{M}(\delta) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \delta & 0 & -\sin \delta \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \sin \delta & 0 & \cos \delta \end{pmatrix},$$

$$\mathbf{Q}(\psi_i) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos^2 2\psi_i & \cos 2\psi_i \sin 2\psi_i & -\sin 2\psi_i \\ 0 & \cos 2\psi_i \sin 2\psi_i & \sin^2 2\psi_i & \cos 2\psi_i \\ 0 & \sin 2\psi_i & -\cos 2\psi_i & 0 \end{pmatrix}.$$

Здесь δ – фазовый сдвиг, вносимый модулятором. Интенсивность I , регистрируемая фотодетектором, соответствует первой компоненте вектора \mathbf{S} . Выполнив перемножение (9), получим

$$I = \frac{1}{2} I_0 (A_0 + A_s \sin \delta + A_c \cos \delta). \quad (10)$$

Коэффициенты A_0 , A_s , A_c в конфигурациях экспериментальной схемы (рис.9), необходимых для определения элементов матрицы Мюллера, приведены в табл.1. Эти коэффициенты соответствуют наборам фиксированных азимутальных положений поляризатора и четвертьволновых пластин ψ_1 , ψ_2 , α .

Табл.1.

ψ_1 (°)	ψ_2 (°)	α (°)	A_0	A_s	A_c
0	0	0	$F_{11} + F_{21}$	$F_{13} + F_{23}$	$F_{12} + F_{22}$
0	0	90	$F_{11} - F_{21}$	$F_{13} - F_{23}$	$F_{12} - F_{22}$
0	0	± 45	$F_{11} \pm F_{41}$	$F_{13} \pm F_{43}$	$F_{12} \pm F_{42}$
0	45	± 45	$F_{11} \pm F_{31}$	$F_{13} \pm F_{33}$	$F_{12} \pm F_{32}$
45	0	0	$F_{11} + F_{21}$	$-(F_{12} + F_{22})$	$F_{14} + F_{24}$
45	0	90	$F_{11} - F_{21}$	$-(F_{12} - F_{22})$	$F_{14} - F_{24}$
45	0	± 45	$F_{11} \pm F_{41}$	$-(F_{12} \pm F_{42})$	$F_{14} \pm F_{44}$
45	45	± 45	$F_{11} \pm F_{31}$	$-(F_{12} \pm F_{32})$	$F_{14} \pm F_{34}$

Как видно из табл.1, матричные элементы могут быть выражены через полусуммы и полуразности $A_0(\psi_1, \psi_2, \alpha)$, $A_s(\psi_1, \psi_2, \alpha)$, $A_c(\psi_1, \psi_2, \alpha)$.

В случае модуляции по гармоническому закону $\delta = d_0 \cos \omega t$, функции $\cos \delta$ и $\sin \delta$ в выражении для интенсивности (10) могут быть разложены в ряд по функциям Бесселя

$$\begin{aligned} \cos \delta &= J_0(\delta_0) + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n J_{2n}(\delta_0) \cos(2n\omega t) = J_0(\delta_0) \\ &\quad - 2J_2(\delta_0) \cos(2\omega t) + 2J_4(\delta_0) \cos(4\omega t) - \dots, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \sin \delta &= 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n J_{2n+1}(\delta_0) \cos[(2n+1)\omega t] \\ &= 2J_1(\delta_0) \cos(\omega t) - 2J_3(\delta_0) \cos(3\omega t) + \dots \end{aligned} \quad (12)$$

Если амплитуду модуляции выбрать такой, чтобы $J_0(\delta_0) = 0$, т.е. $\delta_0 = 2.404$ рад, то постоянная составляющая регистрируемого сигнала будет пропорциональна только коэффициенту A_0 . Таким образом, интенсивность примет вид ряда Фурье по косинусам:

$$I(t) = I_0 \left[\frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_{n\omega} \cos(n\omega t) \right]. \quad (13)$$

Отсюда следует, что

$$A_0 = a_0, \quad A_s = a_{\omega}/J_1(\delta_0), \quad A_c = a_{2\omega}/J_2(\delta_0).$$

Таким образом, все 16 элементов матрицы Мюллера могут быть легко получены в результате измерения коэффициентов ряда Фурье a_0 , a_{ω} и $a_{2\omega}$, которые автоматически регистрируются для каждой из указанных в табл.1 конфигураций оптической схемы методом синхронного детектирования, реализованного в цифровом виде на базе оснащенного АЦП персонального компьютера.

3.3. Обсуждение результатов

На рис.10 представлены результаты измерения элементов матрицы Мюллера

$$F_{11}^{(w)}(\theta), \quad -f_{12}^{(w)}(\theta) = -\frac{F_{12}^{(w)}(\theta)}{F_{11}^{(w)}(\theta)}, \quad f_{22}^{(w)}(\theta) = \frac{F_{22}^{(w)}(\theta)}{F_{11}^{(w)}(\theta)},$$

