

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА СТАБИЛЬНЫХ НАНОПУЗЫРЕЙ РАСТВОРЕННОГО ГАЗА В ГЛУБОКО ОЧИЩЕННОЙ ВОДЕ

Н. Ф. Бункин^{а*}, Н. В. Суязов^а, А. В. Шкирин^а, П. С. Игнатъев^б, К. В. Индукаев^б

^а Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия

^б ООО «Лаборатории АМФОР»
123007, Москва, Россия

Поступила в редакцию 28 мая 2008 г.

В экспериментах по модуляционной интерференционной микроскопии и измерению элементов матрицы рассеяния света получено, что в очищенной от твердотельных примесей дважды дистиллированной воде при нормальных условиях присутствуют макроскопические рассеиватели оптического излучения. Из численных расчетов следует, что данные рассеиватели могут быть представлены в виде кластеров микронного масштаба, образованных полидисперсными воздушными пузырьками с эффективным радиусом 70–90 нм. Фрактальная размерность таких кластеров лежит в пределах 2.4–2.8, а их концентрация порядка 10^6 см^{-3} .

PACS: 11.55.-m, 07.60.Pb, 82.70.Dd, 61.20.-p, 61.25.-f

1. ВВЕДЕНИЕ. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Измерение индикатрисы рассеянного лазерного излучения как функции угла рассеяния в гониометрической схеме является, как известно [1–7], мощным методом при исследовании структуры, размеров и распределения рассеивающих объектов. В последние 10–15 лет все большую популярность приобретают методики, основанные на измерении поляризационных характеристик рассеяния, а именно, на угловых зависимостях элементов матрицы рассеяния. В данном случае речь идет о матрице Мюллера, см. [1–3, 8] и цитированную 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 цитированных работ, измерения угловых зависимостей коэффициентов матрицы Мюллера позволяют достаточно точно определить параметры распределения рассеивающих частиц по размерам. В том случае, когда размер этих частиц превосходит длину волны лазерного излучения (частицы Ми), можно по измерениям различ-

ных элементов матрицы Мюллера установить, являются ли данные частицы «монокристаллическими», или сами 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, см. [10].

Последнее обстоятельство является очень важным в контексте формулируемой ниже проблемы. Именно, как показано в ряде работ, любая жидкость, насыщенная растворенным газом (например, атмосферным воздухом) и содержащая ионную компоненту, неустойчива по отношению к спонтанному образованию сферических полостей нанометрового масштаба — бабстонов [12, 13]. Бабстоны (*bubbles stabilized by ions*) — стабильные газовые нанопузыри; их стабильность обусловлена адсорбцией на их поверхности ионов одного знака. При этом возникающие силы кулоновского отталкивания, действующие вдоль поверхности бабстона, компенсируют силы поверхностного натяжения, что обуславливает механическое равновесие бабстона. Радиусы бабстонов в водных растворах электролита с плотностью ионов 10^{15} – 10^{16} см^{-3} (т. е. в разбавленных растворах) лежат в пределах 10–100 нм. В работах [12, 13]

*E-mail: nbunkin@kapella.gpi.ru

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; при этом оказывается, что в равновесии возникают два типа составных частиц. Эти составные частицы представляют собой заряженные газовые ядра, окруженные облаком противоионов разной (но фиксированной) толщины. Показано, что эти составные частицы не являются электронейтральными, но имеют противоположные электрические заряды. Поэтому они коагулируют друг с другом в притягивающем кулоновском поле с образованием бабстонных кластеров. Согласно развитой в работе [13] модели, характерный радиус бабстонного кластера порядка 0.5 мкм и он включает в себя порядка 10^2 отдельных бабстонов. Отметим, что механизм стабилизации пузыря за счет заряжения его поверхности является альтернативой механизмам механической и диффузионной стабилизации, основанным на внедрении газовых молекул в поры и трещины твердотельных частиц, см. [14, 15].

Данная работа посвящена экспериментальному подтверждению существования бабстонных кластеров в воде, очищенной от внешних твердых примесей. Эксперимент проводился в два этапа. На первом этапе с помощью модуляционного интерференционного микроскопа исследовались образцы глубоко очищенной от твердых микропримесей воды, которая не была предварительно деионизована, ее удельное сопротивление составляло 2 МОм·см. Также были исследованы суспензии коллоидного кварца и полистирольного латекса, приготовленные в той же воде. Отметим, что используемый нами микроскоп позволяет не только определять размеры частиц, диспергированных в воде, но и определять их оптическую плотность. В эксперименте было получено, что в воде, свободной от внешних примесей, действительно существуют частицы микронного масштаба, а 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 масштаба, существующие в очищенной от внешних примесей воде, состоят, в свою очередь, из мономеров наномасштаба.

Работа построена следующим образом. В разд. 2 приведены экспериментальные результаты, полученные с помощью модуляционного интерференционного микроскопа. В разд. 3 приведены краткие сведения по теории рассеяния света в терминах матрицы Мюллера и описана экспериментальная установка по измерению угловых зависимостей матричных элементов. Кроме того, дается детальный анализ полученных экспериментальных данных. В Заключении сформулированы основные выводы.

Отметим, что данные исследования развивают на качественно новом уровне результаты более ранних работ [16, 17] по данной тематике, а также то, 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, соответствующая теория требует отдельной работы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ ПО МОДУЛЯЦИОННОЙ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННОЙ ЛАЗЕРНОЙ МИКРОСКОПИИ

Принцип действия модуляционного интерференционного микроскопа достаточно подробно описан в работах [18, 19]; в этих же работах приведена схема интерференционного канала этого прибора (см., например, рис. 2 в работе [19]). Основное преимущество такого микроскопа заключается в том, что он позволяет не только обнаруживать объекты микроскопического масштаба, но и оценивать оптическую плотность таких объектов. Объекты, которые нами исследовались, находились внутри кюветы с жидкостью, изображенной на рис. 1а (вид спереди) и рис. 1б (вид сверху). Капля жидкости помещалась на поверхность отполированного плоского алюминиевого зеркала с напыленным прозрачным слоем Al_2O_3 . На поверхность этого слоя были нанесены золотые электроды в форме двух вложенных друг в друга решеток, на которые подавалось постоянное напряжение до 500 В/см для определения знака электрического заряда частиц в жидкости. Для фиксации толщины слоя жидкости нами использова-

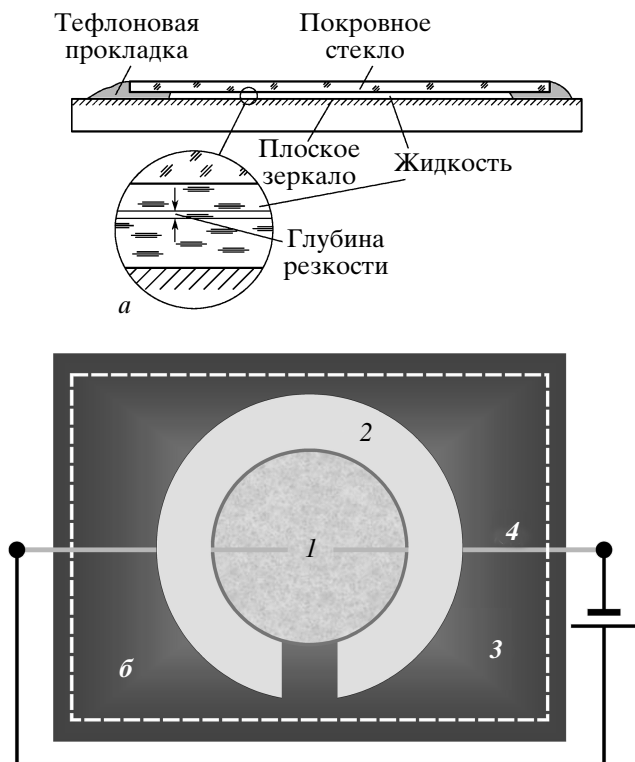


Рис. 1. Кювета с исследуемой жидкостью: *а* — вид спереди, *б* — вид сверху; 1 — слой жидкости, 2 — тефлоновая прокладка, 3 — алюминиевая подложка, 4 — электроды

лись тефлоновые прокладки толщиной 10 мкм, имеющие форму полукольца (буква «С»). К тефлоновой прокладке сверху с помощью кольцевой трубки прижималось покровное стекло толщиной 0.17 мм; все покровные стекла имели одноразовое применение. Перед каждым измерением поверхности зеркала и покровного стекла обезжиривались последовательно этиловым спиртом и толуолом. 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 быть однородно заполнен. Вместе с тем, в разрыве тефлоновой прокладки (см. рис. 1б) имел место контакт жидкости с атмосферным воздухом. Площадь слоя жидкости в кювете составляла порядка 1 см². Глубина резкости используемого нами микрообъектива была порядка 3 мкм, т. е. существенно меньше толщины слоя. Это позволяло получать изображение высокой контраст-

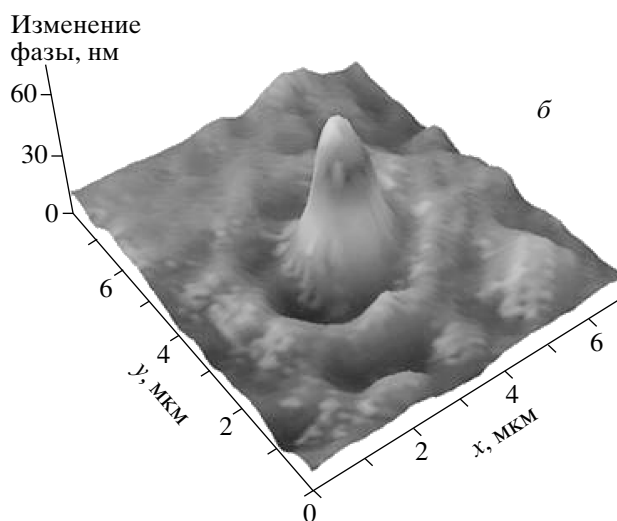
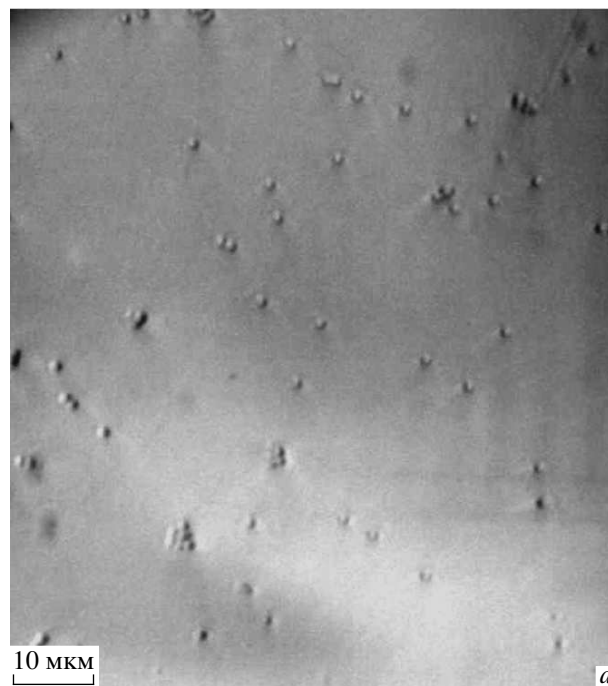


Рис. 2. Фотография частиц коллоидного кварца в белом свете микроскопа (*а*) и распределение фазового сдвига на частице коллоидного кварца (*б*)

ности для жидкости, непосредственно прилегающей к покровному стеклу, а также сканировать изображение по глубине жидкости.

