

04

Определение методом лазерной поляриметрии дисперсного состава взвеси PbO, содержащей агрегаты частиц пластинчатой формы

© С.Н. Чириков¹, А.В. Шкирин^{1,2}

¹ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“,
115409 Москва, Россия

² Институт общей физики РАН,
119991 Москва, Россия

e-mail: snchirikov@mephi.ru

Поступила в редакцию 20.11.2017 г.

Для водной взвеси оксида свинца, содержащей частицы пластинчатой формы и их агрегаты из мономеров с размерами ~ 5 nm, представлены результаты измерений матрицы рассеяния на длине волны $0.63 \mu\text{m}$ в диапазоне углов рассеяния $10^\circ - 155^\circ$. Результаты измерений сопоставляются с результатами расчетов для аксиально-симметричных рассеивателей (эллипсоидов вращения, цилиндров). Показано, что наличие агрегатов сказывается на рассеивающих свойствах такой среды. Представлены результаты восстановления распределения частиц дисперсной среды по размерам по данным измерений матрицы рассеяния. Восстановление распределений проводилось путем решения задачи оптимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных и рассчитанных в рамках модели аксиально-симметричных рассеивателей значений матричных элементов. Показано, что распределение частиц по размерам более точно восстанавливается при минимизации суммы квадратов отклонений для суммы диагональных элементов. Полученное распределение сравнивается с распределением, измеренным методом динамического рассеяния света.

DOI: 10.21883/OS.2018.04.45757.267-17

Введение

Разработка методов диагностики дисперсных сред представляет несомненный интерес для решения целого ряда прикладных задач и особенно актуальна в настоящее время ввиду бурного развития нанотехнологий и необходимости создания средств наноизмерений. Для методов, основанных на регистрации рассеянного излучения, характерны высокая чувствительность и быстродействие; они бесконтактны и дистанционны [1,2]. Параметры дисперсной среды определяются путем решения обратной задачи теории рассеяния. Для сред, содержащих частицы сферической формы, эти методы дают надежные результаты, особенно в случае мономодального распределения частиц дисперсной среды. Многомодальность распределения, отличие формы частиц от сферической, их сложный состав и структура, агрегация частиц приводят к погрешностям определения параметров дисперсных сред (при условии решении обратной задачи в предположении сферичности формы частиц).

С целью уменьшения погрешностей определения параметров дисперсных сред разрабатываются новые математические подходы (алгоритмы) решения [3,4], теоретически и экспериментально исследуются особенности процессов рассеяния сложными средами [5–7], проводится поиск репрезентативных наборов форм модельных частиц для имитации рассеивающих свойств таких сред [7–9]. Регистрация поляризационных характеристик рассеянного излучения, а именно элементов матрицы рассеяния, позволяет более точно восстанавливать макро- и микрофизические параметры дисперсных сред

по сравнению с их определением по индикатрисе рассеяния или корреляционной функции [2] и используется при проведении биофизических, астрофизических, медицинских исследований, при изучении физики атмосферы [5,7,10].

Преобразование состояния поляризации падающего излучения дисперсной средой описывается матрицей рассеяния. На значения элементов этой матрицы и вид их зависимости от угла рассеяния влияют распределение по размерам частиц дисперсной среды, их форма и структура, степень и характер агрегации, показатель преломления. Для макроскопической изотропной среды, содержащей одинаковое количество хаотически ориентированных рассеивателей и их зеркально-симметричных двойников, матрица рассеяния F (4×4) имеет блочно-диагональный вид [2]. В этом случае элементы F_{14} , F_{41} , F_{24} , F_{42} , F_{31} , F_{32} , F_{13} , F_{23} равны нулю, $F_{12} = F_{21}$, $F_{34} = -F_{43}$. Зависимость элемента F_{11} от угла рассеяния θ описывает индикатрису рассеяния неполяризованного излучения.

Цель настоящей работы — экспериментальное исследование матрицы рассеяния водной взвеси оксида свинца, частицы которого имеют форму пластин, а также оценка возможности восстановления параметров распределения частиц дисперсной фазы при интерпретации экспериментальных данных в рамках модели аксиально-симметричных рассеивателей.

Используемый метод

Измерение матриц рассеяния проводилось с помощью лазерного поляриметра [11], в котором в каче-