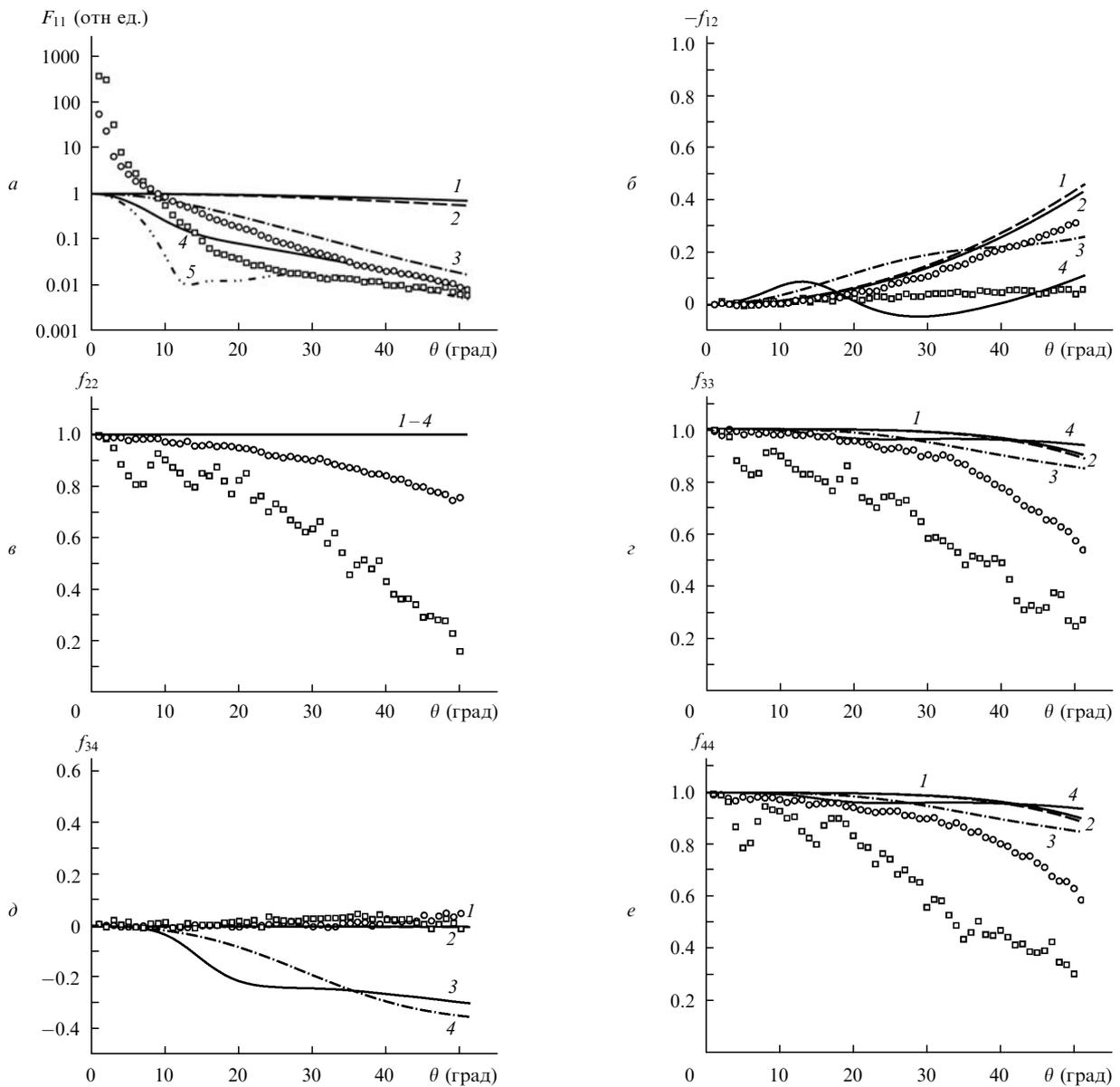


Рис.10. Элементы матрицы рассеяния света для глубоко очищенной воды в зависимости от угла рассеяния θ . Экспериментальные данные: кружки – заполненная кювета; квадраты – пустая кювета. Теоретические зависимости для рэлеевских частиц (см. (7)) (1) и для воздушных сфер со следующими параметрами логнормального распределения: $r_{\text{eff}} = 100$ нм, $v_{\text{eff}} = 0.01$ (2), $r_{\text{eff}} = 500$ нм, $v_{\text{eff}} = 0.01$ (3), $r_{\text{eff}} = 1$ мкм, $v_{\text{eff}} = 0.1$ (4) и $r_{\text{eff}} = 1.5$ мкм, $v_{\text{eff}} = 0.025$ (5).

$$f_{33}^{(w)}(\theta) = \frac{F_{33}^{(w)}(\theta)}{F_{11}^{(w)}(\theta)}, \quad f_{34}^{(w)}(\theta) = \frac{F_{34}^{(w)}(\theta)}{F_{11}^{(w)}(\theta)}, \quad f_{44}^{(w)}(\theta) = \frac{F_{44}^{(w)}(\theta)}{F_{11}^{(w)}(\theta)}$$

для дважды дистиллированной, очищенной от твердых примесей воды (индекс (w) означает, что данные относятся именно к кювете с водой). Остальные (нормированные) матричные элементы по величине не превышали 0.05. Таким образом, можно считать, что матрица Мюллера обладает блочно-диагональной структурой. На тех же рисунках приведены экспериментальные данные для пустой кюветы (соответствующие элементы обозначены индексом (e)). Здесь же даны результаты теоретических расчетов элементов матрицы Мюллера, нормированных на свое значение при $\theta = 0$, для воздушных сфер, которые распределены по логнормальному закону с параметрами $r_{\text{eff}} = 100$ нм, $v_{\text{eff}} = 0.01$; $r_{\text{eff}} = 500$ нм, $v_{\text{eff}} = 0.01$; $r_{\text{eff}} = 1$ мкм, $v_{\text{eff}} = 0.15$ и $r_{\text{eff}} = 1.5$ мкм, $v_{\text{eff}} = 0.025$. Эти зависимости были получены при помощи программных кодов, базирующихся на методе Т-матрицы [2]. Отметим, что в данном случае выбор воздушных сфер с $r_{\text{eff}} = 0.5$ мкм и $v_{\text{eff}} = 0.1$ обусловлен результатами, полученными с помощью модуляционного интерференционного микроскопа для очищенной от примесей воды (см. рис. 7,а). На рис. 10 также приведены зависимости элементов рэлеевской матрицы (см. формулу (7)), описывающей рассеяние на частицах, размер которых существенно меньше длины волны. Здесь и далее экспериментальные точки есть результат усреднения по 10 измерениям. Для нормированных матричных элементов среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек не превышало 5×10^{-2} ; для приведенных здесь и ниже зависимостей мы не стали указывать эту погрешность.

На рис. 10,а показаны экспериментальные зависимости $F_{11}^{(w)}(\theta)$ и $F_{11}^{(e)}(\theta)$. Как следует из вида функции $F_{11}^{(w)}(\theta)$, существенный вклад в индикатрису рассеяния очищенной воды в диапазоне углов $0 < \theta < 10^\circ$ вносит кювета*. Видно, что для углов $0 \leq \theta \leq 5^\circ$ функция $F_{11}^{(e)}(\theta)$ больше, чем $F_{11}^{(w)}(\theta)$, что, по всей видимости, связано с эффектом экстинкции в воде. В диапазоне углов $25^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ элемент $F_{11}^{(e)}(\theta)$ имеет асимптотику, близкую к рэлеевской. В то же время элемент $F_{11}^{(w)}(\theta)$ не может быть аппроксимирован индикатрисой рассеяния на рэлеевских частицах во всем диапазоне углов рассеяния. Как следует из приведенных кривых, для углов рассеяния $\theta > 10^\circ$, т. е. когда влиянием кюветы можно пренебречь, зависимость $F_{11}^{(w)}(\theta)$ также не может быть аппроксимирована теоретическими зависимостями для воздушных сфер (частиц Ми) с фиксированными параметрами логнормального распределения. Очевидно, мы здесь не имеем дело с воздушной сферой Ми в чистом виде. Как будет показано ниже, полученную в нашем эксперименте зависимость $F_{11}^{(w)}(\theta)$ можно связать с рассеянием излучения на ансамбле кластеров, состоящих из полидисперсных сферических мономеров – газовых нанопузырьков.