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, 0.6 и 2.6 мкм. В этом экспери-

менте были изучены образцы дважды дистиллированной воды, очищенной от твердотельных микропримесей с помощью пористого мембранного фильтра «ФиТреМ 1» со средним радиусом поры, равным 100 нм, а также суспензии частиц коллоидного кварца с радиусом 0.6 мкм и частиц полистирольного латекса с радиусом 200 нм в этой же воде. Как уже отмечалось, удельное сопротивление образцов исследуемой воды составляло 2 МОм·см; мы намеренно полностью не удаляли ионную компоненту.

На фотографии, показанной на рис. 2а, полученной в белом свете микроскопа, видны частицы коллоидного кварца с радиусом 0.6 мкм в чистой воде после их седиментации на дно кюветы. Как видно из этой фотографии, взаимное расположение частиц скорее случайное, чем упорядоченное; сами частицы имеют тенденцию к коагуляции. На рис. 2б приведено распределение оптической плотности, измеренное в окрестности одной кварцевой частицы. На этом рисунке вертикальная ось соответствует оптической разности хода (фазового набега) в единицах $\lambda\delta$, где λ — длина волны излучения, δ — фазовый сдвиг между интерферирующими волнами. Таким образом, в наших экспериментах фазовый набег условно измерялся в нм (с учетом поправок на аппаратную функцию установки, измеренную для сферических частиц). Отметим, что горизонтальные оси задают плоскость, в которой лежит частица, т. е. по шкалам в плоскости xy этого рисунка можно определить размер исследуемой частицы. Видно, что оптически более плотным частицам соответствует изменение фазового набега в положительном направлении (коэффициенты преломления n плавленого кварца и воды на длине волны 532 нм составляют соответственно 1.46 и 1.33).

На рис. 3 приведено распределение оптической плотности в окрестности частицы латекса с радиусом 200 нм; 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. 4а, приведена полученная в белом свете фотография границы «слой жидкости–атмосфера» в месте разрыва прокладки С-типа для чистой воды. На этом рисунке показан участок границы «вода–воздух» (широкая черная полоса); при этом воздух находится снизу, а вода — сверху по отношению к границе. Распределение оптической плотности поперек границы приведено на рис. 4б. Видно, что на границе происходит скачок оптической плотности. При этом для газовой среды фазовый набег изме-

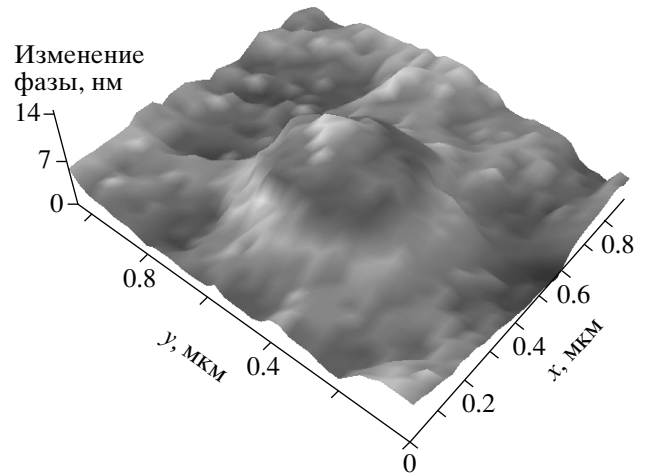


Рис. 3. Распределение фазового сдвига на частице полистирольного латекса

няется в отрицательном направлении. Толщина пограничного слоя жидкости, внутри которого резко уменьшается ее плотность, определяется по координатам в плоскости xy данного графика.

На фотографии, показанной на рис. 5а, изображен слой чистой воды вдали от границы. На этой же фотографии видна макроскопическая частица с размером порядка 1 мкм, расположенная вблизи поверхности покровного стекла. На рис. 5б представлено распределение оптической плотности, связанное с этой частицей. Как видно из последнего рисунка, данная частица оптически менее плотная, чем окружающая вода (как и в случае границы «вода–воздух», фазовый набег, связанный с этой частицей, отрицателен). Такой частицей может быть только газовый пузырек (или бабстонный кластер), так как 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, газовые пузыри содержат растворенный воздух.

Для исследованных здесь частиц коллоидного кварца, латекса и обнаруженных частиц с малой оптической плотностью строились гистограммы по размерам, которые затем аппроксимировались логнормальным распределением. Соответствующие распределения с рассчитанными значениями параметров r_{eff} и v_{eff} ,

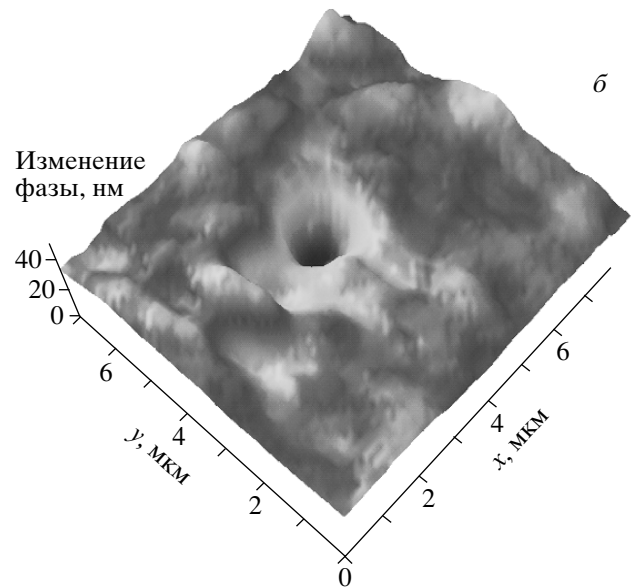
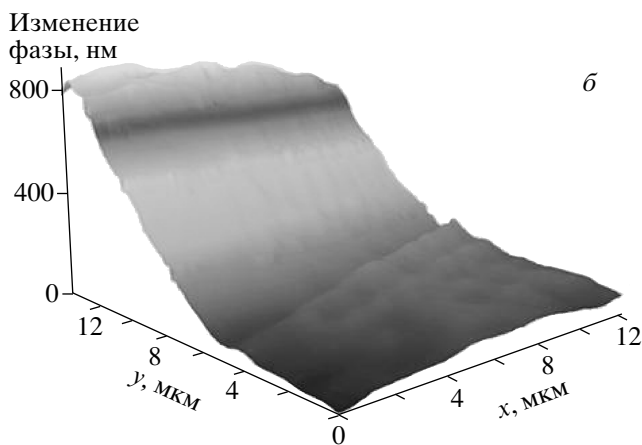
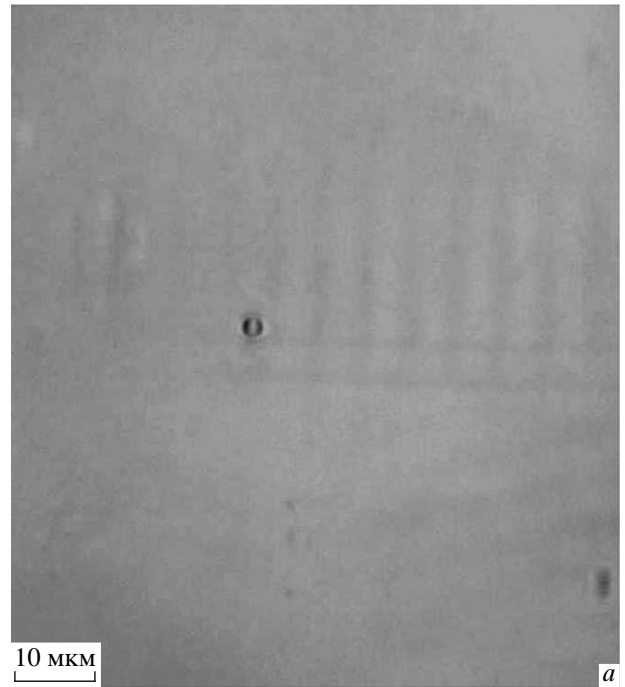


Рис. 4. Фотография границы жидкость–воздух в области разрыва тефлоновой прокладки (а) и распределение фазового сдвига поперек границы жидкость–воздух (б)

Рис. 5. Фотография макроскопических частиц малой оптической плотности в белом свете микроскопа (а) и распределение фазового сдвига на макроскопической частице малой оптической плотности (б)