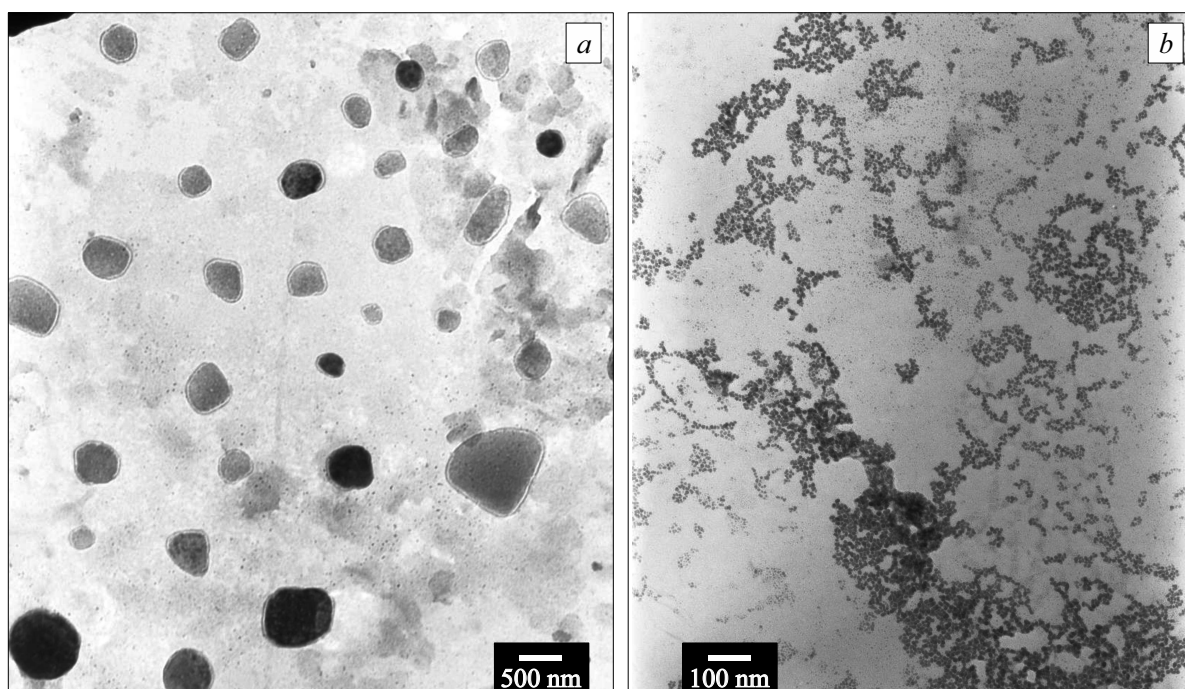


Рис. 1. Микрофотографии частиц PbO.

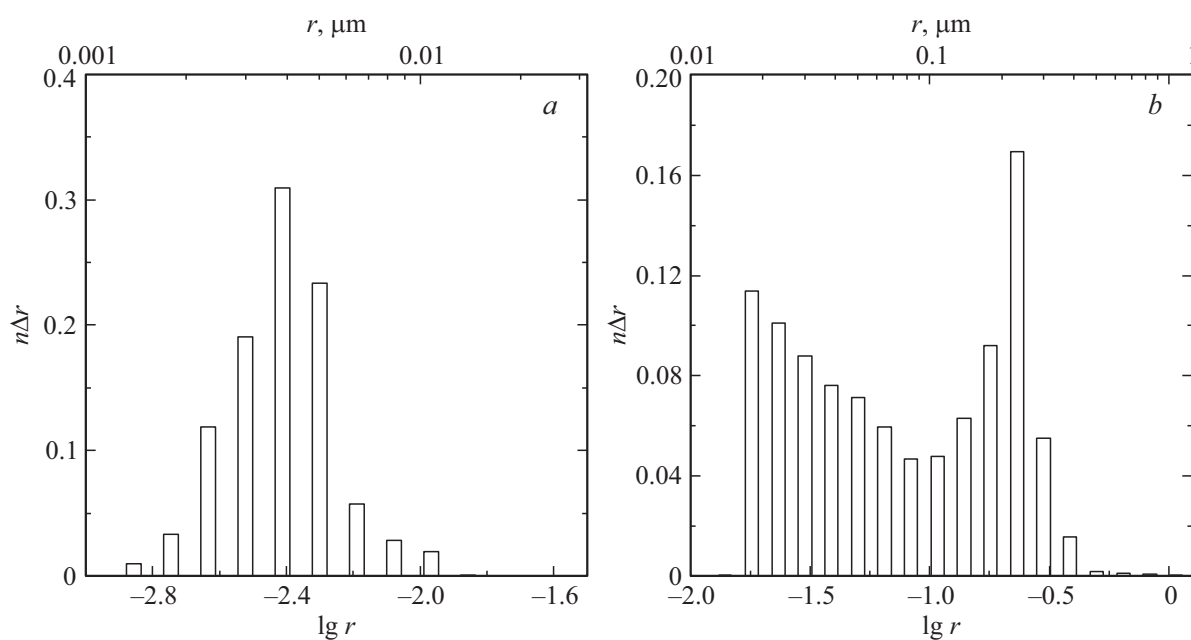


Рис. 2. Распределения по размерам частиц мелкой (а) и крупной (б) фракций.

стве источника излучения использовался одномодовый He–Ne-лазер с длиной волны $0.63\ \mu\text{m}$ и мощностью $7\ \text{mW}$. Измерения матриц рассеяния проводились в диапазоне углов рассеяния $10^\circ\text{--}155^\circ$.

Показатель преломления оксида свинца равен 2.61 [12], и PbO считается материалом, не поглощающим излучение с длиной волны $0.63\ \mu\text{m}$. Частицы PbO представляют собой пластины с закругленными краями

(рис. 1). Наряду с частицами с характерными размерами $100\text{--}400\ \text{nm}$ (крупная фракция) взвесь содержит и частицы с размерами $2\text{--}10\ \text{nm}$ (мелкая фракция), которые образуют агрегаты. Гистограммы распределения по размерам частиц крупной и мелкой фракций приведены на рис. 2, где под r подразумевается радиус круга, имеющего площадь, равную эффективной площади частицы. При этом $n_i\Delta r_i$ — доля частиц с радиусами $r_i - r_i + \Delta r_i$.

Значения параметров распределения частиц по площади их проекции, определенные по гистограмме распределения частиц крупной фракции на основе соотношений

$$r_{\text{ef}} = \frac{1}{G} \sum_i n_i r_i \pi r_i^2 \Delta r_i,$$

$$v_{\text{ef}} = \frac{1}{Gr_{\text{ef}}^2} \sum_i n_i (r_i - r_{\text{ef}})^2 \pi r_i^2 \Delta r_i,$$

где $G = \sum_i n_i \pi r_i^2 \Delta r_i$ составили: эффективный радиус (r_{ef}) — $r_{\text{ef}} = 0.30 \mu\text{m}$ и эффективная ширина (v_{ef}) — $v_{\text{ef}} = 0.22$. Эти значения r_{ef} и v_{ef} являются оценочными и не характеризуют реальное распределение частиц взвеси. Для точного определения значений r_{ef} и v_{ef} необходимо знать соотношение между числом частиц крупной и мелкой фракций. По оценкам (на основе микрофотографий) доля частиц крупной фракции составляет $10^{-4} - 10^{-5}$. По мере увеличения доли частиц мелкой фракции значения v_{ef} будут увеличиваться, а r_{ef} уменьшаться. Так, при доле частиц крупной фракции 10^{-2} $r_{\text{ef}} = 0.27 \mu\text{m}$ и $v_{\text{ef}} = 0.27$, а при величине этой доли 10^{-4} $r_{\text{ef}} = 0.08 \mu\text{m}$, $v_{\text{ef}} = 3.0$.

