

09

Эффект оптической иммерсии в дисперсных системах со сверхкритическими компонентами

© Д.А. Зимняков¹, С.А. Ювченко¹, О.В. Ушакова¹,
Д.А. Тягнибедин¹, В.Н. Баграташвили^{2,3}

¹ Саратовский государственный технический университет
им. Гагарина Ю.А.

² Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН
Троицк, Московская обл.

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: zimnykov@mail.ru

Поступило в Редакцию 19 ноября 2014 г.

Обсуждается метод оптического иммерсирования случайно-неоднородных сред с пористой структурой с использованием сверхкритического флюида как иммерсионного агента. Рост плотности флюида при изотермическом увеличении давления приводит к возрастанию его показателя преломления и соответственно диффузного пропускания слоя среды. Представлены экспериментальные данные о малоугловом диффузном пропускании модельных рассеивающих сред (слоев фильтровальной бумаги и ПТФЭ-ленты) в зависимости от давления флюида и восстановленные значения транспортной длины распространения лазерного излучения в средах в зависимости от показателя преломления флюида.

Контролируемое изменение транспортных параметров случайно-неоднородных сред (коэффициента экстинкции, коэффициента рассеяния, параметра анизотропии рассеяния) часто применяется при их оптическом зондировании. Это достигается изменением действительной части показателя преломления матричной среды, содержащей рассеивающие центры, в результате ее частичного или полного замещения иммерсионным агентом с заданным показателем преломления и малым показателем поглощения. Подобный подход используется, например, в оптической когерентной томографии для увеличения глубины зондирования биотканей [1]. Отметим также его применение при насыщении мезопористых сред органическими жидкостями при анализе переноса

излучения по мере приближения к критерию Иоффе–Регеля $kl^* = 1$ [2] (здесь k — волновое число излучения, l^* — транспортная длина распространения излучения в среде). Особым случаем иммерсирования дисперсных систем является использование в качестве иммерсионного агента селективного поглотителя [3]. При этом, если зондирование осуществляется светом с длиной волны вблизи максимума поглощения агента, в определенных случаях увеличение его концентрации приводит не к возрастанию, а к уменьшению коэффициента экстинкции системы.

Иммерсирование случайно-неоднородных сред в ряде случаев ограничивается сложностями обеспечения эффективного транспорта иммерсионного агента в зондируемый объем. Например, при оптическом просветлении биотканей необходимая концентрация агента в объеме ткани обычно достигается путем его диффузии с поверхности ткани. Длительность процесса достижения требуемой концентрации может изменяться от единиц до десятков минут. В случае мезопористых систем капиллярный транспорт агента с поверхности в объем ограничивается его вязкостью и поверхностным натяжением. В методах иммерсирования с использованием диффузионного или капиллярного переноса агента часто проблематичным является точное количественное определение его объемного содержания в дисперсной системе и соответственно показателя преломления матричной среды.

Нами рассмотрен иной подход к иммерсированию пористых сред на основе консолидированных и неконсолидированных ансамблей микро- и наночастиц, предполагающий применение в качестве иммерсионного агента сверхкритического флюида (СКФ). При этом контролируемые изменения показателя преломления матричной среды (СКФ) осуществляются путем изменения плотности флюида при изотермическом изменении давления. Отметим, что использование СКФ позволяет в значительной степени решить проблему доставки агента в пористую среду и его равномерного распределения по зондируемому объему благодаря его специфическим свойствам (малой вязкости и отсутствию поверхностных явлений на межфазных границах). Естественно, что данный подход неприменим при зондировании биотканей и предназначен для исследования переноса излучения в композитных материалах со сложной структурой и анализа взаимодействия СКФ с ними.

Экспериментальная верификация осуществлялась с использованием слоев фильтровальной бумаги типа Ф (ГОСТ 12026-76) и уплотни-