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

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

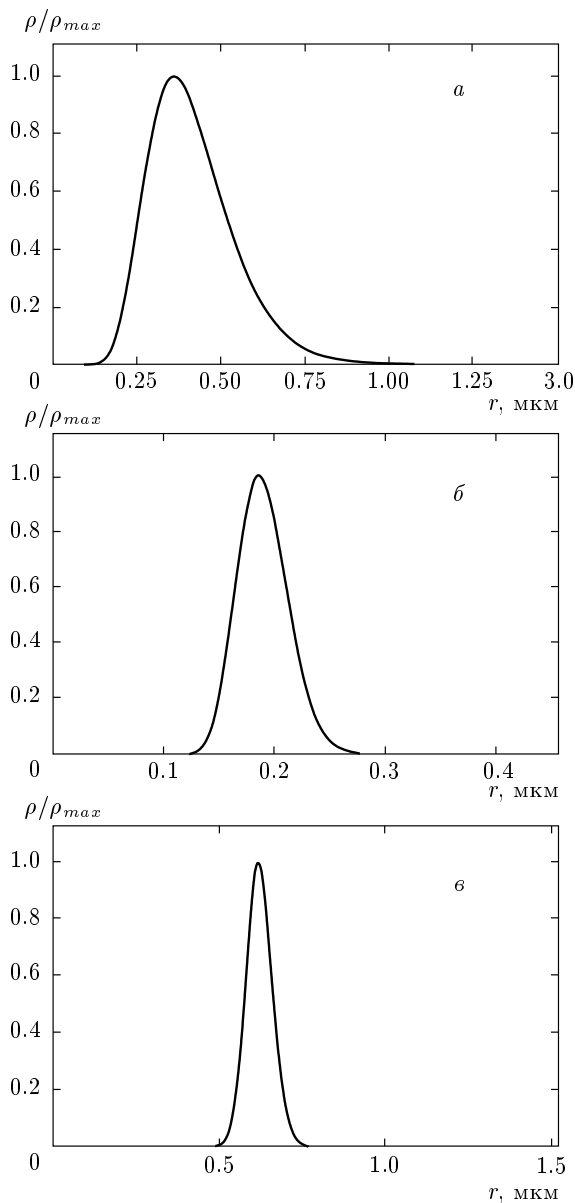


Рис. 6. Логнормальные распределения размеров различных частиц, восстановленные по гистограммам, полученным с помощью микроскопа: *а* — макроскопических частиц малой оптической плотности ($r_{eff} = 0.5$ мкм, $v_{eff} = 0.1$); *б* — полистирольный латекс ($r_{eff} = 195$ нм, $v_{eff} = 0.015$); *в* — коллоидный кварц ($r_{eff} = 0.625$ мкм, $v_{eff} = 0.004$)

где $\rho(r)$ — распределение плотности вероятности (в данном случае логнормальное распределение), приведены на рис. 6*а* (частицы малой оптической плотности), рис. 6*б* (латекс) и рис. 6*в* (коллоидный кварц).

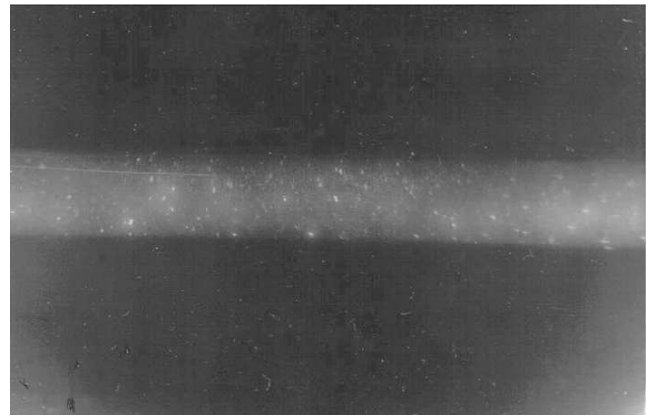


Рис. 7. Трек лазерного луча на длине волны 532 нм в глубоко очищенной от внешних примесей воде

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 указать по крайней мере два механизма их квазистабильности. Первый относится к генерации таких пузырей на устойчивых гидрофобных дефектах покровного стекла, т. е. они могут возникать только вследствие краевых эффектов. Второй механизм подразумевает одновременное выполнение механического и диффузионного равновесия газовых пузырей не только вблизи твердой поверхности, но и в объеме жидкости. На рис. 7 приведена фотография трека лазерного луча на длине волны 532 нм с диаметром пучка 2 мм в образце воды, очищенной от макроскопических внешних примесей по описанной выше методике. Данный снимок был получен с использованием микрообъектива с глубиной резкости 20 мкм, т. е. на снимке отображены только те вторичные источники, которые оказались в фокальной плоскости микрообъектива. Как видно из рис. 7, на фоне однородного слабого фона, обусловленного, по-видимому, молекулярным рассеянием, четко видны яркие локальные вспышки, отвечающие рассеивателям, размер которых, очевидно, превосходит длину волны лазерного излучения. Таким образом, в объеме глубоко очищенной от внешних примесей воды (напомним, что средний размер поры при фильтрации составлял 100 нм) также существуют частицы микронного масштаба. Если эти частицы являются газовыми пузырями, то давление газа внутри такого пузыря должно быть в точности равно давлению над поверхностью жидкости, а силы поверх-

ностного натяжения должны быть каким-то образом скомпенсированы. Такие условия реализуются для бабстонов и бабстонных кластеров (см. [12, 13]); в этом случае компенсация сил поверхностного натяжения достигается благодаря зарядению поверхности пузыря ионами одного знака и возникающими при этом силами кулоновского расталкивания. Последнее подтверждается многочисленными экспериментами по прикладыванию электростатического поля к микронным частицам малой оптической плотности. В этих экспериментах было установлено, что эти частицы движутся в сторону положительного электрода, т. е. они, скорее всего, имеют отрицательный заряд. В этих экспериментах мы не пытались измерить в точности величину заряда (эксперименты по детальному измерению величины отрицательного заряда на частицах нами проводятся в настоящее время). Для нас важно само наличие такого заряда. Отметим также, что отрицательный заряд наблюдаемых частиц косвенно подтверждается и тем фактом, что данные частицы в принципе способны увлекаться приложенным электростатическим полем. Как известно (см., например, [20–22]), на границе «вода–стекло» происходит диссоциация концевых групп



причем в нейтральной воде и 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 в точности уравновешивается направленной вверх силой Архимеда, т. е. около такой границы отрицательно заряженные частицы испытывают нейтральную плавучесть и могут двигаться во внешнем кулоновском поле. Следует сказать, что форма этих частиц не искажается вблизи границы, что важно для интерпретации результатов, приведенных ниже.

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

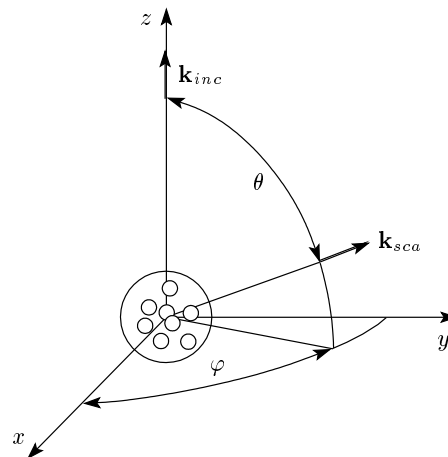


Рис. 8. Привязка к координатным осям для эксперимента по светорассеянию

3. ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ИЗМЕРЕНИЮ 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 (см. рис. 8). Направление наблюдения рассеянной волны задается волновым вектором $\mathbf{k}^{sca}(\varphi, \theta)$. Поскольку все характеристики рассеивателей распределены равномерно по ориентациям, выберем в качестве плоскости рассеяния (наблюдения) плоскость xz , соответствующую азимутальному углу рассеяния $\varphi = 0$. В этом случае направление рассеянного излучения однозначно определяется полярным углом рассеяния θ . Амплитуды падающей и рассеянной волн связаны между собой следующим соотношением [2]:

$$\begin{pmatrix} E_{\parallel}^{(sca)} \\ E_{\perp}^{(sca)} \end{pmatrix} = \frac{e^{ik(r-z)}}{-ikr} \begin{pmatrix} A_1 & A_2 \\ A_3 & A_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{\parallel}^{(inc)} \\ E_{\perp}^{(inc)} \end{pmatrix}, \quad (1)$$

где элементы A_1, A_2, A_3 и A_4 формируют амплитудную матрицу рассеяния и зависят от угла рассеяния и ориентации частицы по отношению к вектору напряженности электромагнитного поля падающей волны. Здесь $k = 2\pi/\lambda$ — волновое число, λ — длина волны излучения, r — расстояние между рассеивателем и детектором; поглощением излучения всюду пренебрегаем. Компоненты E_{\perp} и E_{\parallel} представляют

собой перпендикулярные и параллельные компоненты вектора напряженности электрического поля по отношению к плоскости падения. 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]:

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

где I — полная интенсивность, Q — разность интенсивностей световых волн, поляризованных горизонтально и вертикально по отношению к плоскости падения волны, U — разность интенсивностей световых волн, пропущенных через линейные поляризаторы под углами $+45^\circ$ и -45° относительно нормали к плоскости падения волны, W — разность между интенсивностями циркулярно поляризованных волн правой и левой поляризации. Взаимодействие между световым лучом и рассеивающим объектом может быть описано как преобразование вектора Стокса падающей волны \mathbf{S}_{inc} в вектор Стокса рассеянной волны \mathbf{S}_{sca} :

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

или

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

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

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

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

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

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

т. е.

$$F_{12} = F_{21}, \quad F_{34} = -F_{43}, \quad F_{33} = F_{44},$$

$$F_{13} = F_{31} = F_{23} = F_{32} = F_{14} = F_{41} = F_{24} = F_{42} = 0.$$

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

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

где

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

Здесь $x = ka = 2\pi a/\lambda$ — так называемый параметр размера (a — радиус сферической частицы), m — комплексный показатель преломления частицы по отношению к среде. Отметим, что для рэлеевских частиц параметр $x \ll 1$, 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 приблизительную блочно-диагональную структуру [9]: «нулевые» матричные элементы, по крайней мере, на порядок меньше минимального ненулевого матричного элемента. В соответствии с результатами численного моделирования рассеяния света на кластерах [10], поведение элемента $F_{11}(\theta)$ зависит главным образом от размера мономеров и их количества в составе кластера.