Экспериментальные зависимости матричных элементов от угла рассеяния для взвеси оксида свинца приведены на рис. 3. Под f_{ij} подразумеваются нормированные на F_{11} матричные элементы F_{ij} ($f_{ij} = F_{ij}/F_{11}$). Результаты измерений сопоставлялись с данными расчетов при моделировании частиц среды аксиально-симметричными рассеивателями — сплюснутыми сфероидами и цилиндрами при варьировании значений r_{ef} , v_{ef} и $\varepsilon = d/h$ (отношение большей оси эллипсоида к меньшей или отношению диаметра к высоте для цилиндра).

Расчеты проводились с помощью программы, базирующейся на методе T -матрицы, разработанной М.И. Мищенко [2] для ансамбля хаотически ориентированных аксиально-симметричных частиц. При расчетах использовалось значение относительного показателя преломления m . Рассчитанные зависимости матричных элементов от угла рассеяния были наиболее близки экспериментальным при значениях ε , лежащих в интервале 4–7. Однако расчетные зависимости, главным образом $F_{11}(\theta)$ и $f_{44}(\theta)$, заметно отличались от экспериментальных (при условии хорошего совпадения всех остальных). Эти расхождения могут быть обусловлены отличиями реального распределения частиц от логнормального и степенного, использованных при расчетах, отклонением формы модельных частиц от реальной, наличием распределения их по формам (среди частиц встречаются частицы с различными значениями ε), а также агрегацией частиц. Поэтому в дальнейшем в рамках модели аксиально-симметричных рассеивателей проводилась аппроксимация экспериментальных данных, при которой матричные элементы F_{ij} представлялись в виде суммы вкладов частиц различного сорта в результирующую

матрицу рассеяния:

$$F_{ij}^{\text{theor}} = \frac{\sum_p \alpha_p C_p^{\text{sca}} F_{ij}^p(\theta_k)}{\sum_p \alpha_p C_p^{\text{sca}}},$$

где θ_k — угол рассеяния, α_p — вклад соответствующего сорта частиц в матрицу рассеяния, C_p^{sca} — сечение рассеяния, а F_{ij}^p — матричные элементы p -го сорта частиц. При аппроксимации определялись вклады α_i частиц различного сорта, обеспечивающие минимум суммы квадратов отклонений теоретических значений матричных элементов от экспериментальных, $\Phi_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p)$:

$$\Phi_1(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p) = \sum_k [(\Delta f_{11}(\theta_k))^2 + (\Delta f_{22}(\theta_k))^2 + (\Delta f_{33}(\theta_k))^2 + (\Delta f_{44}(\theta_k))^2 + (\Delta f_{12}(\theta))^2 + (\Delta f_{34}(\theta_k))^2],$$

где $\Delta f_{ij}(\theta_k) = (f_{ij}^{\text{theor}}(\theta_k) - f_{ij}^{\text{exp}}(\theta_k)) \frac{1}{h_{ij}}$ для всех элементов, кроме F_{11} , для которого $\Delta f_{11}(\theta_k) = \left(\frac{F_{11}^{\text{exp}}(\theta_k)}{F_{11}^{\text{theor}}(\theta_k)} - 1 \right) \frac{1}{h_{11}}$, а h_{ij} — погрешность измерения матричного элемента.

Для определения значений вкладов α_i , обеспечивающих минимум функции Φ_1 , использовался алгоритм Левенберга–Марквардта [13]. Отсутствие возможности измерения индикатрисы рассеяния в диапазоне углов $0^\circ - 180^\circ$ не позволяет точно провести нормировку элемента F_{11}^{exp} в соответствии с [2]:

$$0.5 \int_0^\pi F_{11}(\theta) \sin \theta d\theta = 1,$$

что приводит к неопределенности абсолютных значений $F_{11}^{\text{exp}}(\theta)$. При сопоставлении $F_{11}^{\text{exp}}(\theta)$ с данными теоретических расчетов предполагалось, что экспериментальные и теоретические значения элемента F_{11} при угле рассеяния 30° равны. Диапазон размеров частиц $0.001 - 1.4 \mu\text{m}$ разбивался на 27 поддиапазонов равномерно по логарифмической шкале.

Аппроксимация данных без учета агрегации частиц

На начальном этапе задача аппроксимации решалась без учета агрегации частиц. Сечения рассеяния частиц крупной и мелкой фракций с размерами, соответствующими максимумам их распределений, отличаются на девять порядков величины, поэтому можно было бы ожидать, что основной вклад в зависимости $f_{ij}(\theta)$ определяется частицами крупной фракции. Отметим, что для частиц, размеры которых намного меньше длины волны, матрица рассеяния является релеевской, и ее элементы не зависят от формы и размера частиц. Отсутствие заметного различия матричных элементов для первых 15 диапазонов размеров гистограммы рис. 2