На рис. 10,б приведены угловые зависимости элементов $-f_{12}^{(w)}(\theta)$ и $-f_{12}^{(e)}(\theta)$. Видно, что элемент $-f_{12}^{(e)}(\theta)$ равен нулю во всем исследованном диапазоне углов. Здесь, как и на рис. 10,а, кривая 4 соответствует результатам расчета для рассеяния на воздушных сферах Ми с параметрами логнормального распределения $r_{\text{eff}} = 1$ мкм, $v_{\text{eff}} =$

0.1. Очевидно, что эта зависимость не подходит для аппроксимации функции $-f_{12}^{(w)}(\theta)$. В то же время зависимость $-f_{12}^{(w)}(\theta)$ может быть аппроксимирована теоретической кривой для рэлеевских воздушных сфер (по крайней мере, в диапазоне углов $0 < \theta < 40^\circ$). Таким образом, из приведенных на рис. 10,а и б кривых следует, что воздушные сферы микронного размера, наличие которых подтверждается в эксперименте с модуляционным интерференционным микроскопом, по-видимому, не являются монолитными, а состоят из отдельных рэлеевских мономеров (газовых наносфер). Отметим, что зависимости такого типа характерны для кластеров из наночастиц (см. [9, 10]). Именно, зависимостью $F_{11}^{(w)}(\theta)$ не соответствует ни сферическим частицам Ми, ни рэлеевским частицам, в то время как элемент $-f_{12}^{(w)}(\theta)$ (во всяком случае, в диапазоне углов $0 < \theta < 40^\circ$) ведет себя примерно так, как если бы рассеяние происходило на мономерах, из которых составлен кластер; при этом мономеры должны быть близки к рэлеевским частицам.

На рис. 10,в приведены зависимости $f_{22}^{(w)}(\theta)$ и $f_{22}^{(e)}(\theta)$. Как следует из теоретических расчетов, и для рэлеевских сфер, и для частиц Ми этот элемент должен быть равен единице во всем диапазоне углов рассеяния. Однако экспериментальные зависимости $f_{22}^{(w)}(\theta)$ для воды существенно отличаются от теоретических зависимостей для сферических частиц. Данное расхождение может быть связано с нарушением сферичности рассеивателей, которое проявляется в том случае, если мы имеем дело с кластерными агрегатами. Оно обусловлено также влиянием кюветы, что подтверждается зависимостью $f_{22}^{(e)}(\theta)$.

На рис. 10,г и е приведены угловые зависимости $f_{33}^{(w)}(\theta)$, $f_{33}^{(e)}(\theta)$ и $f_{44}^{(w)}(\theta)$, $f_{44}^{(e)}(\theta)$. Видно, что эти элементы ведут себя сходным образом и не соответствуют теоретическим расчетам для рэлеевских воздушных сфер и для воздушных сфер Ми. Отметим, что графики этих элементов для пустой кюветы проходят существенно ниже графиков для воды.

Измеренные значения элементов $f_{34}^{(w)}(\theta)$, $f_{34}^{(e)}(\theta)$ (рис. 10,д) лежат вблизи нуля; отклонения от нуля не превышают 0.05 и, по-видимому, связаны с погрешностью измерений. Отметим, что подобная зависимость предсказывается в теоретических работах по моделированию рассеяния на кластерах, состоящих из сферических мономеров рэлеевского масштаба [9, 10].

На рис. 11 вновь приведены экспериментальные зависимости от θ элементов матрицы Мюллера для воды (данные для пустой кюветы здесь отсутствуют); на этом же рисунке приведены соответствующие теоретические зависимости, полученные в результате расчетов интенсивности излучения, рассеянного на кластерах, составленных из полидисперсных сферических нанопузырьков (мономеров) в воде. Расчеты матричных элементов для кластеров проводились для логнормальных распределений мономеров со следующими параметрами: $r_{\text{eff}} = 90$ нм, $v_{\text{eff}} = 0.02$, $N = 100$; $r_{\text{eff}} = 80$ нм, $v_{\text{eff}} = 0.03$, $N = 140$; $r_{\text{eff}} = 70$ нм, $v_{\text{eff}} = 0.04$, $N = 210$ (N – число мономеров в кластере). Параметры кластеров подбирались таким образом, чтобы рассчитанные зависимости наиболее точно аппроксимировали экспериментальные данные для $F_{11}^{(w)}(\theta)$, а сами кластеры имели приблизительно одинаковые сечения рассеяния C_{sca} (см. (5)). Заметим, что здесь не решалась в строгом смысле обратная задача определения размеров частиц по данным рассеяния, а они оценивались путем подбора значений параметров в рамках

* Отметим, что в данном эксперименте рассеяние света при малых углах происходит как на самой кювете, так и на элементах оптической схемы.