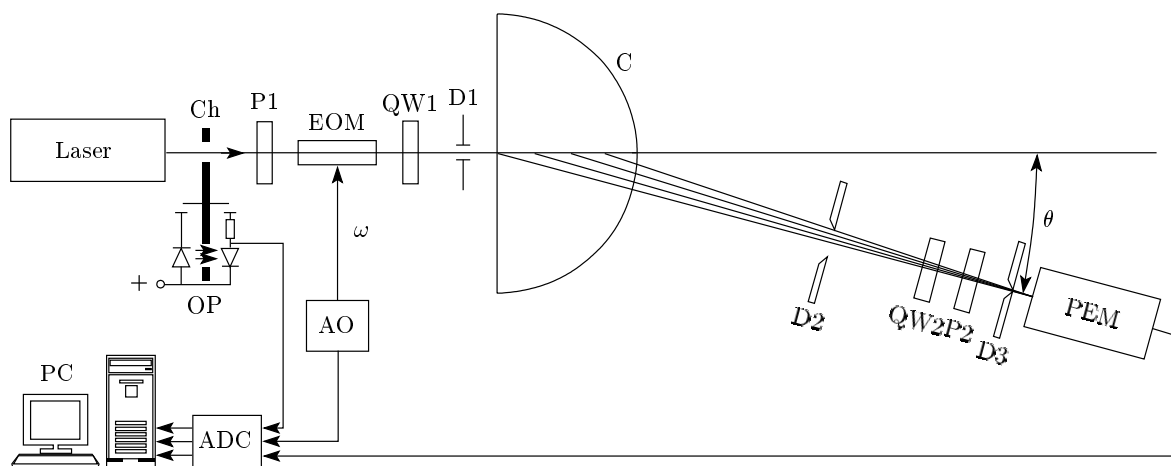


Рис. 9. Схема модуляционного лазерного поляриметра. Пояснения в тексте

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. Также в целях калибровки установки были изучены суспензии коллоидного кварца и полистирольного латекса в этой же воде. Эти суспензии мы использовали в качестве калибрантов по двум причинам. Во-первых, частицы латекса меньше длины волны, а частицы коллоидного кварца — больше. Во-вторых, суспензию латекса можно охарактеризовать как полидисперсную, а суспензию коллоидного кварца — как монодисперсную. При этом суспензия коллоидного кварца была исследована при разных концентрациях. Эти концентрации достигались кратным разведением суспензии с исходной концентрацией n_I , которая определялась с помощью микроскопа путем непосредственного подсчитывания частиц в слое жидкости с фиксированной высотой и площадью.

Было установлено, что для частиц коллоидного кварца исходная концентрация равнялась $n_I \approx 2.1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$; измеренные значения n_I практически не отличались от образца к образцу. В то же время, значения n_I для латекса от образца к образцу испытывали значительный 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 быть применимы только методы модуляционной интерференционной микроскопии. Во-вторых, принципиальным различием частиц коллоидного

кварца и латекса является тот факт, что частицы кварца оседают на дно кюветы (см. рис. 1), где остаются в неподвижном состоянии в течение всего времени наблюдения, т. е. их количество нетрудно определить.

В то же время более мелкие и менее плотные частицы латекса (отметим, что плотность полистирола равна $1.05\text{--}1.07 \text{ г/см}^3$), по-видимому, распределены по высоте слоя воды, т. е. необходимо учитывать высотное распределение оптической плотности суспензии латекса. Необходимо также учитывать диффузию этих частиц в жидкости. При этом время получения одного изображения типа приведенных на рис. 2б, 3, 4б и 5б, составляет порядка нескольких секунд, что связано со спецификой получения такого изображения и последующей компьютерной обработкой. Таким образом, частицы латекса, диффундирующие в объеме жидкости, фактически не наблюдаемы; удается различить только те частицы, которые прилипают к дну либо к покровному стеклу кюветы. С этим, видимо, и связан большой разброс в определении исходной концентрации частиц 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, использующего гониометрическую схему регистрации рассеянного излучения (рис. 9). Экспериментальная установка включает в себя непрерывный лазер с длиной волны 532 нм, электрооптический модулятор EOM на кристалле ниобата лития, главные оси которого ориентированы под углом $\gamma = \pm 45^\circ$ к плоскости рассеяния наблюдаемо-

го сигнала; две четвертьволновые пластины QW1, QW2; линейный поляризатор P1; линейный поляризатор-анализатор P2. Важным элементом установки является полуцилиндрическая кювета С, изготовленная из пирекса и имеющая радиус $R = 6$ см; после заполнения кюветы исследуемой жидкостью она превращается в собирающую цилиндрическую линзу, которая усиливает слабый сигнал рассеяния. Фокусное расстояние такой линзы определяется как

$$f = \frac{Rn}{n-1} = 24 \text{ см}, \quad (9)$$

где $n = 1.33$ — коэффициент преломления воды. Фокусное расстояние кюветы с жидкостью определялось экспериментально, причем эти измерения подтверждались оценкой по формуле (9). Установка содержала диафрагмы D1 — ирисовую, D2 — круглую, D3 — щелевую, фотоэлектронный умножитель РЕМ, низкочастотный генератор АО, формирующий управляющий сигнал на электродах модулятора ЕОМ с частотой $\omega = 1.7$ кГц. Оптопара ОР была необходима для режима синхронного детектирования интенсивности рассеянного излучения. С целью автоматизации измерений использовался персональный компьютер РС, соединенный с аналого-цифровым преобразователем ADC. Ирисовая диафрагма D1 устанавливалась непосредственно перед кюветой и минимизировала вклад от излучения, рассеянного на оптических элементах, предшествующих кювете. Круглая диафрагма D2 устанавливалась сразу после кюветы и имела двоякое предназначение. Во-первых, специфическая конструкция этой диафрагмы позволяла минимизировать вклад от побочных 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 по всей длине кюветы. Последнее, очевидно, было необходимо для уменьшения аббераций линзы — кюветы с исследуемой жидкостью. Щелевая диафрагма D3 устанавливалась в фокусе линзы, образованной кюветой с жидкостью, непосредственно перед входом ФЭУ. ФЭУ с диафрагмой D3, а также некоторые поляризационные элементы (эти элементы варьировались в зависимости от измеряемого матричного элемента) устанавливались на подвижном рельсе гониометра, который отклонялся от оптической оси на угол θ , соответствующий углу рассеяния; сама оптическая ось была задана падающим лазерным пучком. Таким образом, на вход ФЭУ попадают только те лучи,

которые были рассеяны и сфокусированы кюветой под определенным углом θ .

Входное окно кюветы и ось гониометра располагались в одной плоскости. Важным требованием является механическая развязка вертикальной оси кюветы и оси гониометра; при поворотах рельса гониометра сама кювета не должна смещаться. 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 оптической оси; это достигалось за счет получения максимального сигнала ФЭУ. Такая ориентация подвижного рельса соответствовала показанию шкалы гониометра $\theta = 0$. От этого положения и отсчитывались углы рассеяния.

Рассмотрим принцип действия поляриметра. Излучение лазера проходит через поляризатор P1, который задает начальный вектор Стокса

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

где I_0 — интенсивность лазерного излучения. Преобразование исходного вектора Стокса \mathbf{S}_0 всей оптической системой описывается как последовательное умножение этого вектора на матрицы Мюллера соответствующих элементов оптической схемы. Вектор Стокса \mathbf{S} излучения, прошедшего через оптическую систему, равен

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

где \mathbf{F} — матрица Мюллера кюветы с исследуемой жидкостью. 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 следующими соотношениями [8]:

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

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

Таблица. Значения коэффициентов A_0 , A_s и A_c по отношению к специфическим азимутальным конфигурациям экспериментальной установки

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

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

Здесь δ — фазовый набег, вносимый модулятором. Интенсивность I , регистрируемая фотодетектором, равна первой компоненте вектора \mathbf{S} . Выполнив перемножение матриц, 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 таблице. Эти коэффициенты соответствуют наборам фиксированных азимутальных положений поляризатора и четвертьволновых пластин (ψ_1, ψ_2, α) . Как видно из таблицы, 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 $\delta = \delta_0 \cos \omega t$ функции $\cos \delta$ и $\sin \delta$ в выражении для интенсивности (10) могут быть разложены в ряд по функциям Бесселя:

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

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

Если амплитуду модуляции выбрать так, чтобы $J_0(\delta_0) = 0$, т. е. $\delta_0 = 2.404$ рад., то постоянная составляющая регистрируемого сигнала будет пропорциональна только лишь коэффициенту A_0 . Таким образом, интенсивность $I(t)$ примет вид разложения в ряд 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 через измерения коэффициентов ряда Фурье a_0 , a_ω и $a_{2\omega}$, которые автоматически регистрируются для каждой из указанных в таблице конфигураций оптической схемы методом синхронного детектирования, реализованного в цифровом виде на базе персонального компьютера, оснащенного АЦП.

3.3. Обсуждение результатов

Рисунки 10а-е иллюстрируют экспериментальные результаты измерения элементов матрицы Мюллера

$$\begin{aligned} F_{11}^{(w)}(\theta), \quad -f_{12}^{(w)}(\theta) &= -\frac{F_{12}^{(w)}(\theta)}{F_{11}^{(w)}(\theta)}, \\ f_{22}^{(w)}(\theta) &= \frac{F_{22}^{(w)}(\theta)}{F_{11}^{(w)}(\theta)}, \quad f_{33}^{(w)}(\theta) = \frac{F_{33}^{(w)}(\theta)}{F_{11}^{(w)}(\theta)}, \\ f_{34}^{(w)}(\theta) &= \frac{F_{34}^{(w)}(\theta)}{F_{11}^{(w)}(\theta)}, \quad f_{44}^{(w)}(\theta) = \frac{F_{44}^{(w)}(\theta)}{F_{11}^{(w)}(\theta)} \end{aligned}$$

для дважды дистиллированной очищенной от твердых примесей воды (кружки; соответствующие элементы имеют верхний индекс (w) , который означает, что данные относятся именно к кювете с водой). Остальные (нормированные) матричные элементы по уровню не превышали 0.05. Таким образом, можно считать, что матрица Мюллера обладает блочно-диагональной структурой. На тех же графиках приводятся экспериментальные данные, соответствующие пустой кювете (квадраты; соответствующие элементы обозначены верхним индексом (e)).

Здесь же показаны нормированные на свое значение при $\theta = 0$ результаты теоретических расчетов для воздушных сфер, распределенных по логнормальному закону с параметрами ($r_{eff} = 100$ нм, $v_{eff} = 0.01$), ($r_{eff} = 500$ нм, $v_{eff} = 0.01$), ($r_{eff} = 1$ мкм, $v_{eff} = 0.1$) и ($r_{eff} = 1.5$ мкм, $v_{eff} = 0.025$); эти зависимости были получены при помощи программных кодов, базирующихся на методе Т-матрицы [2]. Отметим, что в данном случае выбор воздушных сфер с параметрами ($r_{eff} = 500$ нм, $v_{eff} = 0.1$) обусловлен результатами, полученными с помощью модуляционного интерференционного микроскопа для очищенной от примесей воды, см. разд. 2, рис. 7а. Также приводятся графики элементов рэлеевской матрицы (см. формулу (7)), соответствующей рассеянию на частицах, размер которых существенно меньше длины волны. Приведенные здесь и далее экспериментальные точки представляют собой результат усреднения по десяти измерениям. Для нормированных матричных элементов среднеквадратичное отклонение экспериментальных точек не превышало $5 \cdot 10^{-2}$; на приведенных графиках мы не стали указывать эту погрешность.