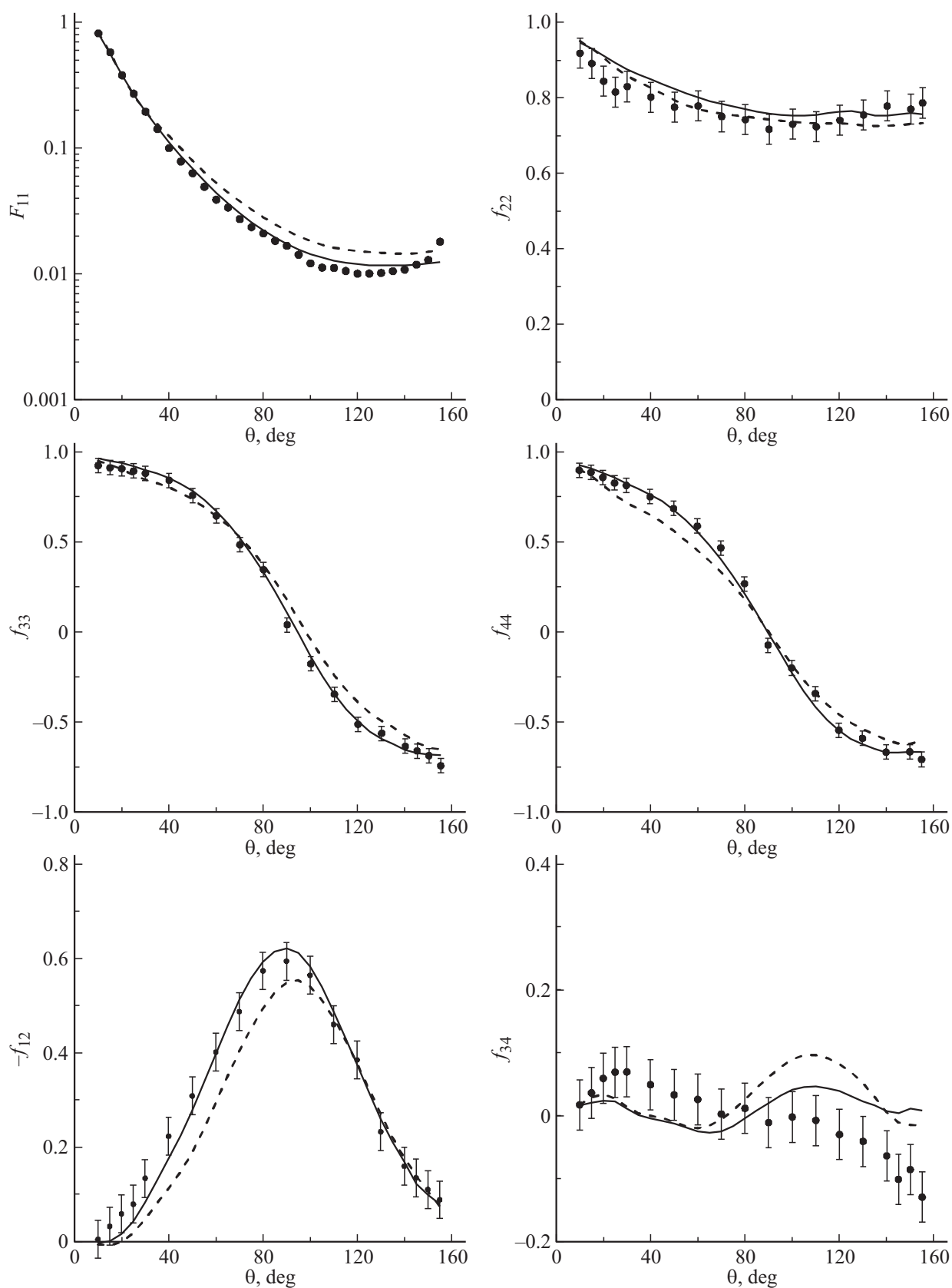


Рис. 3. Зависимости матричных элементов от угла рассеяния. Точки — экспериментальные данные, штриховые кривые — расчет без учета агрегатов, сплошные линии — расчет с учетом наличия агрегатов.

(из-за малости размеров частиц) не позволяет провести аппроксимацию, учитывая все диапазоны (рис. 2). Даже в случае рассмотрения в качестве модельных частиц с единственным фиксированным значением ε из-за практического равенства элементов первых 15 столбцов матрицы Гессе невозможно вычислить обратную матрицу. Поэтому число диапазонов размеров при аппроксимации было уменьшено до 12 путем исключения из рассмотрения первых 15 диапазонов. При этом предполагалось, что доля частиц, найденная в результате оптимизации функции Φ_1 (после уменьшения числа диапазонов) для диапазона самых малых размеров частиц (64.6–83.4 nm), соответствует суммарной доле частиц, приходящихся на первые 16 диапазонов гистограммы (рис. 2) (1.4–83.4 nm). При аппроксимации число сортов частиц (p) составляло 48, что при 12 диапазонах размеров соответствует рассмотрению 4 различных значений ε .

Для каждого из 16 рассмотренных наборов четырех значений ε находились вклады α_p частиц различного сорта, обеспечивающие минимум Φ_1 , и величина этого минимума. Наименьшие значения минимума функции Φ_1 были получены при моделировании частиц среды сплюснутыми сфероидами с набором значений $\varepsilon = 3, 5, 7, 9$ и цилиндрами с $\varepsilon = 4, 5, 6, 7$. Соответствующие оптимуму функции Φ_1 расчетные зависимости матричных элементов от угла рассеяния при моделировании частиц среды цилиндрами с $\varepsilon = 4, 5, 6, 7$ приведены на рис. 3 (штриховые линии). В случае моделирования частиц сплюснутыми сфероидами с $\varepsilon = 3, 5, 7, 9$ получаются зависимости, близкие приведенным для цилиндров, и на рис. 3 они не показаны. Различия экспериментальных и расчетных значений $f_{ij}(\theta)$ можно объяснить наличием агрегатов из мелких частиц взвеси. По данным [14] зависимость $F_{11}(\theta)$ для агрегатов частиц, образованных сфероидальными мономерами, при малых углах рассеяния более резкая, чем для сфероидов с эквивалентным объемом, определяемым как объем сферы с радиусом

$$R_v = \sqrt[3]{N} \cdot a,$$

где N — число мономеров в агрегате, a — радиус сферы, объем которой равен объему мономера. Поэтому наличие агрегатов приводит к более резкой зависимости $F_{11}(\theta)$ по сравнению со случаем их отсутствия в среде.

