

## Анизотропия рассеяния света вспененными жидкостями

© Д.А. Зимняков<sup>1,2</sup>, С.А. Ювченко<sup>1</sup>, А.А. Исаева<sup>1</sup>,  
Е.А. Исаева<sup>1</sup>, О.В. Ушакова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Саратовский государственный технический университет имени Ю.А.Гагарина,  
410054 Саратов, Россия

<sup>2</sup> Институт проблем точной механики и управления РАН,  
410024 Саратов, Россия

e-mail: zimnykov@mail.ru

Поступила в редакцию 05.04.2018 г.

Экспериментально исследованы оптические транспортные параметры (транспортная длина распространения излучения и длина рассеяния) в образцах вспененной жидкости для диапазона длин волн 500–900 nm. На основе полученных экспериментальных данных найдены значения параметра анизотропии рассеяния света во вспененной жидкости в зависимости от времени старения. Сделан вывод, что близкие к нулю значения параметра анизотропии рассеяния на ранних стадиях старения обусловлены сильной корреляцией пространственных положений рассеивающих центров (газовых пузырьков в жидкофазной матрице). Возрастание параметра анизотропии рассеяния по мере старения пены обусловлено „оптической“ инверсией (переходом от режима рассеяния света газовыми пузырьками в жидкости к рассеянию областями пересечений границ ячеек пены в газовой матричной среде).

DOI: 10.21883/OS.2018.11.46846.99-18

### Введение

Вспененные жидкости являются специфическими случайно неоднородными средами с характерными размерами структурных неоднородностей (пузырьков газа), в большинстве случаев существенно превышающих длину волны светового излучения  $\lambda$  в видимой области. Анализ оптических характеристик подобных систем является эффективным диагностическим подходом, позволяющим характеризовать особенности их структуры на различных стадиях развития. В связи с этим исследования в области оптики пены представляются актуальными с точки зрения применения оптических методов диагностики структуры и динамики вспененных сред в различных областях современной науки и техники, в частности в технологиях синтеза высокопористых и пеноподобных функциональных материалов для биомедицинских и промышленных применений.

В отсутствие поглощения света жидкофазной составляющей пены доминирующим механизмом, контролирующим перенос излучения во вспененных жидкостях, является рассеяние. Взаимодействие направленного пучка света с элементарной структурной ячейкой вспененной жидкости с учетом типичного соотношения между ее характерным размером и длиной волны света может быть рассмотрено в рамках геометрической оптики. Однако при распространении света на больших пространственных масштабах, многократно превышающих характерный размер ячейки пены, имеет место преобразование направленной составляющей излучения в диффузную составляющую, характеризующуюся почти изотропным угловым распределением. Этот процесс может быть описан в рамках теории переноса излучения и

контролируется в случае пренебрежимо малого поглощения двумя характерными масштабами — длиной рассеяния  $l$  и транспортной длиной  $l^*$  распространения излучения в среде [1,2]. В рамках модели дискретных рассеивателей длина рассеяния определяется как среднее расстояние в среде, проходимое световой волной между двумя актами рассеяния. Транспортная длина соответствует характерному расстоянию в среде, на котором происходит преобразование направленной составляющей излучения в диффузную. Взаимосвязь значений  $l$  и  $l^*$ , имеющая вид  $l^* = l/(1 - g)$ , задается параметром анизотропии рассеяния  $g$ , определяемым [1] в отсутствие корреляций между рассеивающими центрами как

$$g = \frac{\int_0^\pi P(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi P(\theta) \sin \theta d\theta}.$$

Здесь  $\theta$  — угол рассеяния и  $P(\theta)$  — усредненное по ансамблю рассеивателей угловое распределение интенсивности (индикатриса) в единичных актах взаимодействия световой волны с рассеивателями. Обычно предполагается, что  $0 \leq g \leq 1$ , т.е. имеет место преимущественное рассеяние вперед. При этом режим рассеяния с  $g \approx 1$  соответствует взаимодействию света со средами, состоящими из крупномасштабных рассеивателей с характерным размером  $d \gg \lambda$ . При  $g \approx 0$  имеет место релеевское рассеяние света средами, состоящими из частиц с  $d \ll \lambda$ . Вместе с тем следует отметить, что нет каких-либо физических ограничений и на отрицательные значения в случайно-неоднородных средах (преимущественное рас-

сеяние назад); при этом предельное значение  $g$  равно  $-1$ .