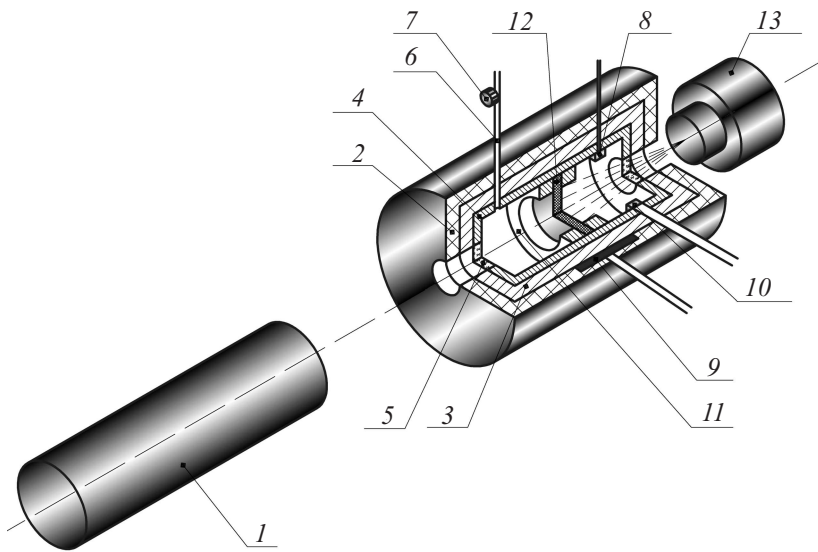


Рис. 1. Схема оптического блока экспериментальной установки: 1 — He-Ne-лазер; 2 — теплоизолирующая пенопластовая рубашка; 3 — алюминиевый корпус; 4 — камера высокого давления; 5 — сапфировое окно; 6 — капилляр высокого давления; 7 — датчик давления; 8 — кварцевый резонатор; 9 — нагреватель; 10 — термopара; 11 — держатель образца; 12 — исследуемый образец; 13 — КМОП-камера.

тельной ПТФЭ-ленты толщиной $L = 100 \mu\text{m}$ с выраженной волокнистой структурой (ФУМ-2, ТУ 6-05-1388-8) в качестве модельных пористых систем и CO_2 как насыщающего флюида. Схема установки представлена на рис. 1. Образцы располагались в оптической кювете высокого давления с сапфировыми окнами перпендикулярно направлению распространения зондирующего лазерного пучка. В качестве источника излучения использован гелий-неоновый лазер ГН-2П. Расстояние от выходного зеркала лазерного резонатора до зондируемого слоя в кювете было равно 200 mm. В качестве детектора излучения, рассеянного вперед под малыми углами, использована монохромная КМОП-камера Thorlabs DCC1545M. Применение многоэлементного КМОП-фотодетектора обу-

словлено тем, что в ходе экспериментов исследовался не только эффект оптической иммерсии в системах „пористая среда–СКФ“, но также и динамическое рассеяние света при переходе системы из одного равновесного термодинамического состояния в другое. КМОП-камера располагалась соосно с лазером и кюветой на расстоянии 65 mm от зондируемого слоя. С целью измерения коэффициента пропускания зондируемых слоев при заданном телесном угле регистрации рассеянного вперед излучения ($\approx 5.3 \text{ mrad}$) была проведена калибровка чувствительности камеры при $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ для применяемых значений времени экспозиции и коэффициента усиления камеры с использованием различных комбинаций нейтральных светофильтров из набора мер КНФ-1М (Госреестр № 37858-08) и измерителя мощности лазерного излучения Gentec Maestro.

Были выполнены предварительные оценки оптических параметров исследуемых пористых слоев в неиммерсированном состоянии путем измерений их диффузного пропускания и отражения с использованием USB-спектрометра Ocean Optics QE 65000 в комбинации с интегрирующей сферой Thorlabs IS236A-4 и восстановления значений транспортной длины l^* и параметра анизотропии рассеяния g . Установлено, что в видимой области коллимированным пропусканием неиммерсированных слоев можно пренебречь (в частности, при $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ значения фактора $\exp(-L/\{l^*(1-g)\})$, характеризующего коллимированное пропускание слоя при слабом поглощении, равны соответственно $\approx 8 \cdot 10^{-6}$ для ПТФЭ $\approx 2 \cdot 10^{-5}$ для бумаги) и регистрируемый КМОП-камерой сигнал обусловлен главным образом диффузно-рассеянным светом. Изменение плотности флюида производилось путем изменения давления в кювете при постоянной температуре выше критической точки для CO_2 ($P_c \approx 7.3773 \text{ MPa}$, $T_c \approx 304.1282 \text{ K}$ [4]). Для сравнения исследовалось диффузное пропускание образцов ниже критической точки, где имеет место фазовый переход „газ–жидкость“. Система термостабилизации кюветы, использующая датчик температуры на основе кварцевого резонатора, обеспечивала для интервала 293–307 K среднеквадратичное значение флуктуаций температуры в изотермическом режиме не более $1 \cdot 10^{-2} \text{ K}$.