Расчеты с применением метода T -матриц показывают, что для агрегатов (за исключением идеального сферического), состоящих из большого числа сферических мономеров с размерами, много меньшими длины волны, зависимости $f_{33}(\theta)$, $f_{44}(\theta)$ совпадают с аналогичными для релеевской матрицы, а зависимости $f_{12}(\theta)$, $f_{34}(\theta)$ мало от них отличаются [15,16]. При размере мономера, на порядок меньшим длины волны, значения f_{34} отличаются от нуля не более чем на 0.03, а f_{12} отличается от соответствующих значений релеевской матрицы (в узком диапазоне углов рассеяния вблизи 90°) не более чем на 10%. В случае уменьшения размера мономера в 2.6 раза это различие уменьшается до 1% [16]. Агрегация большого числа малых сферических мономеров

приводит к небольшим (2–4%) отклонениям элемента f_{22} от единицы [15,16] в некотором диапазоне углов рассеяния. Замена в агрегате сферических мономеров сфероидальными [14] приводит к возрастанию отклонений элемента f_{22} от единицы, элемента f_{34} от нуля, вызывает небольшое смещение максимума зависимости $f_{12}(\theta)$ в сторону меньших значений θ по сравнению с зависимостью $f_{12}(\theta)$ для сфероидов с эквивалентным объемом и практически не меняет зависимостей $f_{33}(\theta)$, $f_{44}(\theta)$. Смещением максимума зависимости $f_{12}(\theta)$ в сторону меньших значений θ и возрастанием отклонений f_{34} от нуля для агрегатов из сфероидальных мономеров можно объяснить отклонения расчетных и экспериментальных значений для этих элементов (рис. 3).

Более резкая зависимость $F_{11}(\theta)$ в случае наличия агрегатов в среде при поиске минимума функции Φ_1 , когда в качестве модельных используются аксиально-симметричные частицы и не учитываются рассеивающие свойства агрегатов, будет приводить к возрастанию доли крупных частиц с большими значениями ε в наборе, соответствующем оптимуму. В этом случае степень отклонения матричных элементов от элементов релеевской матрицы будет возрастать. По-видимому, этим обусловлены заметные отклонения расчетных и экспериментальных значений для элемента $f_{44}(\theta)$ (рис. 3).

Отметим, что значения вкладов частиц различного сорта α_i , обеспечивающих минимум функции Φ_1 , даже качественно не воспроизводят распределения по размерам, которое можно было бы получить из распределений рис. 2 при условии объединения первых 16 диапазонов размеров частиц в один. Так как по данным [17] распределение частиц по размерам более точно восстанавливается при минимизации суммы квадратов отклонений для суммы диагональных элементов, то в дальнейшем решалась задача нахождения вкладов α_i , обеспечивающих минимум функции

$$\Phi_2(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_p) = \sum_k [(\Delta f_{11}(\theta_k))^2 + (\Delta f_{22}(\theta_k))^2 + (\Delta f_{33}(\theta_k))^2 + (\Delta f_{44}(\theta_k))^2]$$

для набора значений ε , соответствующих минимуму Φ_1 . Полученные при моделировании частиц среды сплюснутыми сфероидами и цилиндрами распределения частиц по размерам приведены на рис. 4 (темные столбцы). По вертикальной оси на рис. 4 указана относительная доля частиц с размерами, лежащими в интервале $r_i - r_i + \Delta r_i$, получаемая суммированием вкладов α_p частиц с различными значениями ε в указанном диапазоне размеров. На этом же рисунке для сравнения приведено распределение частиц крупной фракции (светлые столбцы), полученное по микрофотографиям. Отметим, что первый светлый столбец рис. 4 соответствует сумме вкладов частиц с размерами, лежащими в интервале $r = 17.6 - 83.4$ nm (рис. 2, b). Видно, что характер распределения частиц крупной фракции при моделировании частиц среды сплюснутыми сфероидами воспроизводится лучше. Тем не менее доля частиц крупной фракции в

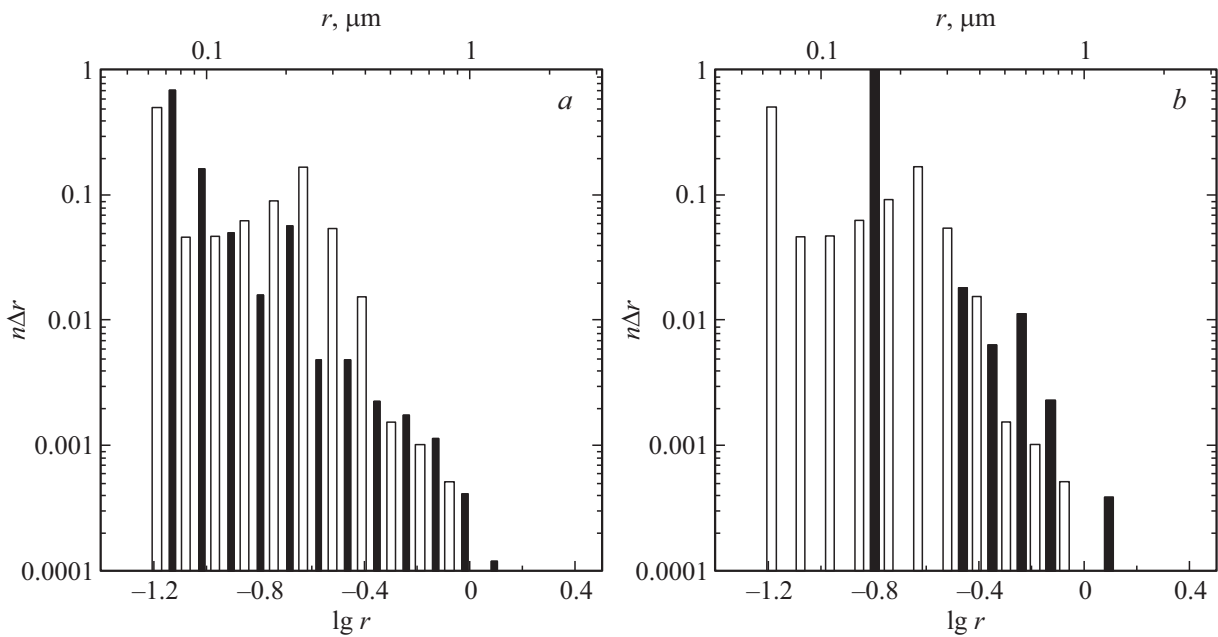


Рис. 4. Распределения, полученные при моделировании частиц среды сплюснутыми сфероидами (а) и цилиндрами (b).

восстановленных распределениях является завышенной. Это можно объяснить тем, что в расчетах не учитывалась агрегация частиц.