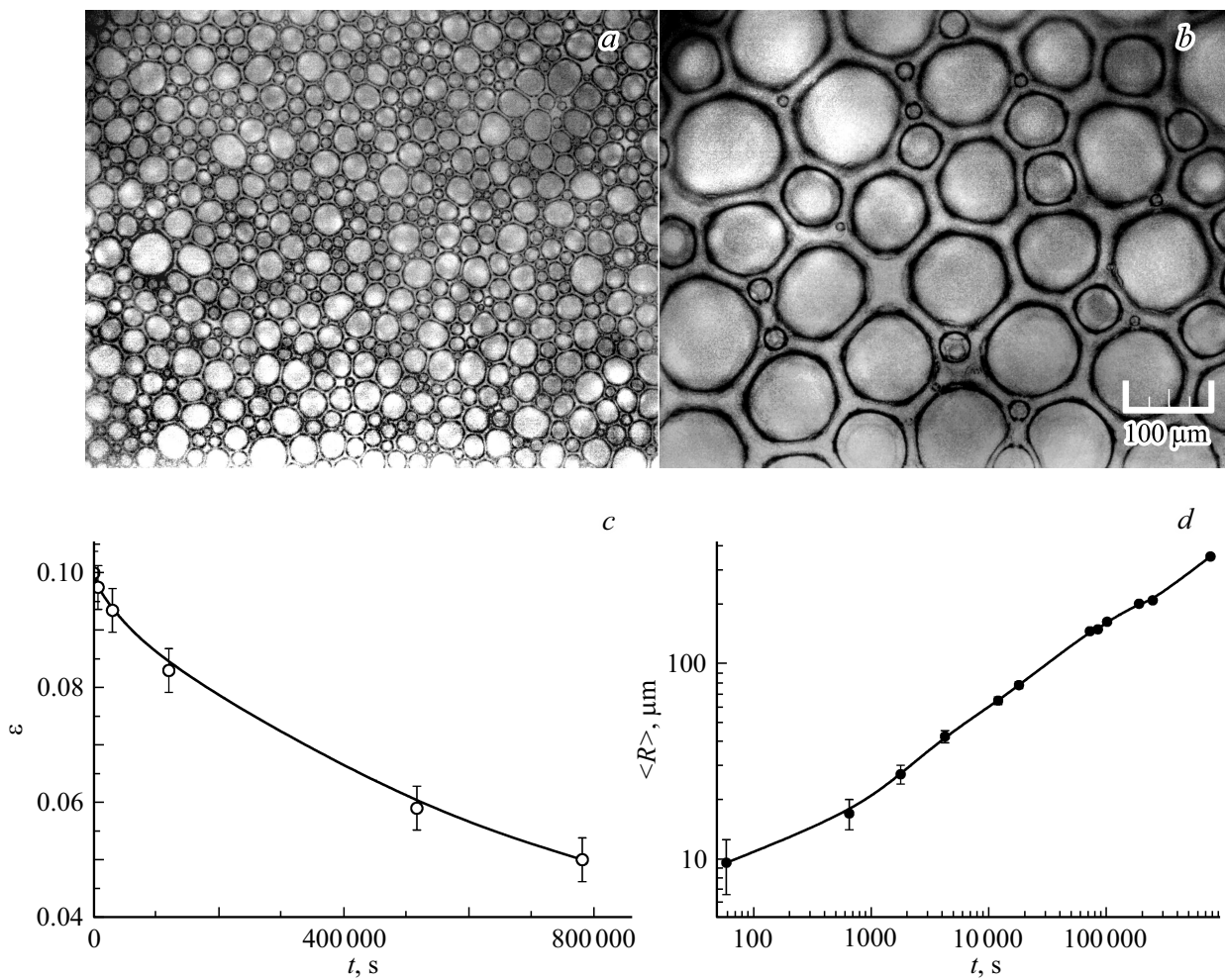
Исследования особенностей переноса излучения во вспененных жидкостях в зависимости от их характеристик (среднего радиуса газовых пузырей  $\langle R \rangle$  и объемной доли жидкой фазы  $\varepsilon$  в пене) проводились в последние три десятилетия многими исследовательскими группами. Среди них следует особо выделить группу Д. Дуриана, выполнившую обширный цикл работ по оптике пены с использованием методов спектроскопии диффузного пропускания и диффузионно-волновой спектроскопии [3–6]. Следует отметить, что в подавляющем большинстве этих работ при интерпретации получаемых экспериментальных данных применялось диффузионное приближение теории переноса излучения, в рамках которого транспортные свойства зондируемой среды описываются одним лишь параметром  $l^*$  (или производным от транспортной длины параметром — коэффициентом диффузии излучения  $D = l^*v/3$ , где  $v$  — скорость света в среде). При этом совершенно не учитываются особенности взаимодействия света со средой в единичных актах рассеяния, и в частности значение параметра анизотропии рассеяния для зондируемой среды. В одной из работ Д. Дурианом с сотрудниками была предпринята попытка оценки  $g$  по угловым распределениям излучения, выходящего из слоя пены с низким содержанием жидкой фазы, и сделан вывод, что значение параметра анизотропии рассеяния близко к  $0.5$  [4].