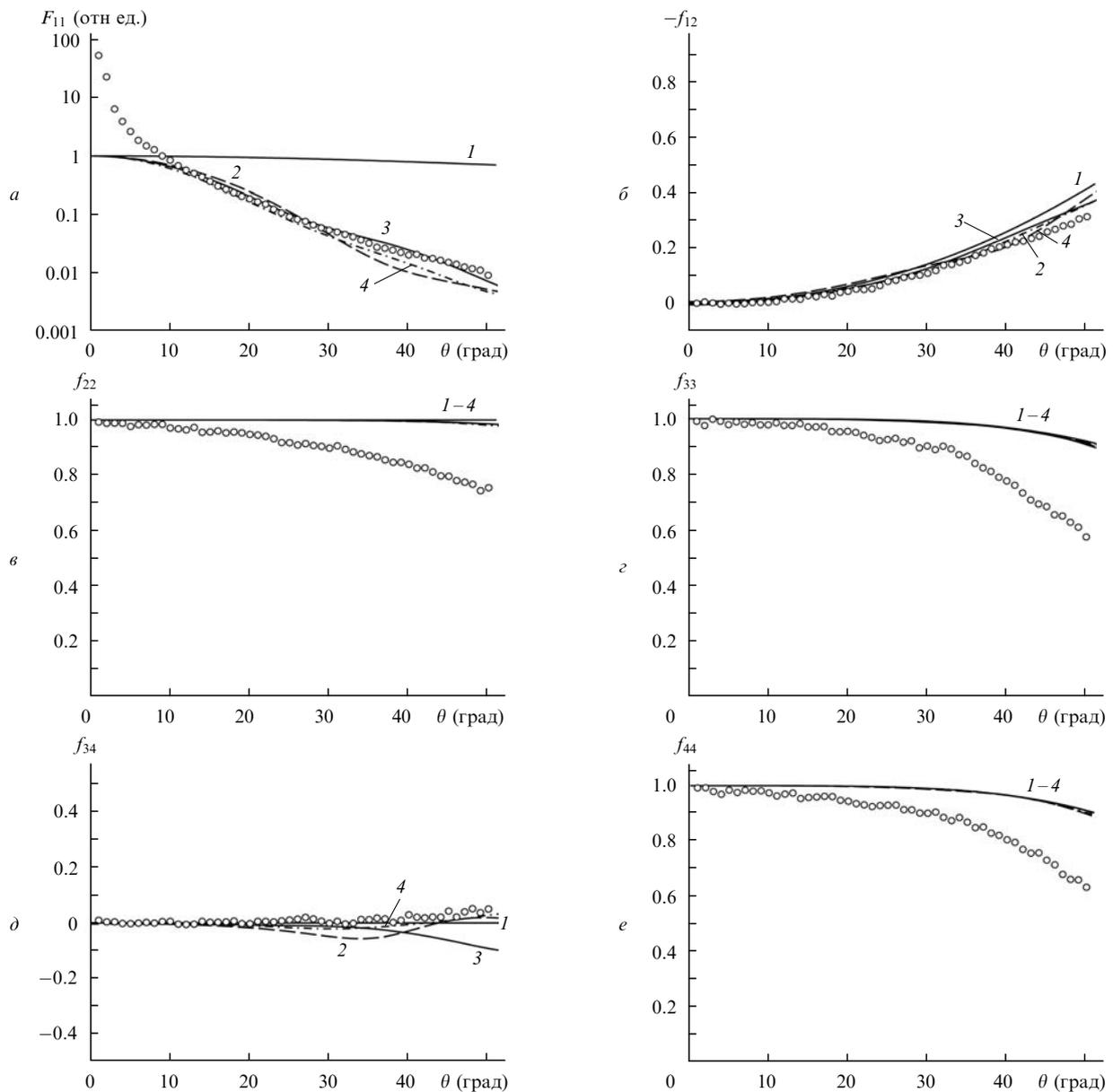


Рис.11. Элементы матрицы рассеяния света для глубоко очищенной воды в зависимости от угла рассеяния θ . Экспериментальные данные – кружки. Теоретические зависимости приведены для рэлеевских частиц (см. (7)) (1) и кластеров из полидисперсных воздушных наносфер со следующими параметрами логнормального распределения и числом мономеров: $r_{\text{eff}} = 90$ нм, $v_{\text{eff}} = 0.02$, $N = 100$ (2); $r_{\text{eff}} = 80$ нм, $v_{\text{eff}} = 0.03$, $N = 140$ (3); $r_{\text{eff}} = 70$ нм, $v_{\text{eff}} = 0.04$, $N = 210$ (4).

достаточно узкой параметрической модели. Кластеры с указанными параметрами изображены на рис.12.

Образование кластеров численно моделировалось в соответствии со следующей схемой. Каждая новая частица, имеющая форму шара, радиус которого определялся логнормальным распределением, равновероятно прикреплялась в любой точке поверхности кластера, сформированного на предыдущем шаге. Фрактальная размерность полученных кластеров рассчитывалась исходя из зависимости суммарного объема V шаров, заключенных внутри сферы радиусом r , описанной вокруг центра кластера, от величины r . Такая зависимость везде, за исключением более рыхлой внешней оболочки кластера, аппроксимируется степенной функцией с показателем D_f , который является фрактальной размерностью кластера [24]. Алгоритм расчета D_f проиллюстрирован на рис.13 для кластера, изображенного на рис.12,в. При общем числе мономеров $10^2 - 10^3$ определенная таким образом

фрактальная размерность $D_f = 2.4 - 2.8$. Образованные по описанной выше схеме и использованные в настоящей работе кластеры близки по своим характеристикам к кластерам, формируемым в баллистической модели присоединения одиночных частиц [10, 24].

Представленные на рис.11 теоретические зависимости являются результатом усреднения по одиннадцати ориентациям в плоскости рассеяния, полученным поворотом кластеров вокруг оси y в пределах $0 - 180^\circ$. При расчетах мы использовали программу, разработанную в соответствии с математической моделью рассеяния на кластерных частицах [11]. В основе этой программы лежит известный метод Т-матрицы (см., напр., [2]). Видно, что с помощью кластеров из газовых нанобузырьков могут быть с хорошей точностью аппроксимированы экспериментальные данные для матричных элементов. Скорее всего, мы имеем дело с различными типами таких кластеров, и экспериментальные зависимости на рис.11

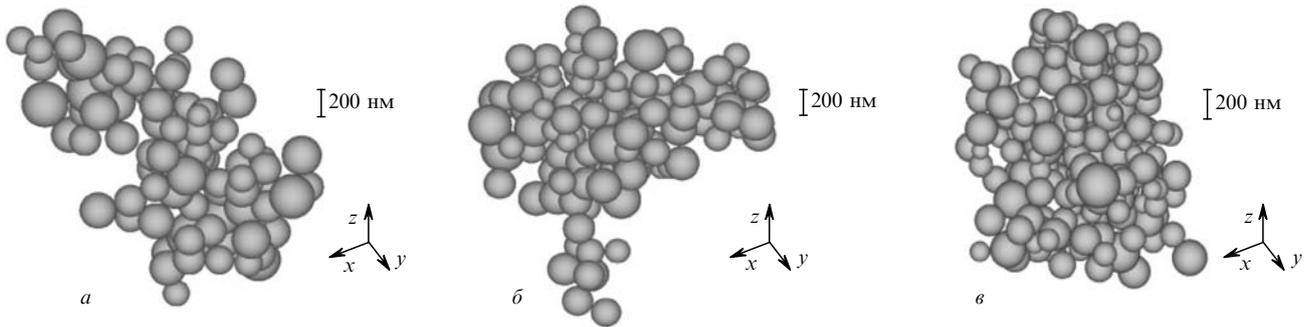


Рис.12. Модели кластеров из полидисперсных воздушных наносфер со следующими параметрами логнормального распределения и числом мономеров: $r_{\text{eff}} = 90$ нм, $v_{\text{eff}} = 0.02$, $N = 100$ (а), $r_{\text{eff}} = 80$ нм, $v_{\text{eff}} = 0.03$, $N = 140$ (б) и $r_{\text{eff}} = 70$ нм, $v_{\text{eff}} = 0.04$, $N = 210$ (в).

