

АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

УДК 535.434; 551.593; 535.36

П.К. Хрипунов, В.А. Маслов, Т.И. Данилова

О ТОЧНОСТИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ ОПТИЧЕСКИХ ПОСТОЯННЫХ ДИСПЕРСНОГО ВЕЩЕСТВА В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Представлены результаты расчета показателя экстинкции иммерсионных частиц стекла БС-4 в зависимости от разности показателей преломления жидкости и частиц и величины показателя поглощения частиц. Показано, что при малой разности n иммерсионный метод может дать хорошую точность определения показателя поглощения.

Развитие лазерных методов зондирования атмосферы, методов измерения размеров и концентрации частиц в атмосфере и газопылевых потоках делает актуальной проблему количественного определения значений оптических постоянных веществ в мелкодисперсном состоянии в ИК и особенно в видимой области спектра. В случае мелкодисперсного состояния вещества традиционные методы измерения значений показателей преломления и поглощения, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с монолитным веществом и предполагающие регистрацию изменения интенсивности или направления потока излучения после взаимодействия, неприменимы.

В этих условиях излучение испытывает ослабление не только вследствие поглощения, но и из-за рассеяния, которое зависит от многих параметров: соотношения между показателями преломления среды и частиц, концентрации частиц, их размеров и т.д.

Проблемы решения обратной задачи рассеяния с целью получения количественных данных по n и k частиц подробно исследуются, например, в [1], особенности рассеяния излучения мягкими частицами — в [2]. Для определения показателя преломления дисперсных веществ используется, в частности, и иммерсионный метод. Однако мы считаем, что возможности метода иммерсии еще не исчерпаны. Ранее в [3] нами показано, что полученные методом иммерсии значения показателя поглощения аморфной окиси кремния с размером частиц 0,02–0,03 мкм (аэросил) в ИК области спектра очень хорошо совпадают со спектром $k(\nu)$ как пленки, так и монолита окиси кремния.

В [4] нами предложен спектрофотометрический метод измерения показателя преломления в видимой области спектра более крупных полидисперсных частиц, путем измерения интенсивности света определенной длины волны, прошедшего через слой суспензий, приготовленных из исследуемых частиц и различных иммерсионных сред.

На примере частиц окиси кремния нами экспериментально показано [3], что для случая изотропных и достаточно прозрачных частиц этим методом можно получить точность определения показателя преломления порядка $5 \cdot 10^{-4}$. По-видимому, этот метод может позволить измерять с достаточной точностью и показатель поглощения частиц, а в случае слабой дисперсии показателя преломления частиц — не только на одной длине волны, а в достаточно широкой области спектра.

В настоящей статье приводятся результаты пробных экспериментов по измерению спектров $k(\nu)$ описанным выше методом и теоретический анализ наблюдаемых эффектов на базе расчетов по теории Ми.

Эксперимент

Для экспериментальной оценки точности иммерсионного метода были использованы оптические среды, применявшиеся нами ранее [4] для изучения влияния дисперсии показателя преломления частиц суспензии на пропускание слоя суспензии.

Из каталога цветного стекла выбраны стекла БС-4 (бесцветное стекло $n_D = 1,52$) и ПС-7 (пурпурное стекло $n_D = 1,53$). Точность измерения n_D равна 0,02. Критерием выбора было положено различие показателей поглощения этих стекол. Судя по каталогу, $k_{БС-4} = 10^{-8} - 10^{-7}$, $k_{ПС-7} = 10^{-4} - 10^{-3}$. Такое различие оптических свойств позволяет оценить точность иммерсионного метода в сильно отличающихся условиях.

Для контроля нами проведено измерение показателя поглощения стекла ПС-7. Для этого стеклянная пластинка сошлифована до толщины 0,5 мм и отполирована, а затем ее пропускание измерено на спектрофотометре Specord UV–VIS. Спектр $k(\nu)$, полученный таким образом, изображен на рис. 1.