На рис. 2 представлены типичные зависимости малоуглового диффузного пропускания T_D исследуемых образцов от давления в кювете для исследуемых образцов при температурах как выше, так и ниже критической температуры T_c для CO_2 . Отметим, что при $T < T_c$ имеет

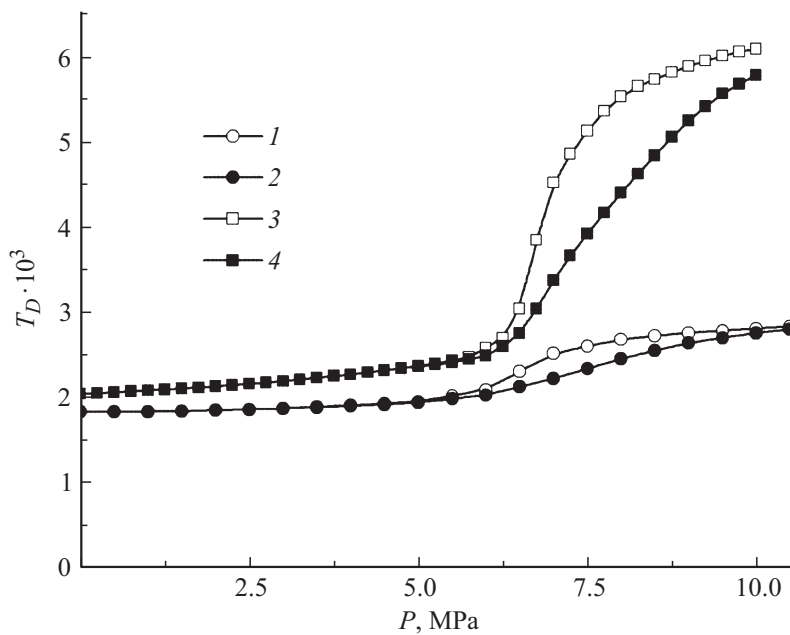


Рис. 2. Экспериментальные зависимости коэффициента малоуглового диффузного пропускания пористых слоев от давления насыщающего агента: 1, 3 — субкритический диоксид углерода ($T = 301.16$ К); 2, 4 — сверхкритический диоксид углерода ($T = 306.16$ К) в качестве насыщающего агента. 1, 2 — слой фильтровальной бумаги и 3, 4 — слой ПТФЭ-ленты в качестве зондируемой среды.

место плавное изменение диффузного пропускания зондируемых слоев в интервале значений вокруг давления насыщенного пара P_V для CO_2 , несмотря на ожидаемое скачкообразное изменение плотности флюида при переходе через P_V . Плавное возрастание диффузного пропускания с ростом P предположительно обусловлено явлением капиллярной конденсации в зондируемых пористых слоях [5]. Ранее [6] было показано, что взаимосвязь плотности ρ и показателя преломления n_f для CO_2 как в докритическом, так и в сверхкритическом состоянии с приемлемой точностью описывается соотношением, являющимся

прямым следствием формулы Клаузиуса–Моссотти

$$n_f \approx \sqrt{\frac{1 + 2A\rho}{1 - A\rho}} \quad (1)$$

при значении параметра A , равном $\approx (1.42 \pm 0.012) \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$. Таким образом, для заданных величин T и P по вычисленному с использованием онлайн-калькулятора [4] значению ρ может быть вычислен показатель преломления флюида $n_f(P, T)$.

По экспериментальным изотермическим зависимостям $T_D(P)$ (рис. 2) и вычисленным по формуле (1) величинам $n_f\{\rho(P)\}_{T=\text{const}}$ с использованием инверсного метода Монте-Карло были получены значения транспортной длины l^* исследуемых образцов при различных P (и соответственно n_f). В моделировании использовался алгоритм Монте-Карло, аналогичный описанному в [7]; минимизация невязки между измеренным и рассчитанным с использованием прямого метода Монте-Карло значениями малоуглового диффузного пропускания проведена по алгоритму Левенберга–Марквардта.

На рис. 3 приведены восстановленные зависимости l^* как основного параметра, контролирующего диффузионный перенос излучения в слабопоглощающей случайно-неоднородной среде, от показателя преломления сверхкритической CO_2 для исследованных образцов. При $n_f \rightarrow 1$ значения l^* для образцов бумаги и ПТФЭ-пленки хорошо согласуются с величинами, полученными на основе данных о коэффициентах диффузного пропускания и отражения, измеренных с использованием интегрирующей сферы. Разброс величин l^* на рис. 3 обусловлен как шумом выходных значений в моделировании Монте-Карло, так и погрешностями в измерениях $T_D(P)$. Линейные аппроксимации зависимостей $l^*(n_f)$ использованы для характеристики тенденций в поведении l^* с ростом n_f ; для образцов бумаги величина $\Delta l^*/\Delta n_f \approx 31.6 \mu\text{m}$ в интервале $1.0 < n_f < 1.17$ существенно меньше аналогичного значения для ПТФЭ-ленты ($\approx 143 \mu\text{m}$). Данный эффект обусловлен меньшими значениями показателя преломления структурных элементов (ПТФЭ-волокон) по сравнению с волокнами целлюлозы ($\approx 1.31\text{--}1.38$ по различным данным для ПТФЭ и $\approx 1.49\text{--}1.55$ для целлюлозы). Проведенный с использованием онлайн-калькулятора [8] количественный анализ эффекта показателя преломления матричной среды n_f для неупорядоченных ансамблей сферических диэлектрических частиц со