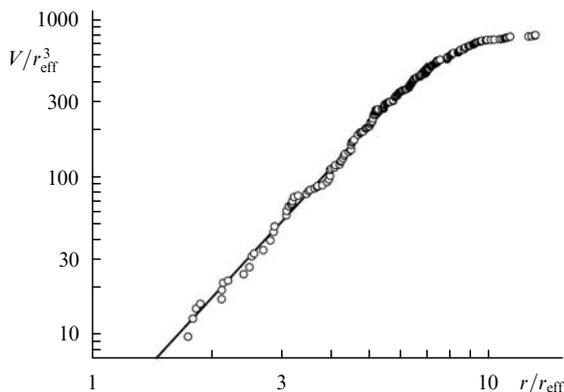


Рис.13. Зависимость суммарного объема V шаров, находящихся внутри описанной вокруг центра кластера сферы радиусом r , от r для кластера из полидисперсных воздушных наносфер, изображенного на рис.12,в (○); сплошная кривая – степенная аппроксимация этой зависимости. Фрактальная размерность кластера $D_f = 2.73$.

являются результатом усреднения по всему ансамблю кластеров. Из этих зависимостей также следует, что стабилизация нанопузырьков не обязательно связана с внедрением газовых молекул в поры и микротрещины макроскопических твердотельных частиц (см. [14, 15]). Действительно, для интерпретации приведенных здесь экспериментальных данных не нужно присутствия твердотельных макрочастиц, и эти гипотетические твердотельные макрочастицы никак не проявляются в наших экспериментах. Отметим также, что сильные отклонения экспериментальных зависимостей $f_{22}(\theta)$, $f_{33}(\theta)$ и $f_{44}(\theta)$ от результатов теоретических расчетов для кластеров обусловлены исключительно влиянием кюветы. Это следует из описанных ниже калибровочных экспериментов для полистирольного латекса и коллоидного кварца (рис.14, 15).

На рис.14 приведены экспериментальные и теоретические зависимости от θ элементов матрицы Мюллера для водной суспензии полистирольного латекса. Экспериментальные точки соединены сплайнами. Экспериментально измеренные зависимости для латекса лучше всего аппроксимируются штриховыми теоретическими кривыми. Это согласуется с экспериментальными гистограммами, полученными для частиц этого же латекса с помощью модуляционного интерференционного микроскопа (см. рис.7,б). Наблюдаемые различия между теоретическими и экспериментальными зависимостями, по-видимому, связаны с влиянием кюветы и с аддитивным вкладом в сигнал рассеяния от кластеров из нанопузырьков, о которых говорилось выше. Как и на рис.11, наибольшие расхождения между теоретическими и экспериментальными результатами наблюдаются для нормированных диаго-

нальных элементов $f_{22}(\theta)$, $f_{33}(\theta)$ и $f_{44}(\theta)$. Следует отметить слабые осцилляции зависимостей для элементов $f_{33}(\theta)$ и $f_{44}(\theta)$ в диапазоне углов $0 < \theta < 40^\circ$; природа этих осцилляций пока остается невыясненной.

На рис.15 приведены экспериментальные зависимости от θ элементов матрицы Мюллера для водной суспензии коллоидного кварца с исходной концентрацией частиц $n_1 \approx 2.1 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ и после десятикратного разведения, т. е. для концентрации $n_{II} = 0.1n_1$. Как и на рис.14, экспериментальные точки соединены сплайнами. Для каждого матричного элемента приведены также результаты численного моделирования, выполненного для частиц коллоидного кварца с параметрами логнормального распределения $r_{\text{eff}} = 0.625$ мкм, $v_{\text{eff}} = 0.004$, которые соответствуют данным, полученным с помощью модуляционного интерференционного микроскопа (см. рис.7,в).

На зависимости $F_{11}(\theta)$ для суспензии с концентрацией n_1 имеются осцилляции, которые после десятикратного разбавления суспензии сглаживаются. Эти осцилляции обусловлены дифракцией света на монодисперсных сферических частицах с радиусом $r > \lambda$ (распределение частиц коллоидного кварца можно считать практически монодисперсным). Характер осцилляций легко проиллюстрировать в случае сильно разбавленного раствора частиц с относительным показателем преломления $n_r \approx 1$, для которого индикатриса рассеяния $F_{11}(\theta)$ имеет простое представление [1] (с точностью до размерного множителя):

$$F_{11}(\theta) \approx \langle N \rangle \Phi^2(sr), \quad (14)$$

где $s = 4\pi \sin \theta / \lambda$ – вектор рассеяния; $\langle N \rangle$ – среднее число частиц в рассеивающем объеме; $\Phi(sr)$ – нормированная амплитуда рассеяния сферой радиусом r ; $\Phi(sr) = 3(sr)^{-3} \times (\sin sr - sr \cos sr)$. Согласно (14) в зависимости $F_{11}(\theta)$ при $r = r_{\text{eff}} = 0.625$ мкм присутствуют осцилляции в диапазоне углов $0 < \theta < 90^\circ$.

На экспериментальных зависимостях $f_{22}(\theta)$, $f_{33}(\theta)$ и $f_{44}(\theta)$ также отчетливо видны характерные осцилляции. Как следует из приведенных здесь же теоретических зависимостей, для этих элементов никаких осцилляций быть не должно. На наш взгляд, наличие осцилляций в данном случае обусловлено суммарным влиянием кюветы и кластеров из нанопузырьков. Действительно, предположим, что экспериментальная зависимость может быть представлена в виде

$$F_{ij}^{I,II}(\theta) = \alpha C_{\text{sca}}^{(\text{clust})} F_{ij}^{(\text{clust})}(\theta) + F_{ij}^{(\text{liq})}(\theta) + \beta_{I,II} C_{\text{sca}}^{(\text{sil})} F_{ij}^{(\text{sil})}(\theta), \quad (15)$$