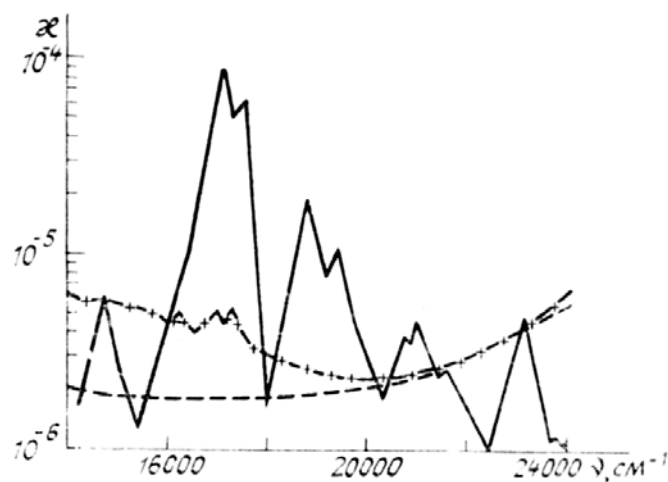


Рис. 1. Спектры показателя поглощения (эксперимент): сплошная линия — стекло ПС-7 — массивный образец; штриховая — стекло БС-4 — иммерсионный метод; крестики — стекло ПС-7 — иммерсионный метод

Иммерсионные среды для каждого типа стекла выбирались из разработанного у нас набора иммерсионных жидкостей. Для стекла БС-4 выбрана жидкость с $n_D = 1,50$, а для стекла ПС-7 — жидкость с $n_D = 1,53$. К сожалению, показатели поглощения совпадают лишь при $\nu = 17\,000\text{ см}^{-1}$, причем в случае ПС-7 на этой частоте находится полоса поглощения. Однако качественная оценка ситуации вполне достоверна.

Эксперимент включает измельчение частиц стекла в агатовой ступке до размеров 1–10 мкм, приготовление навесок частиц и жидкости, приготовление однородной суспензии и измерение пропускания кюветы с суспензией на спектрофотометре Specord UV–VIS. Исходя из предположения, что все уменьшение пропускания кюветы обусловлено поглощением света частицами, показатель поглощения частиц вычисляется по формуле Бугера-Бера

$$x(\nu) = \frac{1}{4\pi d \cdot C_\nu} \ln \frac{1}{T(\nu)},$$

где $T(\nu)$ — пропускание слоя суспензии толщиной d и объемной концентрацией частиц C_ν , когда в кювете сравнения — чистая иммерсионная жидкость. Вычисленные таким образом спектры $x(\nu)$ этих стекол приведены на рис. 2.

Эксперимент показал, что измеренный иммерсионным методом показатель поглощения оказался для стекла БС-4 ниже истинного. Наибольшее расхождение достигает порядка. Для оценки причин расхождения проведено численное моделирование этой задачи.

Численное моделирование

Основная трудность для интерпретации эксперимента состоит в том, что действует одновременно много факторов, которые влияют на ослабление света, проходящего через суспензию. Это — форма и размеры частиц, степень «мягкости» частиц, определяемая отношением $\hat{n}_{\text{част}} / \hat{n}_{\text{жидк}}$. Кроме того, существует масса эффектов, связанных с неоднородностью частиц, неравномерностью их распределения по размерам, с многократным рассеянием и т.д.

При моделировании мы учитывали эффекты, связанные только с рассеянием света на отдельной частице. В этом случае имеется последовательное математическое описание — теория Ми. Пренебрегая всеми статистическими эффектами, можно считать, что в первом приближении довольно рассмотреть лишь рассеяние на сферических частицах. Для достаточно разреженных дисперсных сред можно пренебречь многократным рассеянием и считать, что рассеянный свет не участвует в последующих актах рассеяния.