Вместе с тем этот вопрос не столь очевиден, поскольку значение  $g$  может существенно меняться в зависимости от степени корреляции рассеивающих центров. В частности, для коллоидных систем с выраженным электростатическим взаимодействием рассеивающих центров параметр анизотропии рассеяния в определенных спектральных интервалах может принимать значения, близкие к  $-1$  [7]. Это обусловлено эффектом, аналогичным береговой дифракции. Одной из особенностей структуры вспененных жидкостей является существенная корреляция газовых пузырей, обусловленная высокой плотностью их упаковки. Таким образом, на анизотропию рассеяния света в пене должна оказывать существенное влияние объемная доля жидкости  $\varepsilon$ . Более того, убывание  $\varepsilon$  в процессе старения (вследствие частичного испарения жидкой фазы или ее дренажа под действием гравитации на дно кюветы), приводящее к переходу от „влажной“ (wet) к „сухой“ (dry) пене с малыми значениями объемной доли жидкости ( $\varepsilon < 0.03$ , [8]), должно приводить к смене механизма рассеяния света во вспененных жидкостях (переход от рассеяния света на газовых пузырях в жидкой матрице к рассеянию на структурных элементах сухой пены [8] — каналах Плато–Гиббса (КПГ) и узлах трехмерной сетки КПГ). Эти вопросы имеют принципиальное значение с точки зрения дальнейшего развития оптических методов диагностики вспененных жидкостей и пеноподобных материалов.

В связи с этим целью данной работы явились исследования особенностей поведения оптических транспортных параметров ( $l$ ,  $l^*$ ,  $g$ ) вспененных жидкостей в области перехода от „влажной“ к „сухой“ пене по мере медленного старения метастабильных образцов пены.

## Методика проведения эксперимента и экспериментальные результаты

В качестве исследуемой модели вспененной жидкости нами использовалась пена для бритья производства Gillette (Gillette shaving cream). Выбор данной субстанции обусловлен достаточной легкостью приготовления исследуемых образцов. Кроме того, образцы бритвенной пены часто использовались различными исследовательскими группами (в частности, группой Д. Дуриана) в исследованиях различных физических процессов, происходящих во вспененных жидкостях. Это позволило сопоставить наши экспериментальные результаты с некоторыми полученными ранее эмпирическими данными. В процессе подготовки образцов стеклянные оптические кюветы прямоугольного сечения толщиной  $1$  и  $3$  mm заполнялись пеной из баллона, после чего герметизировались с целью исключения испарения жидкой фазы из кювет. В процессе оптических измерений кюветы находились в одном и том же положении в оптической схеме с целью исключения каких-либо механических воздействий на образцы пены. Эксперименты проводились при комнатной температуре  $(21 \pm 1)^\circ\text{C}$ . В подобных стационарных условиях в образцах происходил процесс медленного старения (coarsening), проявляющийся в постепенном увеличении среднего размера газовых пузырьков и убывании объемной доли жидкой фазы в пене. Возрастание размеров газовых пузырьков в изолированных образцах пены обусловлено диффузией газа через стенки из пузырьков меньшего размера в более крупные (вследствие большего избыточного лапласовского давления в газовых пузырьках меньшего размера [8]). Уменьшение объемной доли жидкой фазы в пене со временем происходит вследствие ее дренажа (медленного стекания жидкости по стенкам пузырей и КПГ на дно кювет) под действием силы тяжести. В ходе экспериментов производилось определение среднего размера газовых пузырьков и объемной доли жидкой фазы на различных стадиях старения пены путем анализа последовательностей изображений образцов-спутников, регистрируемых через стенку кюветы (рис. 1). Объемная доля жидкости при этом оценивалась исходя из толщины слоя дренированной жидкости на дне кюветы. На начальной стадии экспериментов (непосредственно после заполнения кювет образцами пены и герметизации) средний размер газовых пузырьков составлял  $8\text{--}10\ \mu\text{m}$ , а объемная доля жидкой фазы —  $0.10 \pm 0.01$ . На завершающей стадии (спустя  $\approx 8.0 \cdot 10^5$  s после