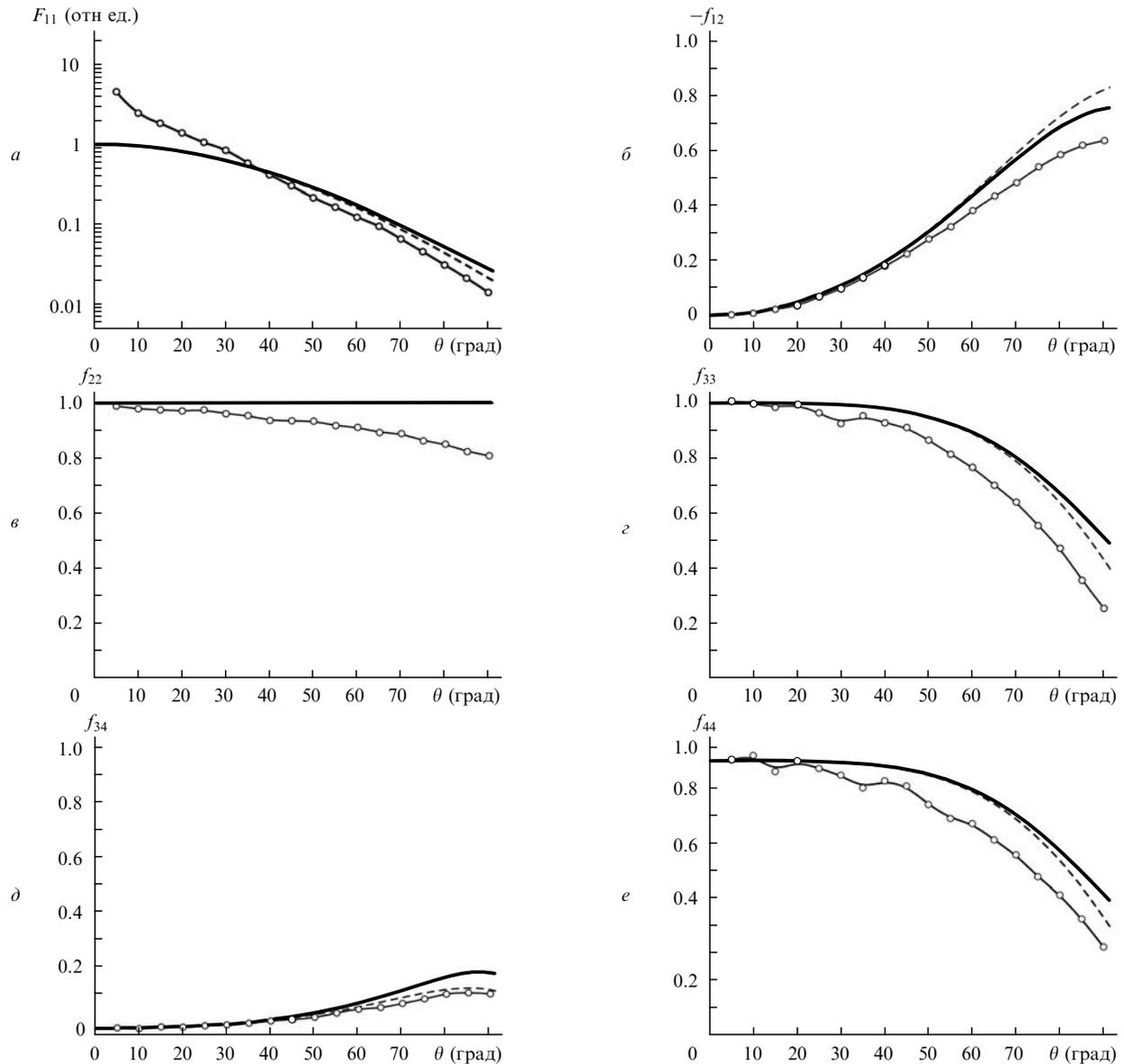


Рис.14. Элементы матрицы рассеяния света для суспензии полистирольного латекса в глубоко очищенной воде в зависимости от угла рассеяния θ . Экспериментальные данные – кружки, тонкая сплошная кривая; теоретические зависимости получены при следующих параметрах логнормального распределения: $r_{\text{eff}} = 195$ нм, $v_{\text{eff}} = 0.015$ (штриховая кривая) и $r_{\text{eff}} = 185$ нм, $v_{\text{eff}} = 0.025$ (сплошная жирная кривая).

где $F_{ij}^{(\text{clust})}(\theta)$ и $F_{ij}^{(\text{sil})}(\theta)$ – матричные элементы для кластеров из нанопузырьков и коллоидного кварца, а $F_{ij}^{(\text{liq})}(\theta)$ соответствуют матричным элементам кюветы, заполненной жидкостью, но свободной от кластеров из нанопузырьков и частиц коллоидного кварца*. Размерные коэффициенты α и $\beta_{1,\text{II}}$ пропорциональны концентрациям кластеров из нанопузырьков ($n^{(\text{clust})}$) и коллоидного кварца ($n_{1,\text{II}}$) в рассеивающем объеме соответственно. Наконец, $C_{\text{sca}}^{(\text{clust})}$ и $C_{\text{sca}}^{(\text{sil})}$ – полные сечения рассеяния кластеров из нанопузырьков и частиц коллоидного кварца, которые могут быть рассчитаны при помощи программных кодов, основанных на методе Т-матрицы, с усреднением по известному априори распределению рассеивающих частиц по размерам (см. [2]). Отметим, что зависимости $F_{ij}^{(\text{sil})}(\theta)$, $f_{ij}^{(\text{sil})}(\theta)$ должны соответствовать теоретическим кривым, а функция $F_{11}^{(\text{sil})}(\theta)$ должна быть осциллирующей в соответствии с формулой (14). Сглаживание осцилляций зависимости $F_{11}^{(\text{sil})}(\theta)$ по сравнению с

$F_{11}^{\text{I}}(\theta)$ связано с увеличением относительного вклада неосциллирующих слагаемых в формуле (15) при десятикратном уменьшении концентрации.

Предположим, что полученные в эксперименте зависимости действительно могут быть представлены в виде (15). Экспериментальные матричные элементы $f_{ij}^{1,\text{II}}(\theta)$ есть результат нормировки функции $F_{ij}^{1,\text{II}}(\theta)$ на функцию $F_{11}^{1,\text{II}}(\theta)$, которая задана формулой (15) при $i, j = 1$ и содержит как осциллирующие, так и неосциллирующие слагаемые. К последним, очевидно, относятся $\alpha C_{\text{sca}}^{(\text{clust})} \times F_{11}^{(\text{clust})}(\theta)$ и $F_{11}^{(\text{liq})}(\theta)$. Отсюда следует, что все нормированные экспериментальные матричные элементы должны испытывать осцилляции с периодом, примерно равным периоду осцилляций зависимости $F_{11}^{(\text{sil})}(\theta)$. Таким образом, наличие осцилляций для нормированных экспериментальных матричных элементов подтверждает правомочность представления (15).

Отметим, что экспериментальные результаты по коллоидному кварцу особенно важны для формирования наших модельных представлений. В соответствии с тео-

* Отметим, что вид этой функции нам не известен.