Нами применялась следующая методика моделирования. По теории Ми вычислялись сечения экстинкции частиц $\sigma(n_{\text{отн}}, a, \lambda)$ для заданной частоты ν , для радиуса частиц a и относительного комплексного показателя преломления $\hat{n}_{\text{отн}} = n_{\text{отн}} - i\chi_{\text{отн}}$:

$$\hat{n}_{\text{отн}} = (n - i\chi) / (n_{\text{жидк}} - i\chi_{\text{жидк}}).$$

Эффективный показатель экстинкции вычислялся по формуле

$$\varepsilon(\nu) = \frac{\sigma(n_{\text{отн}}, a, \lambda)}{\frac{16}{3} \pi^2 a^3 \nu}$$

Расчеты проведены для частоты желтой линии натрия $\nu = 17\,000\text{ см}^{-1}$. При этом показатели преломления частиц варьировались в интервале от $n_{\text{част}} = n_{\text{жидк}}$ до $n_{\text{част}} = n_{\text{част}} \pm 0,01$. Кроме того, варьировались размеры частиц и показатель поглощения частиц. Результаты расчетов приведены на рис. 2.

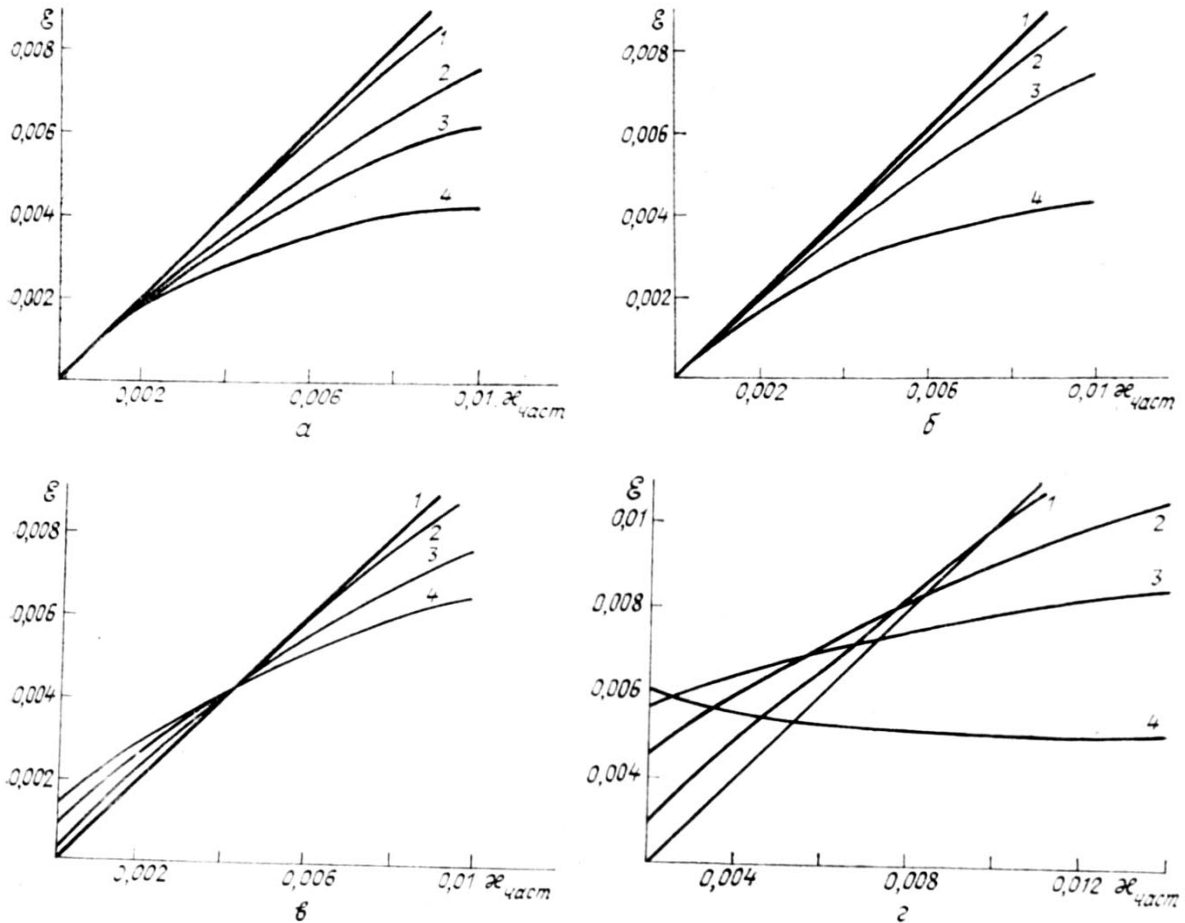


Рис. 2. Показатели экстинкции поглощающих частиц в средах с различными показателями преломления: (1) $\rho = 21$, (2) 64, (3) 106, (4) 213; а) $\Delta n = 0$; б) $-0,001$; в) $-0,005$; г) $-0,01$

Обсуждение результатов

Для оценки влияния размеров частиц и разности показателей преломления частиц и жидкости были построены зависимости $\varepsilon(x, n, \rho)$. Эффективный показатель экстинкции ε здесь играет роль экспериментального параметра, показателя ослабления частиц. Величина ε включает в себя не только долю поглощаемой веществом частицы энергии, но и долю рассеиваемой энергии света, поскольку в приближении однократного рассеяния мы считаем, что рассеянный свет не достигает апертуры приемника. Отклонение ε от истинного показателя поглощения частиц характеризует ошибку, допускаемую в эксперименте, когда по методике, описанной в экспериментальном разделе статьи, все ослабление света приписывается его поглощению частицами. В таком случае линейная зависимость $\varepsilon(\nu)$ означала бы полное отсутствие каких-либо факторов, связанных с рассеянием, то есть измерение для однородной среды. Чем ближе кривые $\varepsilon(\nu)$ к линейной зависимости $\varepsilon = x$, тем выше точность иммерсионного метода.