**Рис. 1.** *a, b* — фотографии исследуемых образцов; *a* — время старения  $\approx 500$  s, *b* — время старения  $\approx 2.4 \cdot 10^3$  s, *c* — зависимость объемной доли жидкой фазы в исследуемых образцах от времени старения, *d* — зависимость среднего радиуса газовых пузырьков в исследуемых образцах от времени старения. Доверительные интервалы для графиков *c, d* соответствуют уровню значимости 0.9.

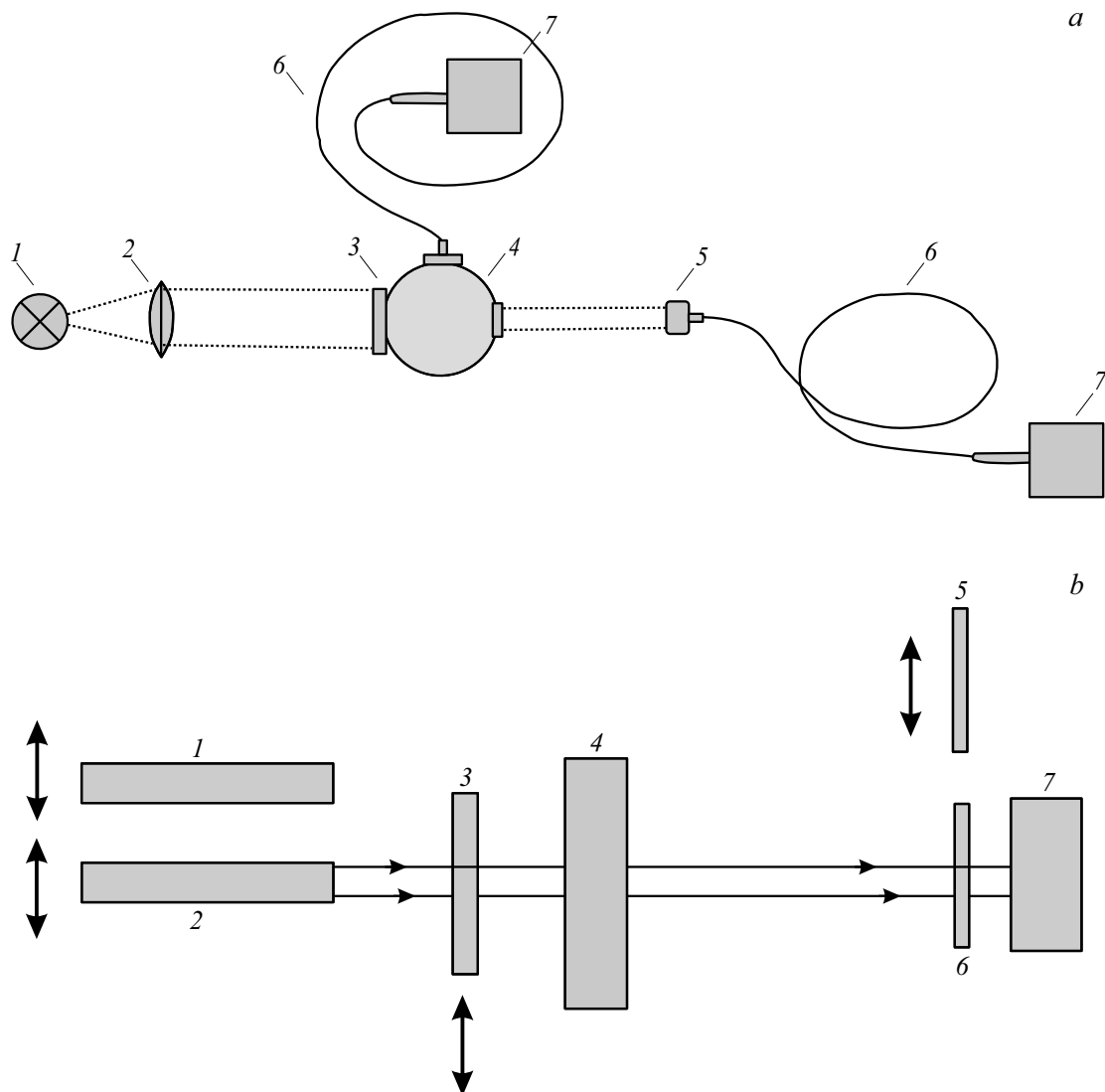
приготовления образцов) средний диаметр был равен  $\approx 300\text{--}350 \mu\text{m}$ , а объемная доля  $\varepsilon$  уменьшалась до  $\approx 0.04$ .