На рис. 10а показаны экспериментальные зависимости $F_{11}^{(w)}(\theta)$ и $F_{11}^{(e)}(\theta)$. Из поведения функции $F_{11}^{(e)}(\theta)$ видно, что существенный вклад в индикатрису рассеяния очищенной воды на углах $0 < \theta < 10^\circ$ вносит кювета¹⁾. Видно, что на меньших углах ($0 \leq \theta \leq 5^\circ$) элемент $F_{11}^{(e)}(\theta)$ превосходит по уровню элемент $F_{11}^{(w)}(\theta)$, 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 графиков, для углов рассеяния $\theta > 10^\circ$, т. е. когда вкладом от кюветы можно пренебречь, зависимость $F_{11}^{(w)}(\theta)$ также не может быть аппроксимирована теоретическими расчетами 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, наблюдаемое в нашем эксперименте поведение элемента $F_{11}^{(w)}(\theta)$ может быть описано рассеянием на ансамбле кластеров, состоящих из полидисперсных сферических мономеров — газовых нанопузырей.

¹⁾ Отметим, что в данном эксперименте рассеяние света при малых углах происходит как на самой кювете, так и на элементах оптической схемы.

На рис. 10б приведены угловые зависимости элементов $-f_{12}^{(w)}(\theta)$ и $-f_{12}^{(e)}(\theta)$. Видно, что элемент $-f_{12}^{(e)}(\theta)$ равен нулю во всем угловом диапазоне измерений. Здесь, как и на рис. 10а, кривая 4 соответствует результатам расчета для рассеяния на воздушной сфере Ми с параметрами логнормального распределения ($r_{eff} = 500$ нм, $v_{eff} = 0.1$); очевидно, что этот график не подходит для аппроксимации функции $-f_{12}^{(w)}(\theta)$. В то же время зависимость $-f_{12}^{(w)}(\theta)$ может быть аппроксимирована теоретической кривой для рэлеевской воздушной сферы (по крайней мере в диапазоне углов $0 < \theta < 40^\circ$). Таким образом, из приведенных на рис. 10а,б графиков 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 поведение такого типа характерно для кластеров из наночастиц (см. [9, 10]). Именно, зависимость $F_{11}(\theta)$ не соответствует ни сферическим частицам Ми, ни рэлеевским частицам, в то время как элемент $-f_{12}(\theta)$ (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. 10в приведены графики зависимостей элементов $f_{22}^{(w)}(\theta)$ 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, предсказанных для сферических частиц. Данное расхождение экспериментальных и теоретических результатов может быть связано с нарушением сферичности для рассеивателей, которое проявляется в том случае, если мы имеем дело с кластерными агрегатами. Кроме того, указанное расхождение обусловлено вкладом аппаратной функции кюветы. Это подтверждается графиком зависимости $f_{22}^{(e)}(\theta)$ для пустой кюветы.

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

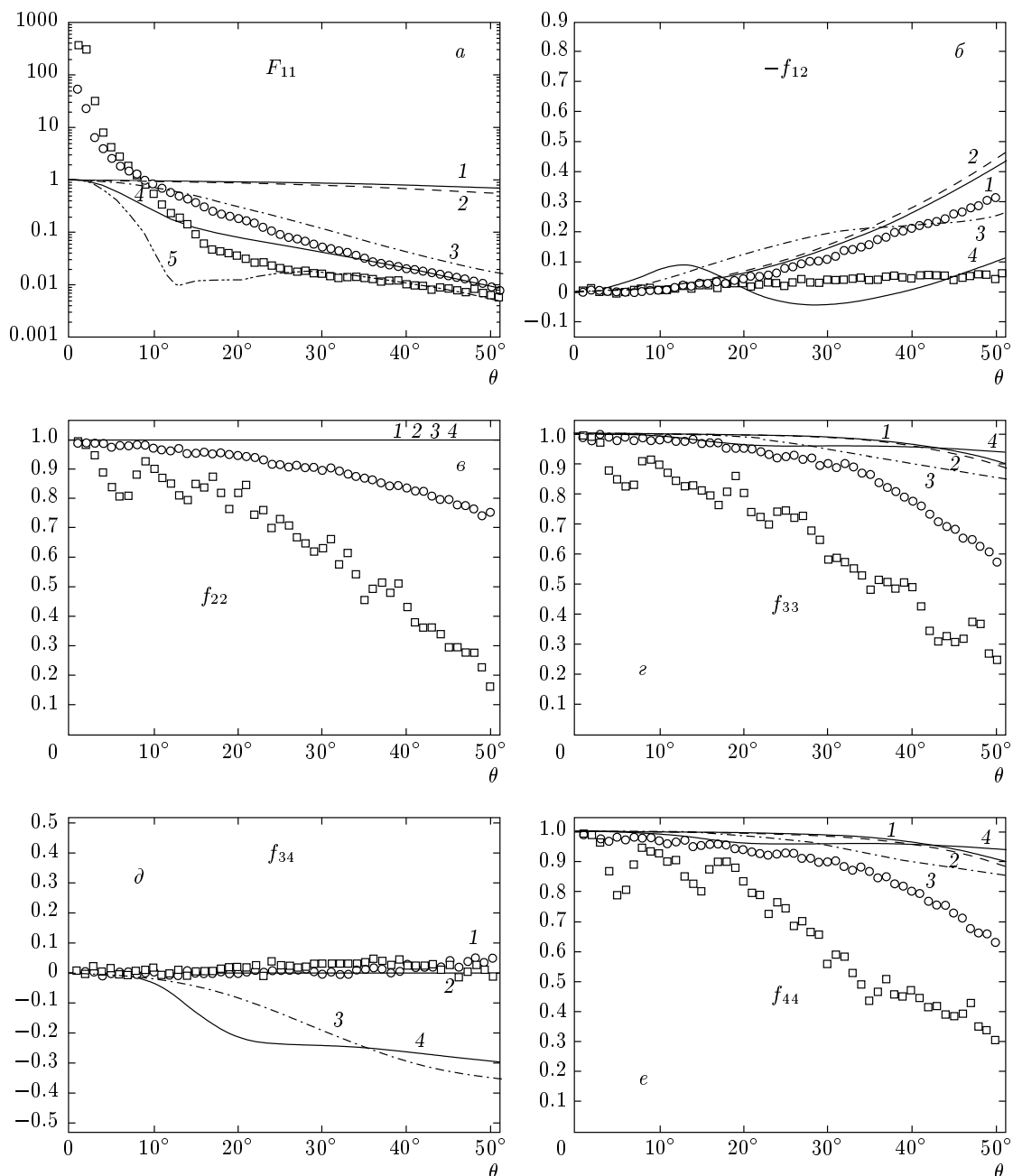


Рис. 10. Зависимости элементов матрицы рассеяния света в глубоко очищенной воде от угла рассеяния θ . Экспериментальные данные: кружки — заполненная кювета; квадраты — пустая кювета. Теоретические зависимости: 1 — рэлеевские частицы (см. (7)); воздушные сферы с параметрами логнормального распределения: 2 — $r_{eff} = 100$ нм, $v_{eff} = 0.01$, 3 — $r_{eff} = 500$ нм, $v_{eff} = 0.01$, 4 — $r_{eff} = 1$ мкм, $v_{eff} = 0.1$, 5 — $r_{eff} = 1.5$ мкм, $v_{eff} = 0.025$

На рис. 10*д* приведены угловые зависимости элементов $f_{34}^{(w)}(\theta)$, $f_{34}^{(e)}(\theta)$. Измеренные значения лежат вблизи нуля; отклонения от нуля не превосходят 0.05 и, по-видимому, связаны с погрешностью измерений. Отметим, что подобное поведение предсказывается в теоретических работах по моделированию

рассеяния на кластерах, состоящих из сферических мономеров рэлеевского масштаба, см. [9, 10].

На рис. 11*а-е* также приведены экспериментальные зависимости элементов матрицы Мюллера для воды (данные по пустой кювете здесь отсутствуют); на этом же рисунке приведены теоретические гра-