Аппроксимация данных с учетом агрегации частиц

Для учета наличия агрегатов число сортов частиц, рассматриваемых при решении задачи аппроксимации, было увеличено до 56 за счет добавления агрегатов. При этом считалось, что каждый агрегат состоит из одинаковых мономеров — сплюснутых сфероидов с $\varepsilon = 5$ и размером (радиусом сферы эквивалентного объема) $a = 3$ нм, а их морфология может быть описана выражениями [18]

$$N = k_0 \left(\frac{R_g}{a} \right)^{D_f},$$

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2,$$

где D_f — фрактальная размерность, k_0 — префактор, R_g — радиус гирации, x_i — расстояние от i -й частицы агрегата до его центра масс. Предполагалось, что взвесь содержит агрегаты, отличающиеся числом мономеров и радиусом гирации. Значение префактора считалось равным 1.2, а фрактальная размерность варьировалась в интервале 1.8–2.5.

При проведении расчетов значения элементов f_{12} , f_{33} , f_{44} , f_{34} агрегатов полагались равными соответствующим значениям элементов матрицы Релея как ввиду их малого отличия для агрегатов с размерами мономеров, много меньшими длины волны [14–16], так

и ввиду малости значений самого элемента f_{34} . Так как по данным [14] значения элемента f_{22} для агрегатов, состоящих из сфероидальных мономеров, близки значениям этого элемента для сфероидов эквивалентного объема R_v , то они и были использованы при расчетах. Значения элемента F_{11} и сечения рассеяния агрегатов рассчитывались в приближении Релея–Ганса–Дебая, справедливого при условиях

$$2X_m|m - 1| \ll 1, \quad |m - 1| \ll 1,$$

где $X_m = \frac{2\pi a}{\lambda}$ — параметр размера мономера. Второе из этих условий для взвеси PbO не выполняется. Однако по данным [19–21] это приближение может быть использовано с точностью 10% для $|m - 1| \leq 1$ при выполнении менее строго условия

$$\frac{4\pi}{\lambda} R_g |m - 1| < 3.$$

Дифференциальное сечение рассеяния агрегата для неполяризованного излучения равно [19,21]

$$\left(\frac{dC}{d\Omega} \right)^a = 0.5(1 + \cos^2 \theta) N^2 S(qR_g) \left(\frac{dC_v}{d\Omega} \right)^m,$$

где $q = 4\pi m_0 \lambda^{-1} \sin(\theta/2)$ — модуль вектора рассеяния, m_0 — показатель преломления жидкости. $\left(\frac{dC_v}{d\Omega} \right)^m$ — дифференциальное сечение рассеяния для вертикально поляризованного относительно плоскости рассеяния падающего излучения [22],

$$\left(\frac{dC_v}{d\Omega} \right)^m = \frac{\lambda^2 X_m^6}{4\pi^2} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2,$$

Структурный фактор рассеяния $S(qR_g)$, описывающий увеличение рассеяния из-за агрегации мономеров, был

выбран в соответствии с [23] в виде

$$S(qR_g) = \left(1 + \frac{8}{3} \frac{(qR_g)^2}{D_f} + (qR_g)^8\right)^{-\frac{D_f}{8}}.$$

Элемент $F_{11}(\theta)$, определяющий индикатрису рассеяния неполяризованного излучения, равен [22]

$$F_{11}(\theta) = \frac{4\pi}{C^a} \left(\frac{dC}{d\Omega}\right)^a,$$

где C^a — полное сечение рассеяния,

$$C^a = \int_{4\pi} \left(\frac{dC}{d\Omega}\right)^a d\Omega.$$

Для каждого репрезентативного набора частиц находились вклады α_p , обеспечивающие минимум Φ_1 , и величина этого минимума. Репрезентативный набор частиц состоял из агрегатов одинаковой фрактальной размерности и с различными размерами R_v , лежащими в интервале 10–100 nm, и сфероидов с $\varepsilon = 3, 5, 7, 9$ (или цилиндров с $\varepsilon = 4, 5, 6, 7$) и размерами в диапазоне 64–1000 nm. Для шести рассмотренных наборов частиц, различающихся фрактальной размерностью агрегатов, наименьшее значение функции Φ_1 было получено для наборов, содержащих агрегаты с $D_f = 2.3$ и 2.4 (для сфероидов и цилиндров соответственно). Учет наличия агрегатов при решении задачи аппроксимации приводит к лучшему согласию экспериментальных и расчетных данных. Соответствующие наименьшему значению функции Φ_1 расчетные зависимости матричных элементов от угла рассеяния приведены на рис. 3 (сплошные линии) для репрезентативного набора, содержащего цилиндры с $\varepsilon = 4, 5, 6, 7$. Расчетные зависимости для набора, содержащего сфероиды с $\varepsilon = 3, 5, 7, 9$, ввиду их близости зависимостям для цилиндров на рис. 3 не показаны. Видно (рис. 3) заметное уменьшение расхождений экспериментальных и расчетных значений для элементов F_{11} , f_{44} по сравнению с зависимостями, рассчитанными без учета наличия агрегатов.

Значения вкладов частиц различного сорта α_i , обеспечивающих минимум функций Φ_1 и Φ_2 , приведены на рис. 5, *a–d* в логарифмическом (*a, c*) и линейном (*b, d*) масштабах. По вертикальной оси на рис. 5 указана относительная доля частиц репрезентативного набора с размерами, лежащими в интервале $r_i - r_i + \Delta r_i$. Для агрегатов — это их относительная доля, а для сфероидов — сумма вкладов α_p частиц с различными значениями ε для каждого диапазона размеров. Для агрегатов в качестве их размера указаны значения R_v . Распределение по размерам, полученное (восстановленное) при минимизации функции Φ_2 , более точно отражает фактическое, так как в нем есть максимум в области самых малых размеров частиц. Для распределения, восстановленного при моделировании частиц среды сплюснутыми сфероидами, характерно более точное соответствие доли частиц крупной фракции (10^{-4} – 10^{-5})

фактическому распределению. Отметим, что в восстановленных распределениях присутствует экстремум в области 200–400 nm, соответствующий максимуму в распределении частиц крупной фракции (рис. 2, *b*), и экстремум в диапазоне 30–60 nm, соответствующий максимуму в распределении агрегатов.