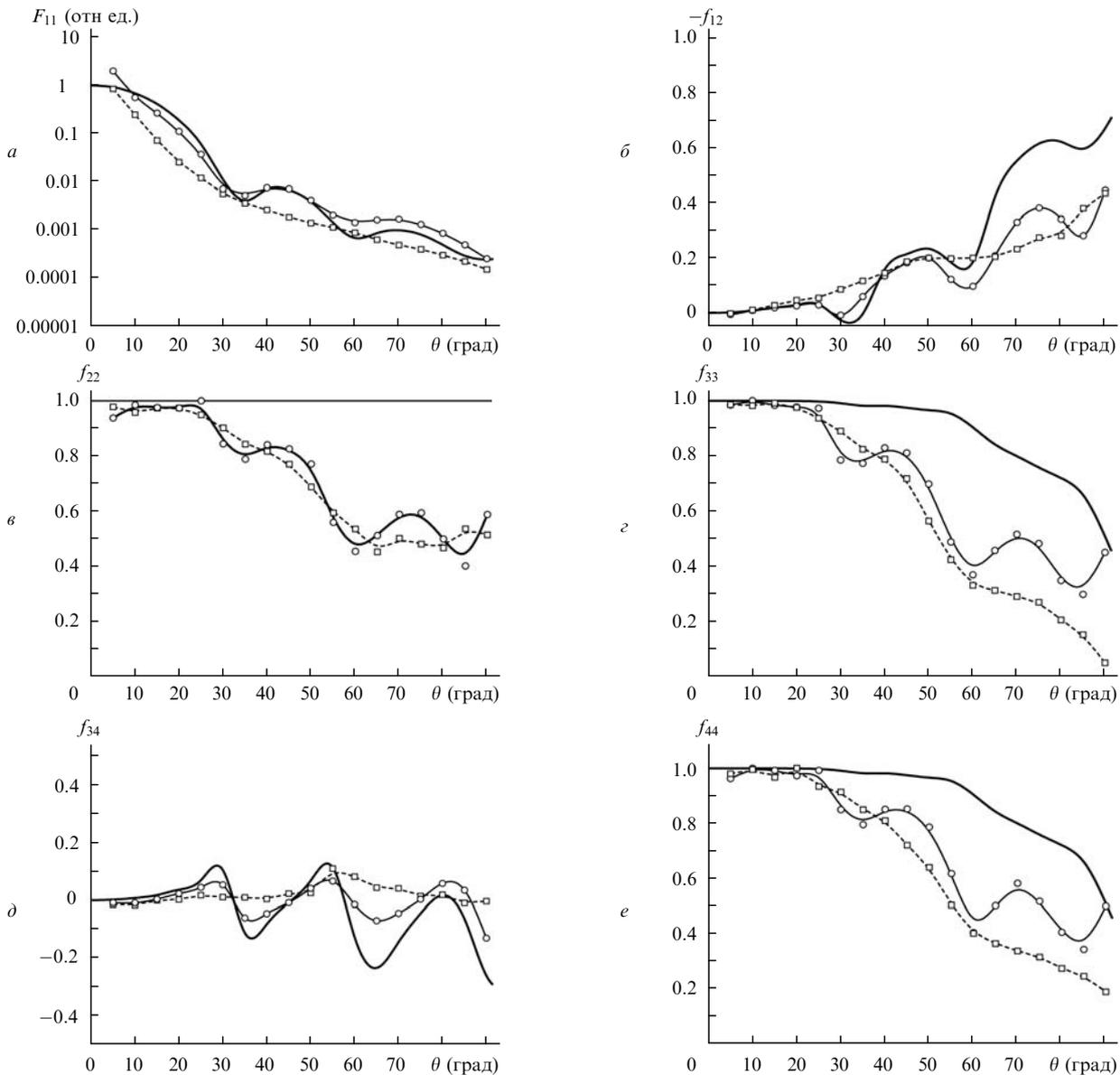


Рис.15. Элементы матрицы рассеяния света для суспензии коллоидного кварца в глубоко очищенной воде в зависимости от угла рассеяния θ . Экспериментальные данные получены для концентраций $n_1 \approx 2.1 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$ (кружки, тонкая сплошная кривая) и $n_{II} = 0.1n_1$ (квадраты, штриховая кривая), теоретическая зависимость – для логнормального распределения с параметрами $r_{\text{eff}} = 0.625 \text{ мкм}$, $v_{\text{eff}} = 0.004$ (сплошная жирная кривая).

ретической моделью, которая изложена в работах [12, 13] и подтверждается приведенными выше экспериментальными данными, макроскопическими рассеивателями в воде служат кластеры микронного размера, составленные из воздушных наносфер. Расчет полного сечения рассеяния для всех кластеров, изображенных на рис.12, на основании компьютерной программы в соответствии с теоретической моделью [11] дает $C_{\text{sca}}^{(\text{clust})} = 0.53 \text{ мкм}^2$. Напомним, что рассеяние на кластерах с таким значением $C_{\text{sca}}^{(\text{clust})}$ наиболее точно аппроксимирует экспериментальные зависимости (см. рис.11). В то же время для частиц коллоидного кварца с $r_{\text{eff}} = 0.625 \text{ мкм}$ и $v_{\text{eff}} = 0.004$ получаем $C_{\text{sca}}^{(\text{sil})} = 1.12 \text{ мкм}^2$. Используя массив экспериментальных данных для чистой воды, в диапазоне углов $5^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ и $10^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ провели оценку неизвестных множителей α и $\beta_{I,II}$ по методу наименьших квадратов в соответствии с алгоритмом

$$\alpha C_{\text{sca}}^{(\text{clust})} F_{11}^{(w)}(\theta) + \beta_{I,II} C_{\text{sca}}^{(\text{sil})} F_{11}^{(\text{sil})}(\theta) \approx F_{11}^{I,II}(\theta), \quad (16)$$