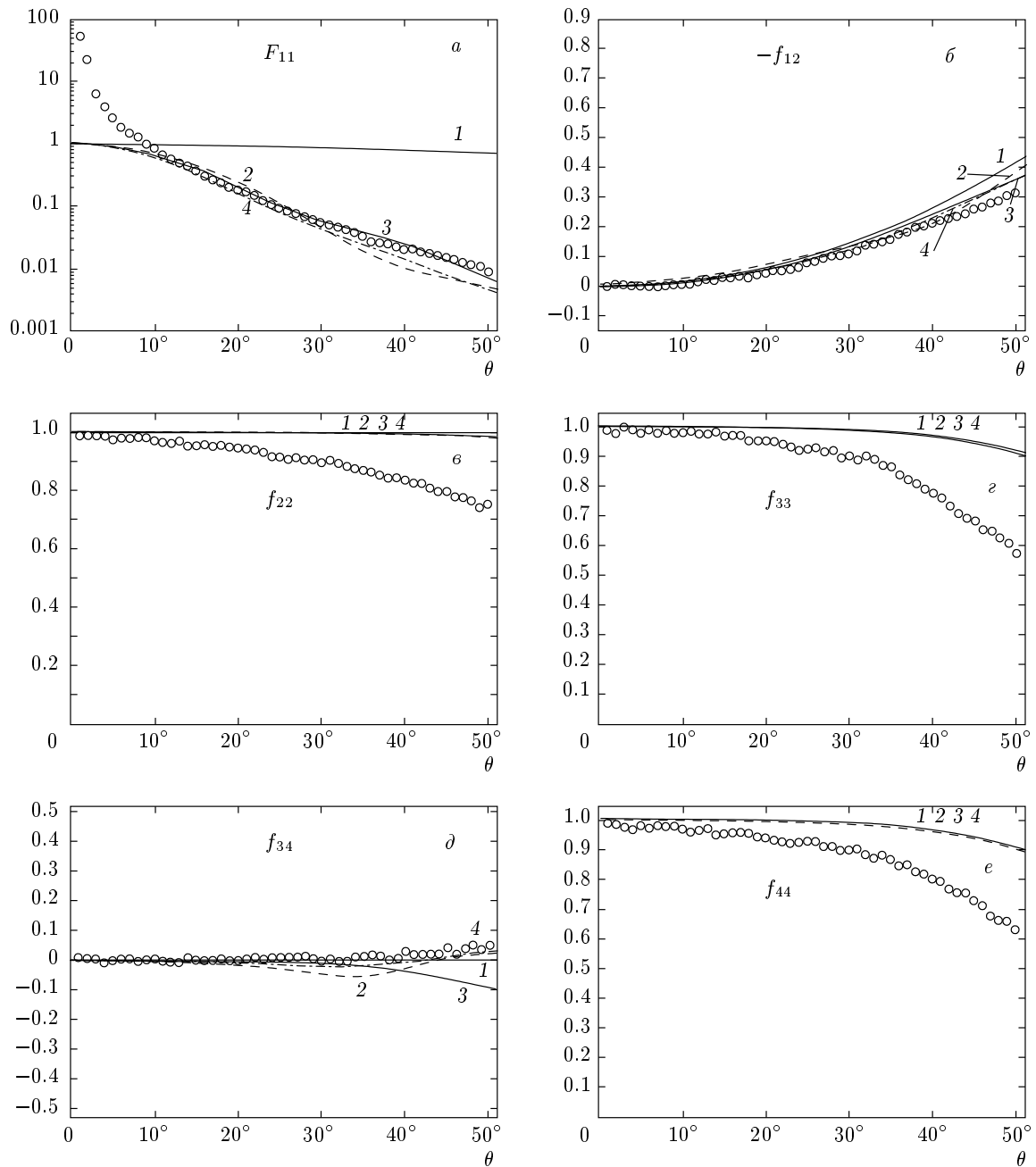


Рис. 11. Зависимости элементов матрицы рассеяния света в глубоко очищенной воде от угла рассеяния θ . Экспериментальные данные: кружки — заполненная кювета. Теоретические зависимости: 1 — рэлеевские частицы (см. (7)); кластеры из полидисперсных воздушных наносфер с параметрами логнормального распределения и числом мономеров N : 2 — $r_{eff} = 90$ нм, $v_{eff} = 0.02$, $N = 100$, 3 — $r_{eff} = 80$ нм, $v_{eff} = 0.03$, $N = 140$, 4 — $r_{eff} = 70$ нм, $v_{eff} = 0.04$, $N = 210$

фики, соответствующие расчетам для рассеяния на кластерах, составленных из полидисперсных сферических нанопузырей (мономеров) в воде. Расчеты матричных элементов для кластеров проводились для логнормальных распределений мономеров со

следующими параметрами: $r_{eff} = 90$ нм, $v_{eff} = 0.02$, $N = 100$; $r_{eff} = 80$ нм, $v_{eff} = 0.03$, $N = 140$ и $r_{eff} = 70$ нм, $v_{eff} = 0.04$, $N = 210$, где N — число мономеров в кластере. Параметры кластеров подбирались таким образом, чтобы они, с одной стороны,

наиболее точно аппроксимировали экспериментальные данные для $F_{11}(\theta)$, а с другой — имели приблизительно одинаковое сечение рассеяния C_{sca} , см. формулу (5). Заметим, что наш способ определения параметров кластеров по данным рассеяния сводился к подбору логнормальных распределений нанопузырей по размерам и по их количеству в составе кластера. Подбор был осуществлен таким образом, чтобы матричные элементы, экспериментально найденные в ограниченной по углу области, удовлетворительно аппроксимировались рассеянием на таких кластерах внутри этой области. Поэтому погрешностями в определении размеров нанопузырей можно считать ширины подобранных логнормальных распределений. Для нас важно, что обратная задача рассеяния по крайней мере в исследуемом диапазоне углов рассеяния имеет решение в виде кластеров из нанопузырей с найденными параметрами распределений. Мы, однако, не можем утверждать, что такое решение — единственное. Сами кластеры изображены на рис. 12а,б,в.

Образование кластеров численно моделировалось в соответствии со следующей схемой. Каждая новая частица, имеющая форму шара с логнормальным распределением по радиусам, равновероятно прикреплялась в любой точке поверхности кластера, сформированного на предыдущем шаге. Размерность полученных кластеров рассчитывалась исходя из зависимости объема V шаров, заключенных внутри описанной вокруг центра кластера сферы радиуса r , 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 [23]. Алгоритм расчета фрактальной размерности D_f проиллюстрирован на рис. 13 для кластера, изображенного на рис. 12в. При общем числе мономеров 10^2-10^3 определенная таким образом фрактальная размерность D_f составляла величину 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 [9, 23]. Размер самого кластера соответствует радиусу гирации R_g ,

$$R_g = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N r_i^2 V_i}{\sum_{i=1}^N V_i}},$$

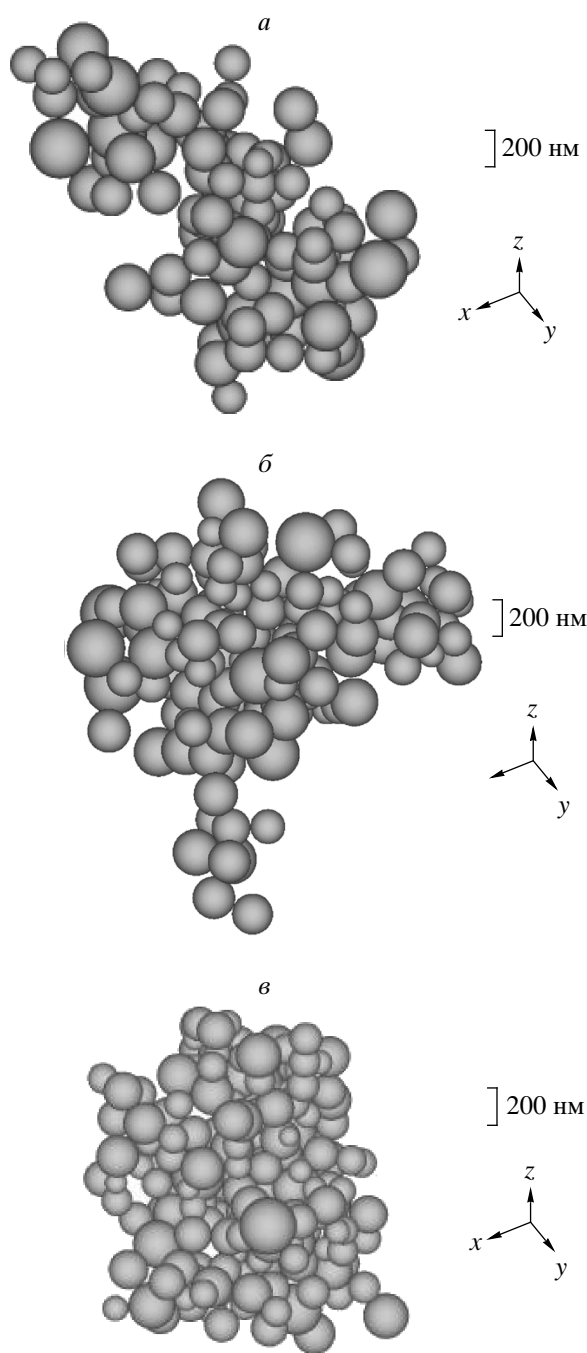


Рис. 12. Модели кластеров из полидисперсных воздушных наносфер с параметрами логнормального распределения и числом мономеров N : а — $r_{eff} = 90$ нм, $v_{eff} = 0.02$, $N = 100$; б — $r_{eff} = 80$ нм, $v_{eff} = 0.03$, $N = 140$; в — $r_{eff} = 70$ нм, $v_{eff} = 0.04$, $N = 210$

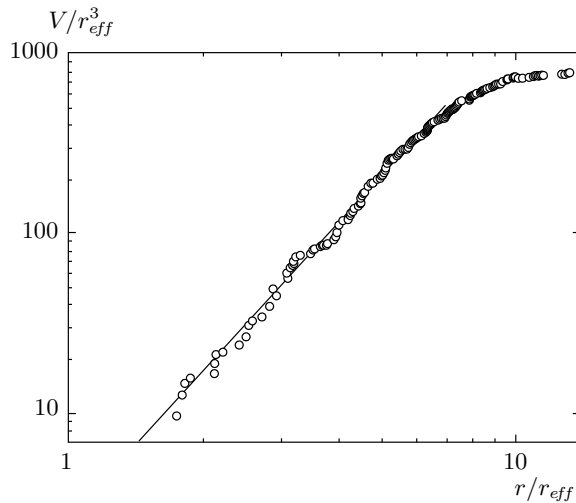


Рис. 13. Зависимость суммарного объема V шаров, находящихся внутри описанной вокруг центра кластера сферы от радиуса r этой сферы. Кружки — реализации кластера из полидисперсных воздушных наносфер, изображенного на рис. 12в; сплошная линия — степенная аппроксимация этой зависимости. В данном случае фрактальная размерность кластера $D_f = 2.73$

где V_i и r_i — объем сферического мономера и расстояние между центром этого мономера и центром кластера. Кроме того, для определения размера кластера также вводят максимальный радиус R_c , при котором условие самоподобия или степенная зависимость для функции $V(r)$ все еще выполняется (график типа изображенного на рис. 13 сохраняет линейный характер). Наконец, можно ввести максимальное расстояние R_m между центром сферического мономера и центром кластера. Для кластера с параметрами $N = 210$, $r_{eff} = 70$ нм и $v_{eff} = 0.04$ (рис. 12в и рис. 13) получаем, соответственно, $R_g = 500$ нм, $R_c = 700$ нм и $R_m = 900$ нм. Как видно, все эти значения попадают внутрь экспериментально полученного распределения, приведенного на рис. 7а.