Измерения, проведенные анализатором частиц NanoTrack фирмы Microtrac, принцип действия которого основан на методе динамического рассеяния света (dynamic light scattering, DLS), указывают на наличие аналогичного максимума в распределении в диапазоне 30–50 nm (рис. 5, *e, f*). Отсутствие максимума на рис. 5, *e, f* в области самых малых размеров частиц (при $r < 20$ nm) обусловлено, по-видимому, плохим разрешением метода DLS. Даже для частиц сферической формы соседние, равные по величине максимумы в распределении разрешаются при соотношении размеров частиц, соответствующих максимумам мод, больших или равных двум [1,24]. Это обстоятельство, отягощенное тем, что в области размеров 1–50 nm зависимость сечения рассеяния от размера частиц очень резкая, приводит к отсутствию в восстановленном (на основе измерений ширины функции спектральной плотности напряженности рассеянного назад электрического поля) распределении (рис. 5, *e, f*) максимума в области самых малых размеров. Отсутствие максимума для частиц крупной фракции ($r = 100$ – 400 nm) при измерениях методом DLS объясняется тем, что используемый в NanoTrack математический алгоритм обеспечивает определение доли частиц $\geq 10^{-4}$.

Несовпадение максимумов распределений, приведенных на рис. 5, *a, e* и рис. 5, *b, f*, в области 30–60 nm обусловлено следующими обстоятельствами. Во-первых, приближенностью используемой для определения размеров частиц методом лазерной поляриметрии модели частиц среды. Сюда можно отнести отличия формы частиц от сфероидальной, наличие распределения частиц мелкой фракции по размерам в пределах одного агрегата, возможное различие фрактальных размерностей мелких и крупных агрегатов. Во-вторых, с помощью метода DLS восстанавливается распределение скоростей затухания временной корреляционной функции. Так как скорость затухания определяется диффузией частиц, то становится возможным восстановить распределение частиц по коэффициентам диффузии. Используя модельные представления о дисперсной среде и связь коэффициента диффузии с размером частиц, получают распределение их по размерам. Распределения, измеренные с помощью анализаторов частиц, принцип действия которых основан на методе DLS (в том числе и NanoTrack), получают в предположении сферической формы частиц. В этом случае информация о размерах частиц получается на основе соотношения, связывающего коэффициент поступательной диффузии с гидродинамическим радиусом частицы, пренебрегается вращательной диффузией и влиянием на коэффициент диффузии других процессов (взаимодействие частиц между собой, микродвижения частиц