В ходе экспериментов регистрировались спектры диффузного ( $T_d(\lambda)$ ) и коллимированного ( $T_c(\lambda)$ ) пропускания исследуемых образцов на различных стадиях их старения с использованием установок, схематически показанных на рис. 2. Измерение коэффициента диффузного пропускания  $T_d(\lambda)$  осуществлялось с помощью интегрирующей сферы Thorlabs IS236A-4, один из портов которой с помощью волоконно-оптического патчкорда подключался к входу спектрометра Ocean Optics QE65000. Использовались образцы в кюветах толщиной 1 mm (на ранних стадиях старения  $t < 3 \cdot 10^4$  s, когда значения  $T_d(\lambda)$  для этих образцов не превышали 0.25) и толщиной 3 mm (во всем интервале значений времени старения, используемых в экспериментах).

Измерение коэффициента коллимированного пропускания  $T_c(\lambda)$  образцов в кюветах толщиной 1 mm

при больших временах старения ( $t > 3 \cdot 10^4$  s) производилось через открытый порт интегрирующей сферы; ослабленное нерассеянное излучение регистрировалось с использованием линзового коллиматора Ocean Optics 74UV, соединенного с волоконно-оптическим патчкордом, подключаемым к спектрометру Ocean Optics QE65000. В качестве источника широкополосного излучения в схеме рис. 2, *a* применена галогеновая лампа накаливания. Измерения  $T_d(\lambda)$  и  $T_c(\lambda)$  осуществлялись в интервале длин волн 500–900 nm.

Следует отметить, что на ранних стадиях старения, когда средний размер пузырьков в исследуемых образцах не превышал  $60\text{--}80 \mu\text{m}$  (спустя 3–4 h после приготовления), уровень сигнала, определяющий коллимированное пропускание образцов, был слишком низок для его надежной регистрации в канале измерения коллимированного пропускания схемы рис. 2, *a*. В связи с этим в данном случае измерения  $T_c(\lambda)$  производились для образцов толщиной 1 mm на фиксирован-



**Рис. 2.** Схемы экспериментальных установок для измерения диффузного и коллимированного пропускания исследуемых образцов. *a* — схема для измерения диффузного пропускания и коллимированного пропускания при больших временах старения: 1 — широкополосный источник излучения (галогеновая лампа), 2 — коллиматор, 3 — исследуемые образцы в кюветках толщиной 1 и 3 мм, 4 — интегрирующая сфера ThorLabs IS236A-4, 5 — волоконно-оптический патчкорд, 6 — коллиматор Ocean Optics 74UV, 7 — волоконно-оптический патчкорд, 8, 9 — спектрометр Ocean Optics QE65000. *b* — схема для измерения коллимированного пропускания исследуемых образцов на фиксированных длинах волн в случае малых времен старения: 1, 2 — заменяемые источники лазерного излучения с длинами волн 532 (1) и 633 нм (2), 3 — нейтральный фильтр-аттенюатор, используемый в случае измерения коллимированного пропускания при больших временах старения, 4 — кювета толщиной 1 мм с исследуемым образцом, 5, 6 — сменные интерференционные фильтры на 532 (5) и 633 нм (6), 7 — высокочувствительный фотоприемный модуль ThorLabs PDF10A/M.