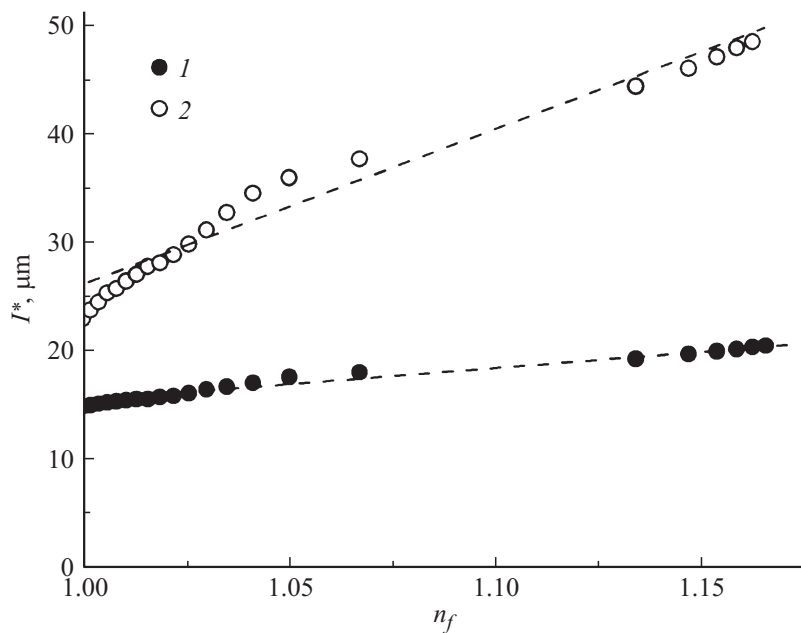


Рис. 3. Зависимости $l^*(n_f)$, восстановленные по экспериментальным данным о малоугловом диффузном пропускании слоев бумаги и ПТФЭ-ленты при различных значениях давления насыщающего сверхкритического диоксида углерода ($T = 306.16 \text{ K}$): 1 — образец бумаги, 2 — образец ПТФЭ-ленты.

значениями g , соответствующими исследуемым системам, показал, что при используемых вариациях n_f для частиц с показателем преломления, равным 1.49–1.55, фактор эффективности рассеяния изменяется не более чем в 1.4–1.8 раза. В то же время для частиц с показателем преломления 1.31–1.38 изменение фактора эффективности рассеяния существенно больше и превышает 3.0 и более раз, что удовлетворительно согласуется с полученными экспериментальными данными.

На наш взгляд, представляют значительный интерес дальнейшие исследования с использованием разработанного подхода особенностей переноса излучения в наноструктурированных дисперсных системах с высокой плотностью упаковки рассеивающих центров (например, эффекта „оптической инверсии“ подобных систем [9]).

Данная работа поддержана грантом РНФ № 14-33-00017 в части разработки установки и проведения экспериментальных исследований диффузного пропускания систем „пористая среда–СКФ“ и грантом РФФИ № 13-02-12092 в части разработки алгоритма и программы Монте-Карло моделирования и анализа полученных экспериментальных данных.

Список литературы

- [1] *Zhu D., Larin K.V., Luo Q., Tuchin V.V.* // *Laser & Photonic Reviews*. 2013. V. 7. P. 757.
- [2] *Schuurmans F.J.P., Megens M., Vanmaekelbergh D., Lagendijk A.* // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 83. P. 2183.
- [3] *Zimnyakov D.A., Isaeva E.A., Isaeva A.A., Pavlova M.V., Sviridov A.P., Bagratashvili V.N.* // *Optics Communications*. 2012. V. 285. P. 2377.
- [4] <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>
- [5] *Зимняков Д.А., Чекмасов С.П., Свиридов А.П., Ушакова О.В., Баграташвили В.Н.* Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2013. V. 8(3). P. 56.
- [6] *Popov V.K., Bagratashvili V.N., Zosimov V.V., Dykhne A.M., Poliakov M.* // *Chemical Engineering Transactions*. 2002. V. 2. P. 1013.
- [7] *Zimnyakov D.A., Chekmasov S.P., Ushakova O.V., Isaeva E.A., Bagratashvili V.N., Yermolenko S.B.* // *Applied Optics*. 2014. V. 53. P. B12.
- [8] http://omlc.org/calc/mie_calc.html
- [9] *Зимняков Д.А., Ювченко С.А., Сина Дж.С., Ушакова О.В.* // *Письма в ЖЭТФ*. 2013. V. 98. P. 366.