На рис. 2, а можно увидеть, что при $n_{\text{част}} = n_{\text{жидк}}$ кривые близки к линейным, а хорошую точность для $x \leq 0,01$ можно получить для всех реально наблюдающихся размеров частиц. При этом для $x \rightarrow 0$ ошибка очень быстро убывает.

По мере увеличения Δn (рис. 2, б, в, г) ошибка быстро возрастает, причем тем быстрее, чем больше размер частиц. Если для больших x имеем $x > \varepsilon$, то есть эксперимент занижает показатель поглощения, то при $x \rightarrow 0$ ненулевая ошибка приводит к завышению показателя поглощения. Хорошей для эксперимента остается только область значений вблизи $x = 10^{-4}$, где $\varepsilon \approx x$.

Анализ рис. 2, z показывает, что при $\Delta n = 0,01$ ошибка становится уже катастрофически велика. Нельзя даже оценить — занижаются искомые величины или завышаются, столь быстро меняется форма кривых с изменением размера частиц. В эксперименте же контролировать функцию распределения частиц по размерам очень трудно. Кроме того, большая часть ослабления света происходит в этом случае за счет рассеяния, следовательно, увеличивается вероятность многократного рассеяния, а значит, и вероятность ошибки.

Проведенный анализ позволяет установить условия, обеспечивающие определенную точность измерений. Размеры частиц должны быть такие, чтобы $\rho \leq 10$, $\Delta n \leq 0,001$. Обеспечить эти условия в видимой области спектра очень трудно. Очевидно, что ошибка более возрастает, когда измерения экстинкции частиц производятся не в иммерсионной среде, а в воздухе. Это ставит под сомнение точность результатов определения показателя поглощения по измерению пропускания слоя частиц, осажженных на подложку [5]. Опираясь на проведенные расчеты, можно понять, чем вызваны те или иные отличия результатов, полученных иммерсионным методом от реальных спектров показателя поглощения. Общей закономерностью является, в частности, повышение $\epsilon(\nu)$ на границах спектрального интервала. Очевидно, это связано с тем, что показатели преломления частиц и иммерсионных жидкостей одинаковы только для волнового числа $\nu = 17\,000\text{ см}^{-1}$, причем за счет разной дисперсии величина Δn увеличивается на границах интервала (рис. 2, ϵ).