где $F_{11}^{(w)}(\theta)$ – экспериментальные значения элемента $F_{11}(\theta)$, полученные для свободной от частиц коллоидного кварца чистой воды (см. рис.10,а и 11,а). При этом в диапазоне углов $5^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ было получено $\beta_I/\beta_{II} = 9.9$, $\beta_I C_{\text{sca}}^{(\text{sil})} / (\alpha C_{\text{sca}}^{(\text{clust})})^{-1} = 188$, $\beta_{I,II} C_{\text{sca}}^{(\text{sil})} / \alpha C_{\text{sca}}^{(\text{clust})} = 19$, а в диапазоне углов $10^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ – $\beta_I/\beta_{II} = 10.1$, $\beta_I C_{\text{sca}}^{(\text{sil})} / \alpha C_{\text{sca}}^{(\text{clust})} = 192$, $\beta_{II} C_{\text{sca}}^{(\text{sil})} / \alpha C_{\text{sca}}^{(\text{clust})} = 19.4$. Таким образом, в обоих случаях отношение β_I/β_{II} близко к отношению $n_1/n_{II} = 10$, т.е. данная методика с достаточно высокой точностью позволяет измерять относительные концентрации. Отметим в этой связи, что близость значений β_I/β_{II} и n_1/n_{II} проверялась и для суспензий с другими концентрациями частиц коллоидного кварца. В формуле (15) мы пренебрегли вкладом $F_{11}^{(\text{liq})}(\theta)$, что в случае суспензии коллоидного кварца с концентрациями n_{II} , по-видимому, правомерно для углов рассеяния $\theta > 5^\circ$. Зная абсолютную концентрацию $n_1 \approx 2.1 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$, абсолютную концентрацию макроскопических рассеивателей кластерного типа $n^{(\text{clust})}$ можно найти по формуле

$$n^{(\text{clust})} = \frac{\alpha}{\beta_{1,11}} n_{1,11} \approx 2 \times 10^6 \text{ см}^{-3};$$

результат получен для диапазона углов $10^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ и усреднен по двум значениям известной концентрации суспензии коллоидного кварца. Таким образом, добавляя пробные частицы с известными концентрацией и сечением рассеяния в данную жидкость, можно измерять абсолютные концентрации находящихся в ней частиц. Следовательно, эксперименты с частицами латекса и коллоидного кварца позволяют не только откалибровать экспериментальную установку по известным тестовым объектам и обосновать правомочность представления рассеянного сигнала в виде суммы вкладов от рассеяния на частицах различных сортов, но и оценить концентрации этих частиц.

4. Заключение

– Эксперимент с использованием модуляционной интерференционной фазовой микроскопии показал, что в воде, очищенной от внешних твердотельных примесей, присутствуют частицы микронного размера с оптической плотностью, меньшей оптической плотности самой воды. При испарении слоя воды эти частицы также исчезают. Отсюда можно заключить, что они не могли попасть в исследуемые образцы воды извне.

– Данные экспериментов по измерению угловых зависимостей элементов матрицы рассеяния позволяют утверждать, что в такой воде действительно находятся частицы указанного размера. Однако индикатриса рассеяния на этих частицах не соответствует индикатрисе для монолитной воздушной сферы. Можно сделать вывод, что лучше всего такая индикатриса может быть аппроксимирована индикатрисой для ансамбля кластеров из полидисперсных воздушных наносфер.

– Угловые зависимости элементов $f_{ij}(\theta)$ матрицы рассеяния согласуются с зависимостями для рассеяния на кластерах с характерным радиусом ~ 0.5 мкм и фрактальной размерностью $2.4 \leq D_f \leq 2.8$, образованных воздушными наносферами с логнормальным распределением по радиусам при $70 \text{ нм} \leq r_{\text{eff}} \leq 90 \text{ нм}$.

– В экспериментах по исследованию суспензий калибровочных коллоидных частиц с известными концентра-

циями и полным сечением рассеяния можно с достаточно высокой точностью разделить вклады в общую индикатрису рассеяния кластеров из воздушных наносфер и калибровочных коллоидных частиц. При этом можно оценить концентрацию таких кластеров, которая в нашем случае составила $\sim 2 \times 10^6 \text{ см}^{-3}$.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 06-02-16926_a, 06-02-16507_a, 08-02-90252-Узб_a, 07-02-12209-офи).

1. Van de Hulst H.C. *Light Scattering by Small Particles* (New York: Dover, 1981).
2. Mishchenko M.I., Travis L.D., Lacis A.A. *Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles* (Cambridge: Cambridge University Press, 2002).
3. Bohren C.F., Huffman D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York: John Wiley, 1983).
4. Hansen J.E., Travis L.D. *Space Sci. Rev.*, **16**, 527 (1974).
5. Muños O., Volten H., Hovenier J.W., Veihelmann B., van der Zande W.J., Waters L.B.F.M., Rose W.I. *J. Geophys. Res.*, **109**, D16201 (2004).
6. Kuik F., Stammes P., Hovenier J.W. *Appl. Opt.*, **30**, 4872 (1991).
7. Yang P., Wei H., Kattawar G.W., Hu Y.X., Winkler D.M., Hostetler Ch.A., Baum B.A. *Appl. Opt.*, **42**, 4389 (2003).
8. Gerrard A., Burch J.M. *Introduction to Matrix Methods in Optics* (London: John Wiley & Sons, 1975).
9. Mengüç M.P., Manickavasagam S. *Int. J. Eng. Sci.*, **36**, 1569 (1998).
10. Kimura H. *J. Quantum Spectr. & Rad. Trans.*, **70**, 581 (2001).
11. Xu Y., Wang R. *Phys. Rev. E*, **58**, 3931 (1998).
12. Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В. *ЖЭТФ*, **100**, 512 (1992).
13. Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В. *ЖЭТФ*, **123**, 828 (2003).
14. Atchley, A.A., Crum L.A. *Acoustic Cavitation in Bubble Dynamics in Ultrasound: its Chemical, Physical, and Biological Effects*. Ed. by K.S.Suslick (New York: VCH Publishers, 1988, pp 1–64).
15. Crum L.A. *Appl. Sci. Res.*, **38**, 101 (1982).
16. Bunkin N.F., Lobeyev A.V. *Phys. Lett. A*, **229**, 327 (1997).
17. Бункин Н.Ф., Суязов Н.В., Ципенюк Д.Ю. *Квантовая электроника*, **35**, 180 (2005).
18. Бункин Н.Ф., Игнатъев П.С., Индукаев К.В. *ЖЭТФ*, **131**, 539 (2007).
19. Andreev V.A., Indukaev K.V. *J. Russ. Laser Research*, **29**, 220 (2003).
20. Iler R.K. *The Chemistry of Silica* (New York: Wiley, 1979, p. 358).
21. Hiemstra T., van Riemsdijk W.H., Bolt G.H. *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 91 (1989).
22. Hiemstra T., de Wit M.C., van Riemsdijk W.H. *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 105 (1989).
23. Behrens S.H., Borkovec M. *J. Phys. Chem.*, **103**, 2918 (1999).
24. Жульен П. *УФН*, **157** (2), 339 (1989).
25. Debye P. *Z. Physik*, **28**, 135 (1927).