Представленные на рис. 11 теоретические зависимости для кластеров являются результатом усреднения по одиннадцати ориентациям в плоскости рассеяния, полученным вращением кластеров вокруг оси y от 0 до 180° . 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., например, [2]). Мы ви-

дим, что с помощью кластеров из газовых нанопузырей могут быть с хорошей точностью аппроксимированы экспериментальные данные для всех матричных элементов. По-видимому, мы имеем дело с различными типами таких кластеров, и экспериментальные графики на рис. 11 являются результатом усреднения по всему ансамблю кластеров. Из этих графиков также следует, что стабилизация нанопузырей 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 аппаратной функции кюветы. Это следует из приведенных ниже калибровочных экспериментов для полистирольного латекса и коллоидного кварца, см. рис. 14, 15.

На рис. 14а-д приведены экспериментальные и теоретические зависимости элементов матрицы Мюллера для водной суспензии полистирольного латекса $F_{11}(\theta)$, $-f_{12}(\theta)$, $f_{22}(\theta)$, $f_{33}(\theta)$, $f_{34}(\theta)$, и $f_{44}(\theta)$. Экспериментальные точки соединены сплайнами. Теоретические кривые получены для логнормальных распределений частиц латекса по размерам с параметрами $r_{eff} = 195$ нм, $v_{eff} = 0.015$ (пунктирная линия) и $r_{eff} = 185$ нм, $v_{eff} = 0.025$ (сплошная линия). Из зависимостей, приведенных на рис. 14, можно заключить, что поведение экспериментально измеренных матричных элементов для латекса лучше всего аппроксимируется пунктирной теоретической кривой. Это согласуется с экспериментальными гистограммами, полученными для частиц этого же латекса с помощью модуляционного интерференционного микроскопа, см. рис. 7б. Наблюдаемые расхождения между теоретическим и экспериментальным графиками, по-видимому, связаны с аппаратной функцией кюветы и с аддитивным вкладом от кластеров из нанопузырей, о которых говорилось выше. Как и на рис. 11, наибольшие расхождения между теоретическими расчетами и экспериментальными результатами наблюдаются для нормированных диагональных элементов $f_{22}(\theta)$, $f_{33}(\theta)$ и $f_{44}(\theta)$. Следует отметить слабые осцилляции в поведении элементов $f_{33}(\theta)$ и $f_{44}(\theta)$ в диапазоне углов $0 < \theta < 40^\circ$; природа этих осцилляций пока остается невыясненной.

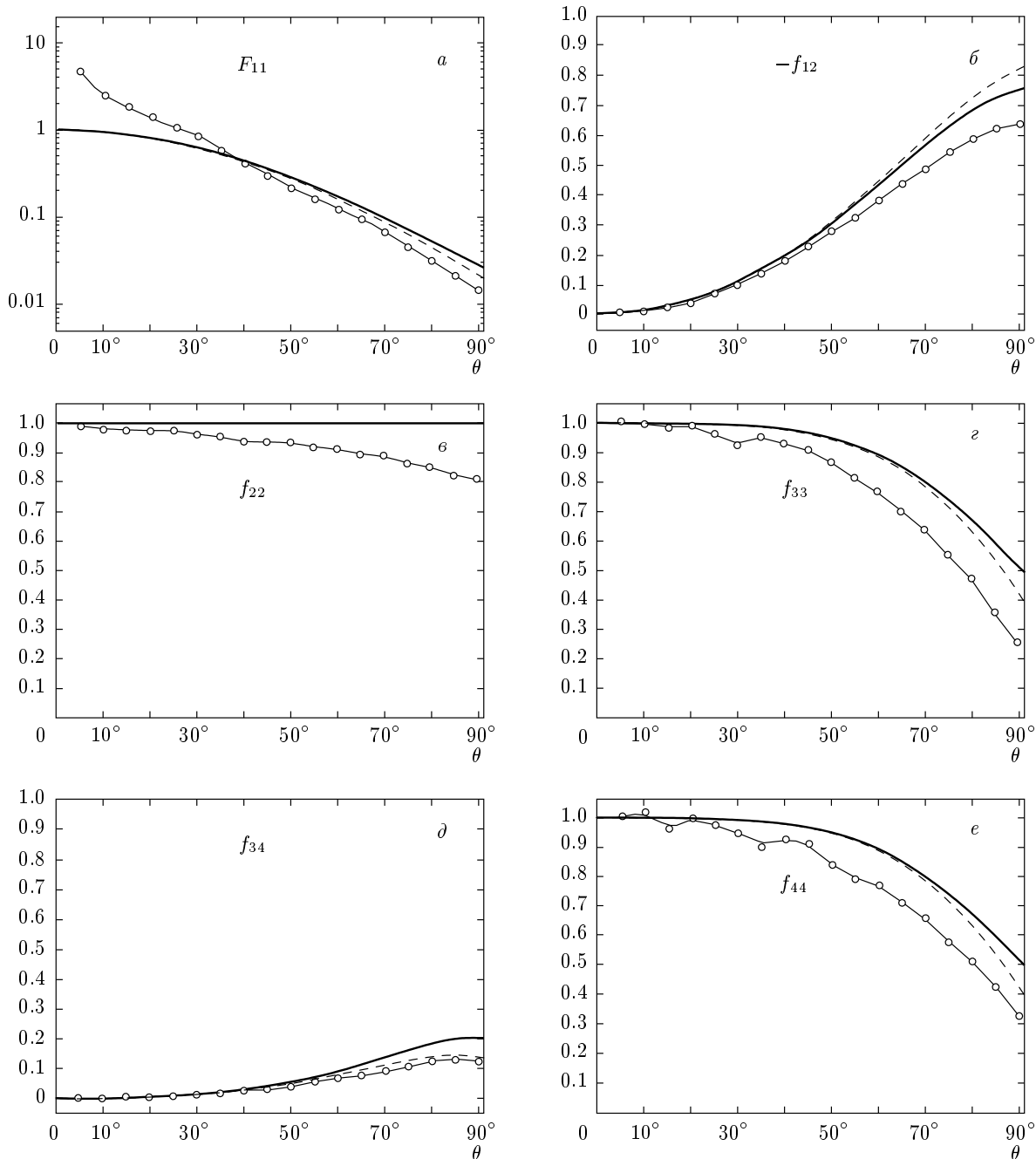


Рис. 14. Зависимости элементов матрицы рассеяния света для суспензии полистирольного латекса в глубоко очищенной воде от угла рассеяния θ . Экспериментальные данные — кружки, тонкая сплошная линия. Теоретические зависимости для суспензий полистирольного латекса с параметрами логнормального распределения: штриховая линия — $r_{eff} = 195$ нм, $v_{eff} = 0.015$; жирная сплошная линия — $r_{eff} = 185$ нм, $v_{eff} = 0.025$

На рис. 15а-д приведены экспериментальные зависимости элементов $F_{11}(\theta)$, $-f_{12}(\theta)$, $f_{22}(\theta)$, $f_{33}(\theta)$, $f_{34}(\theta)$ и $f_{44}(\theta)$ для водной суспензии коллоидного кварца с исходной концентрацией $n_I \approx 2.1 \cdot 10^8$ см⁻³ (кружки) и после десятикратного разведения, т.е.

для концентрации $n_{II} = 0.1n_I$ (квадраты). Как и на рис. 14, экспериментальные точки соединены сплайнами. Для каждого матричного элемента также показаны результаты численного моделирования, выполненного для частиц коллоидного квар-

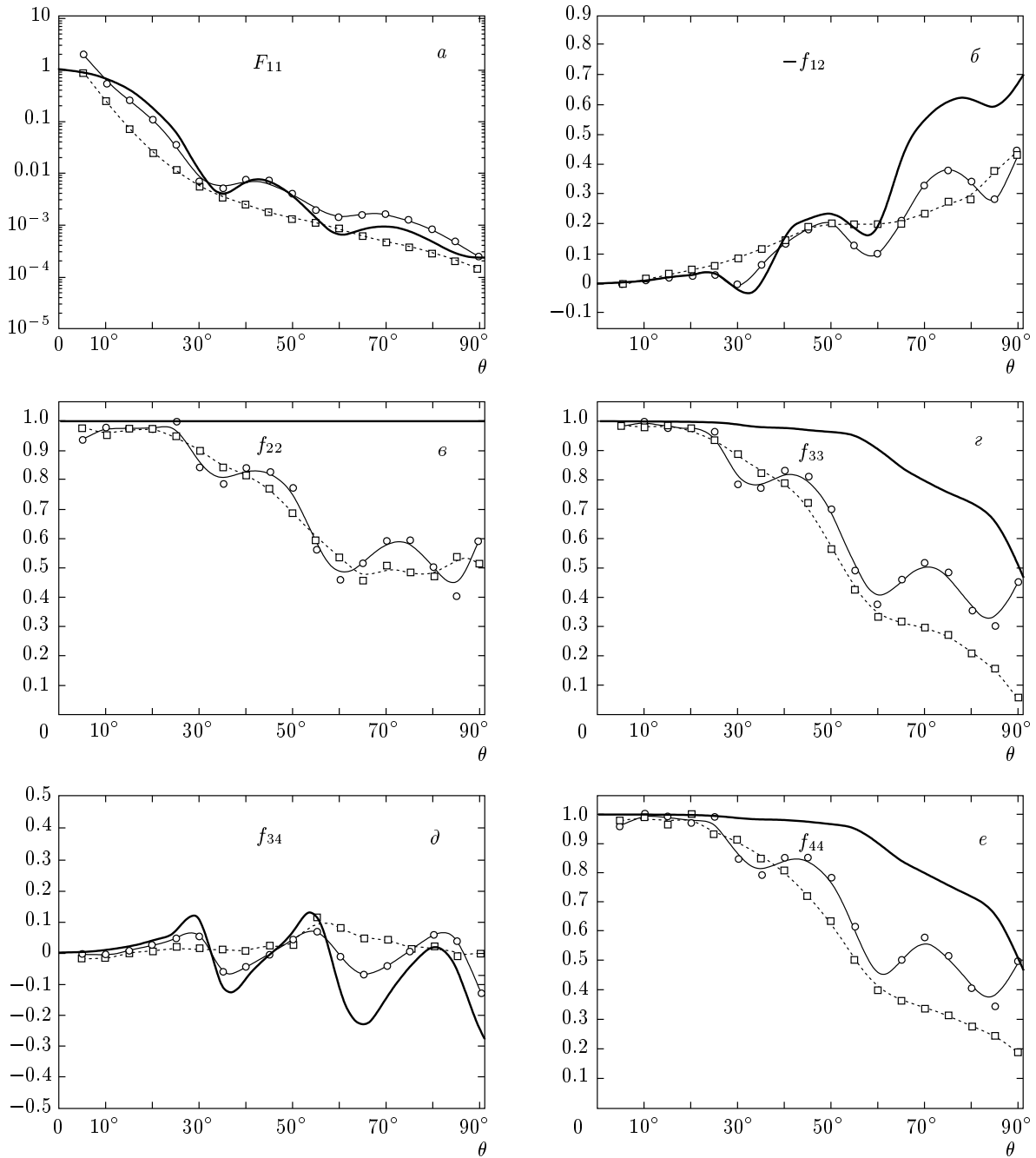


Рис. 15. Зависимости элементов матрицы рассеяния света для суспензии коллоидного кварца в глубоко очищенной воде от угла рассеяния θ . Экспериментальные данные: концентрация $n_1 \approx 2.1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ (кружки, тонкая сплошная линия); концентрация $n_1 = 0.1 n_1$ (квадраты, штриховая линия). Теоретическая зависимость для логнормального распределения с параметрами ($r_{eff} = 0.625 \text{ мкм}$, $v_{eff} = 0.004$) — жирная сплошная линия

ца с параметрами логнормального распределения $r_{eff} = 0.625 \text{ нм}$, $v_{eff} = 0.004$, что соответствует данным, полученным с помощью модуляционного интерференционного микроскопа, см. рис. 7в.