В случае прозрачного стекла БС-4 $\kappa_{\text{им}}$ оказалась на порядок выше реальных κ . Расчет показал, что даже для «мягких» частиц ($\Delta n \leq 0,001$) вклад рассеяния является преобладающим при $\rho \geq 20$ и это приводит к сильному завышению $\kappa_{\text{им}}$. Однако $\kappa_{\text{им}}(\nu)$ остается все же : в несколько раз меньше, чем $\epsilon(\nu)$, показатель экстинкции, рассчитанный по теории Ми. Причина этого расхождения в том, что индикатрисы «мягких» частиц сильно вытянуты и значительная часть рассеянного света все же попадает в приемник, понижая $\kappa_{\text{им}}$.

В случае поглощающего стекла ПС-7 ($\kappa \approx 10^{-4}$) также $\kappa_{\text{им}}(\nu) < \epsilon(\nu)$, однако общее соотношение величин уже другое. Полученные иммерсионным методом $\kappa_{\text{им}}(\nu)$ оказываются много меньше, чем реальный показатель преломления ($\kappa_{\text{им}} \leq \kappa$), причем многие полосы поглощения отсутствуют, а другие сильно сглажены. Видимо, быстрое изменение хода $n(\nu)$ и $\kappa(\nu)$ исследуемого вещества приводит, в частности, к изменению формы индикатрисы. Степень вытянутости индикатрисы меняется на порядки при малом изменении этих величин при $\rho \geq 20$. Также меняется интенсивность рассеянного света и его доля, достигшая приемника.

Расчеты показывают, что занижение $\kappa_{\text{им}}$ — это тоже вполне реальная вещь и определяется сочетанием оптических параметров задачи.

Таким образом, мы подтвердили, что даже для «мягких», слабопоглощающих частиц не всегда удается определить показатель поглощения только из измерений ослабления. Однако для случая $\Delta n = 0$ даже для больших значений параметра ρ иммерсионный метод дает хорошую точность определения показателя поглощения частиц вплоть до $\kappa = 0,01$. В дальнейшем мы намерены изучить возможности корректирования результатов иммерсионного метода.

1. Астафьева Л. Г., Науменко Е. К., Пришивалко А. П. //ЖПС. 1971. Т. 14. № 1. С. 133–139.
2. Лопатин В. Н., Сидько Ф. Я. Введение в оптику взвесей клеток. Новосибирск: Наука, 1988. 240 с.
3. Хрипунов П. К., Белан И. П., Турьянова А. Н. //Материалы VIII Всесоюз. симпозиума по распространению лазерного излучения в атмосфере. Ч. 1. Томск: ТФ СО АН СССР, 1986. С. 62–66.
4. Хрипунов П. К., Данилова Т. И., Маслов В. А., Насретдинова А. Н. //Оптика атмосферы. 1991. № 4. С. 439–444.
5. Габелко Л. Б., Любовева Ю. С. //Изв. АН СССР. ФАО. 1983. Т. 20. № 8. С. 715–724.

Среднеазиатский инженерный центр НПО «Стромэкология»
Таджикский госуниверситет им. В.И. Ленина

Поступила в редакцию
12 октября 1990 г.

P. K. Khripunov, V. A. Maslov, T. I. Danilova. On the Accuracy of the Spectrophotometric Technique of Measuring Optical Constants of Dispersed Matter in Visual Spectral Range.

Some results of calculating the extinction coefficient of immersed particles of the glass BS-4 as functions of difference between the refractive index of the glass and immersion liquid and of the absorption coefficient of the particulate matter are presented. It is shown that at small difference between the refractive indices the immersion method provides good accuracy of determining the value of absorption coefficient.