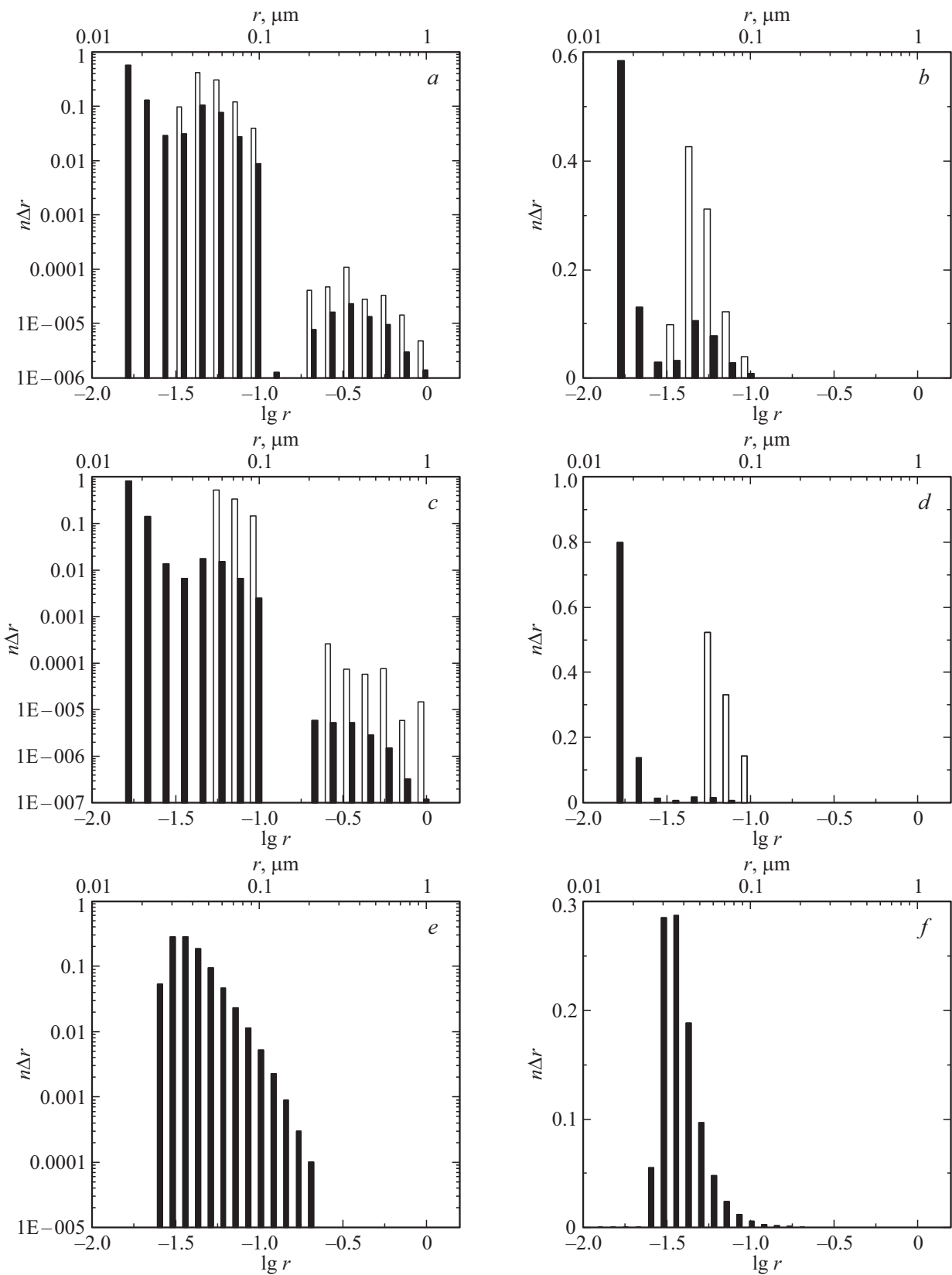


Рис. 5. Распределения по размерам, полученные методом лазерной поляриметрии (*a-d*) и DLS (*e,f*). Распределения (*a-d*) получены при оптимизации функций Φ_1 (светлые столбцы) и Φ_2 (темные столбцы) для случаев, когда репрезентативный набор частиц наряду с агрегатами содержит сфериды (*a,b*) и цилиндры (*c,d*).

в пределах одной макромолекулы, агрегата). Для сред, содержащих частицы несферической формы, агрегаты частиц или взаимодействующие между собой частицы, измеренные распределения являются приближенными и нуждаются в коррекции, учитывающей особенности конкретной дисперсной среды.

Заключение

Для дисперсной среды, содержащей частицы пластинчатой формы и их агрегаты из мономеров с размерами, много меньшими длины волны излучения, несмотря на большое различие (девять порядков) сечений рассеяния частиц крупной фракции и мономеров, образующих агрегаты, наличие агрегатов сказывается на ее рассеивающих свойствах.

Использование модели аксиально-симметричных рассеивателей позволяет с хорошей точностью имитировать рассеивающие свойства такой дисперсной среды.

Минимизация суммы квадратов отклонений измеренных и рассчитанных в рамках модели сфероидальных рассеивателей диагональных матричных элементов позволяет восстанавливать распределение по размерам как агрегатов при значениях параметра $2\pi R_v/\lambda > 0.1$, так и частиц крупной фракции.

Работа выполнена при поддержке Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

Список литературы

- [1] *Xu R.* Particle Characterization: Light Scattering Methods. NY: Kluwer Academic Publishers, 2002. 398 p.
- [2] *Mishchenko M.I., Travis L.D., Lacis A.A.* Scattering, Absorption, and Emission of Light by Small Particles. Cambridge: Cambridge University Press, 2002. 448 p.
- [3] *Gileev K.V., Yurkin M.A., Dyatlov G.V., Chernyshev A.V., Maltsev V.P.* // J. Quant. Spectr. Radiat. Transf. 2013. V. 131. P. 202.
- [4] *Xiaoyan Liu, Jiu Shen, Thomas J.C., Shaojian Shi, Xianming Sun, Wei Liu* // Appl. Opt. 2012. V. 51. N 7. P. 846.
- [5] *Lindqvist H., Nousianen T., Zubko E., Munoz O.* // J. Quant. Spectr. Radiat. Transf. 2011. V. 112. P. 1871.
- [6] *Zubko E., Shkuratov Y., Videen G.* // J. Quant. Spectr. Radiat. Transf. 2015. V. 150. P. 42.
- [7] *Milstein A.B., Richardson J.* // J. Quant. Spectr. Radiat. Transf. 2015. V. 151. P. 110.
- [8] *Nousianen T., Kahnert M., Lindqvist H.* // J. Quant. Spectr. Radiat. Transf. 2011. V. 112. P. 2213.
- [9] *Jiangping Liu, Ping Yang, Muinonen K.* // J. Quant. Spectr. Radiat. Transf. 2015. V. 161. P. 136.
- [10] *Yuli Wang, Chakrabarti A., Sorensen C.M.* // J. Quant. Spectr. Radiat. Transf. 2015. V. 163. P. 72.
- [11] *Ежочкин Е.Н., Чириков С.Н.* // Опт. и спектр. 2010. Т. 109. № 4. С. 661; *Ezhokin E.N., Chirikov S.N.* // Opt. Spectrosc. 2010. V. 109. N 4. P. 613.
- [12] *Weber M.J.* Handbook of Optical Materials. NY: CRC Press LLC, 2003. 498 p.
- [13] *Marquardt D.* // SIAM J. Appl. Math. 1963. V. 11. P. 431.
- [14] *Wu Y., Cheng T., Zheng L., Chen H.* // J. Quant. Spectr. Radiat. Transf. 2016. V. 168. P. 158.
- [15] *Wu Y., Gu X., Cheng T., Xie D., Yu T., Chen H., Guo J.* // J. Quant. Spectr. Radiat. Transf. 2012. V. 113. P. 1454.
- [16] *Tazaki R., Tanaka H., Okuzumi S., Kataoka A., Nomura H.* // Astrophys. J. 2016. V. 823. P. 70.
- [17] *Тымпер С.И., Чириков С.Н.* // Опт. и спектр. 2015. Т. 118. № 3. С. 485; *Tympers S.I., Chirikov S.N.* // Opt. Spectrosc. 2015. V. 118. N 3. P. 460.
- [18] *Mackowski D.W.* // J. Quant. Spectr. Radiat. Transf. 2006. V. 100. P. 237.
- [19] *Farias T.L., Koçlu U.O., Carvalho M.G.* // Appl. Opt. 1996. V. 35. P. 6560.
- [20] *Wang G., Sorensen C.M.* // Appl. Opt. 2002. V. 41. P. 4645.
- [21] *Sorensen C.M.* // Aerosol. Sci. Technol. 2001. V. 35. P. 648.
- [22] *Bohren C.F., Huffman D.R.* Absorption and Scattering of Light by Small Particles. NY: Wiley; 1983. 643 p.; *Борен К., Хаффмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М: Мир, 1986. 660 с.
- [23] *Kandilian R., Ri-Liang Heng, Pilon L.* // J. Quant. Spectr. Radiat. Transf. 2015. V. 151. P. 310.
- [24] *Finsy R.* // Advances in Colloid and Interface Science. 1994. V. 52. P. 79.