Зависимость элемента $F_{11}(\theta)$ для суспензии с концентрацией n_1 имеет осциллирующий характер, в то время как после десятикратного разбавления суспензии осцилляции сглаживаются. Эти осцилляции обу-

словлены дифракцией света на монодисперсных частицах сферической формы с радиусом $R > \lambda$ (распределение частиц коллоидного кварца можно считать практически монодисперсным). Характер осцилляций проще проиллюстрировать в предельном случае разбавленного раствора частиц с относительным показателем преломления $n \approx 1$, 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 :

$$\Phi(sR) = 3(sR)^{-3}(\sin sR - sR \cos sR).$$

Согласно (14), элемент $F_{11}(\theta)$ при $R = r_{eff} = 0.625$ мкм совершает несколько осцилляций в диапазоне углов $0 < \theta < 90^\circ$.

На экспериментальных зависимостях нормированных диагональных элементов $f_{22}(\theta)$, $f_{33}(\theta)$ 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. Мы полагаем, что наличие осцилляций в данном случае обусловлено суммарным вкладом от апаратной функции кюветы, частиц коллоидного кварца и кластеров из нанопузырей. Действительно, предположим, что экспериментальную зависимость можно описать с помощью формулы

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

где $F_{ij}^{(clust)}(\theta)$ и $F_{ij}^{(sil)}(\theta)$ — матричные элементы кластеров из нанопузырей и коллоидного кварца, а $F_{ij}^{(cell)}(\theta)$ — матричные элементы кюветы, заполненной жидкостью, но свободной от кластеров из нанопузырей и частиц коллоидного кварца²⁾. Размерные коэффициенты α и $\beta_{I,II}$ пропорциональны соответственно концентрациям кластеров из нанопузырей $n^{(clust)}$ и коллоидного кварца $n_{I,II}$ в рассеивающем объеме. Наконец, $C_{sca}^{(clust)}$ и $C_{sca}^{(sil)}$ — полные сечения рассеяния кластеров из нанопузырей и частиц коллоидного кварца, которые могут быть рассчитаны при помощи программных кодов, базирующих-

ся на методе Т-матрицы с усреднением по известному а priori распределению рассеивающих частиц по размерам, см. [2]. Отметим, что элементы $F_{ij}^{(sil)}(\theta)$, $f_{ij}^{(sil)}(\theta)$ должны соответствовать теоретическим графикам, а функция $F_{11}^{(sil)}(\theta)$, в соответствии с формулой (14), должна быть осциллирующей. Сглаживание осцилляций угловой зависимости $F_{11}^{II}(\theta)$ по сравнению с $F_{11}^I(\theta)$ связано с увеличением относительного вклада неосциллирующих слагаемых в формуле (15) при десятикратном уменьшении концентрации ($\beta_I = 10\beta_{II}$).

Предположим, что полученные в эксперименте зависимости действительно могут быть описаны с помощью формулы (15). Экспериментальные матричные элементы $f_{ij}^{I,II}(\theta)$ представляют собой результат нормировки функции $F_{ij}^{I,II}(\theta)$ на функцию $F_{11}^{I,II}(\theta)$, которая задана формулой (15) для случая $i, j = 1$ и содержит как осциллирующие, так и неосциллирующие слагаемые. К последним, очевидно, относятся $\alpha C_{sca}^{(msca)} F_{11}^{(msca)}(\theta)$ и $F_{11}^{(cell)}(\theta)$. Отсюда следует, что все нормированные экспериментальные матричные элементы должны испытывать осцилляции с периодом, примерно соответствующим зависимости $F_{11}^{(sil)}(\theta)$. Таким образом, наличие осцилляций для нормированных экспериментальных матричных элементов подтверждает тот факт, что мы можем представить (15) в виде суммы вкладов от всех центров рассеяния в кювете с жидкостью.

Отметим, что экспериментальные результаты по коллоидному кварцу особенно важны для наших модельных представлений. Выполняя расчет полного сечения рассеяния для всех кластеров из нанопузырей, изображенных на рис. 12а, б и в, на основании программы в соответствии с теоретической моделью [11] получаем $C_{sca}^{(clust)} = 0.53$ мкм². Напомним, что рассеяние на кластерах с такими параметрами наиболее точно аппроксимирует экспериментальные зависимости, см. рис. 11. В то же время для частиц коллоидного кварца с параметрами логнормального распределения $r_{eff} = 0.625$ мкм и $v_{eff} = 0.004$ получаем $C_{sca}^{(sil)} = 1.12$ мкм². Используя массив экспериментальных данных по чистой воде, в диапазоне углов $5^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ и $10^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ мы провели оценку неизвестных множителей α и $\beta_{I,II}$ по методу наименьших квадратов в соответствии с алгоритмом

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

²⁾ Отметим, что вид этой функции нам неизвестен.

где $F_{11}^{(w)}(\theta)$ — экспериментальные данные для элемента $F_{11}(\theta)$, полученные для чистой воды, свободной от частиц коллоидного кварца (см. рис. 10 а и 11 а). При этом в диапазоне углов $5^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ мы получили следующие отношения:

$$\frac{\beta_I}{\beta_{II}} = 9.9, \quad \frac{\beta_I C_{sca}^{(sil)}}{\alpha C_{sca}^{(clust)}} = 188, \quad \frac{\beta_{II} C_{sca}^{(sil)}}{\alpha C_{sca}^{(clust)}} = 19,$$

а в диапазоне углов $10^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$ мы получили

$$\frac{\beta_I}{\beta_{II}} = 10.1, \quad \frac{\beta_I C_{sca}^{(sil)}}{\alpha C_{sca}^{(clust)}} = 192, \quad \frac{\beta_{II} C_{sca}^{(sil)}}{\alpha C_{sca}^{(clust)}} = 19.4.$$

Таким образом, в обоих случаях отношение β_I/β_{II} близко к отношению $n_I/n_{II} = 10$, т.е. данная методика с достаточно высокой точностью позволяет проводить измерения относительных концентраций. Отметим в этой связи, что близость величин β_I/β_{II} и n_I/n_{II} проверялась и для других разведений суспензии коллоидного кварца. Отметим также, что в формуле (15) мы пренебрегли вкладом $F_{11}^{(cell)}(\theta)$, что в случае суспензии коллоидного кварца с концентрациями $n_{I,II}$, по-видимому, правомерно для углов рассеяния $\theta > 5^\circ$. Зная абсолютную концентрацию $n_I \approx 2.1 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$, можно найти абсолютную концентрацию макроскопических рассеивателей кластерного типа $n^{(clust)}$ по формуле

$$n^{(clust)} = \frac{\alpha}{\beta_{I,II}} n_{I,II} \approx 2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}.$$

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 известной концентрацией и сечением рассеяния, для данной жидкости 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 таких частиц.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В эксперименте по модуляционной интерференционной фазовой микроскопии было получено, что в воде, находящейся при нормальных условиях и очищенной от внешних твердотельных примесей,

присутствуют частицы микронного масштаба с оптической плотностью меньше оптической плотности самой воды. При высыхании слоя воды частицы такого размера и с такими же оптическими характеристиками также исчезают. Отсюда следует, что такие частицы не могли попасть в исследуемые образцы воды извне, а возникли внутри самого образца. Таким образом, данные частицы можно связать с пузырьками растворенного газа.

2. На основании результатов эксперимента по измерению угловых зависимостей элементов матрицы рассеяния можно утверждать, что в такой воде действительно находятся газовые частицы указанного масштаба. Однако индикатриса рассеяния на этих частицах не соответствует индикатрисе для монолитной воздушной сферы. Можно сделать вывод, что лучше всего такая индикатриса может быть аппроксимирована ансамблем кластеров из полидисперсных нанопузырей.

3. Угловые зависимости элементов матрицы рассеяния согласуются с результатами рассеяния на кластерах с характерным радиусом порядка 500 нм и фрактальной размерностью $2.4 \leq D_f \leq 2.8$, образованных воздушными нанопузырями с логнормальным распределением по радиусам с параметром $70 \leq r_{eff} \leq 90$ нм.

4. В экспериментах по исследованию суспензий калибровочных коллоидных частиц с известными концентрациями и полным сечением рассеяния можно с достаточно высокой точностью провести разделение вкладов в общую индикатрису рассеяния от кластеров из воздушных нанопузырей и от калибровочных коллоидных частиц. При этом можно оценить концентрацию таких кластеров, которая в случае дважды дистиллированной воды с удельным сопротивлением 2 МОм·см оказывается равной приблизительно $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 06-02-16926_а, 06-02-16507_а, 08-02-90252-Узб_а и 07-02-12209-офи).

ЛИТЕРАТУРА

1. H.C. van de Hulst, *Light Scattering by Small Particles*, Dover, New York (1981).
2. M. I. Mishchenko, L. D. Travis, and A. A. Lacis, *Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles*, Cambridge University Press, Cambridge (2002).

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