ных длинах волн (532 и 633 нм) с использованием лазерных источников излучения по схеме, представленной на рис. 2, *b*. Регистрация значений интенсивности ослабленных в результате рассеяния образцами пены лазерных пучков производилась с помощью высокочувствительного фотоприемного модуля ThorLabs PDF10A/M (чувствительность  $\approx 6.0 \cdot 10^{11}$  В/Вт в видимой области спектра). С целью увеличения отношения „сигнал–шум“ при измерениях с использованием схемы рис. 2, *b* перед входным окном фотоприемного модуля

располагались интерференционные фильтры на длину волны 532 или 633 нм (в зависимости от используемого лазерного источника). Также для расширения диапазона измеряемых значений  $T_c(\lambda)$ , меняющихся в широких пределах в процессе старения образцов, в схеме рис. 2, *b* для ослабления интенсивности зондирующих лазерных пучков на поздних стадиях старения дополнительно применялись калиброванные аттенюаторы (нейтральные фильтры). С целью минимизации всех возможных систематических погрешностей при

измерении  $T_d(\lambda)$  и  $T_c(\lambda)$  перед проведением экспериментов была проведена тщательная калибровка схем рис. 2 с использованием эталонных светорассеивающих образцов и пустых кювет. В качестве эталонных образцов были использованы водные суспензии субмикронных монодисперсных полистироловых сфер ( $\approx 0.100 \mu\text{m}$ ,  $\approx 0.200 \mu\text{m}$  и  $\approx 0.400 \mu\text{m}$ ) традиционно применяемые в модельных экспериментах по исследованиям переноса излучения в случайно-неоднородных средах. Объемная доля полистироловых частиц в образцах не превышала 0,05, что позволяло оценить значения  $l$ ,  $l^*$  в приближении слабого рассеяния (без учета концентрационных зависимостей оптических транспортных параметров эталонных рассеивающих систем).

На рис. 3, *a, b* приведены спектральные зависимости  $T_d(\lambda)$  и  $T_c(\lambda)$  для различных моментов времени  $t$  после приготовления образцов, откорректированные с учетом результатов калибровочных измерений. По представленным данным восстанавливались значения длины рассеяния и транспортной длины для различных  $\lambda$  и  $t$  с использованием следующих выражений:

$$l(\lambda) = -\frac{L}{\ln\{T_c(\lambda)\}}, \quad (1)$$

$$l^*(\lambda) = \frac{T_d(\lambda)L}{(1+z_0) - 2T_d(\lambda)z_0}, \quad (2)$$

где  $L$  — толщина кюветы,  $z_0$  — нормированное на транспортную длину значение длины экстраполяции (характерного для данной среды пространственного масштаба, определяемого граничным условием для стационарного уравнения диффузии излучения [1]). Выражение (1) является следствием обобщенного закона Бугера, описывающего затухание нерассеянной (коллимированной) составляющей излучения, распространяющегося в случайно-неоднородной среде. Формула (2) следует из выражения для пропускания  $T_d(\lambda)$  оптически толстых плоских слоев, полученного в рамках диффузионного приближения теории переноса излучения (например, [9]). Возникает вопрос о применимости выражения (2) в нашем случае, поскольку в области перехода от диффузного режима распространения излучения к малократному рассеянию диффузионное приближение не позволяет адекватно описать перенос излучения в случайно-неоднородных средах. В работе [10] были проведены оценки предела применимости диффузионного приближения к описанию распространения света в случайно-неоднородных средах и показано, что данный подход позволяет получить оценки  $T_d(\lambda)$  с погрешностью не более 10% при условии, что отношение  $L/l^*$  не менее 5–6. При значениях  $z_0$ , не превышающих 2 (что типично для подавляющего большинства „оптически мягких“ многократно рассеивающих сред), это условие соответствует ограничению  $T_d \leq 0.3$ , что выполняется в наших экспериментах даже при значениях порядка

$7.8 \cdot 10^5$  s (рис. 3, *a*). Для оценки  $z_0$  нами использован подход, рассмотренный в [11] и приводящий к выражению

$$z_0 = (2/3)\{(1+R)/(1-R)\},$$

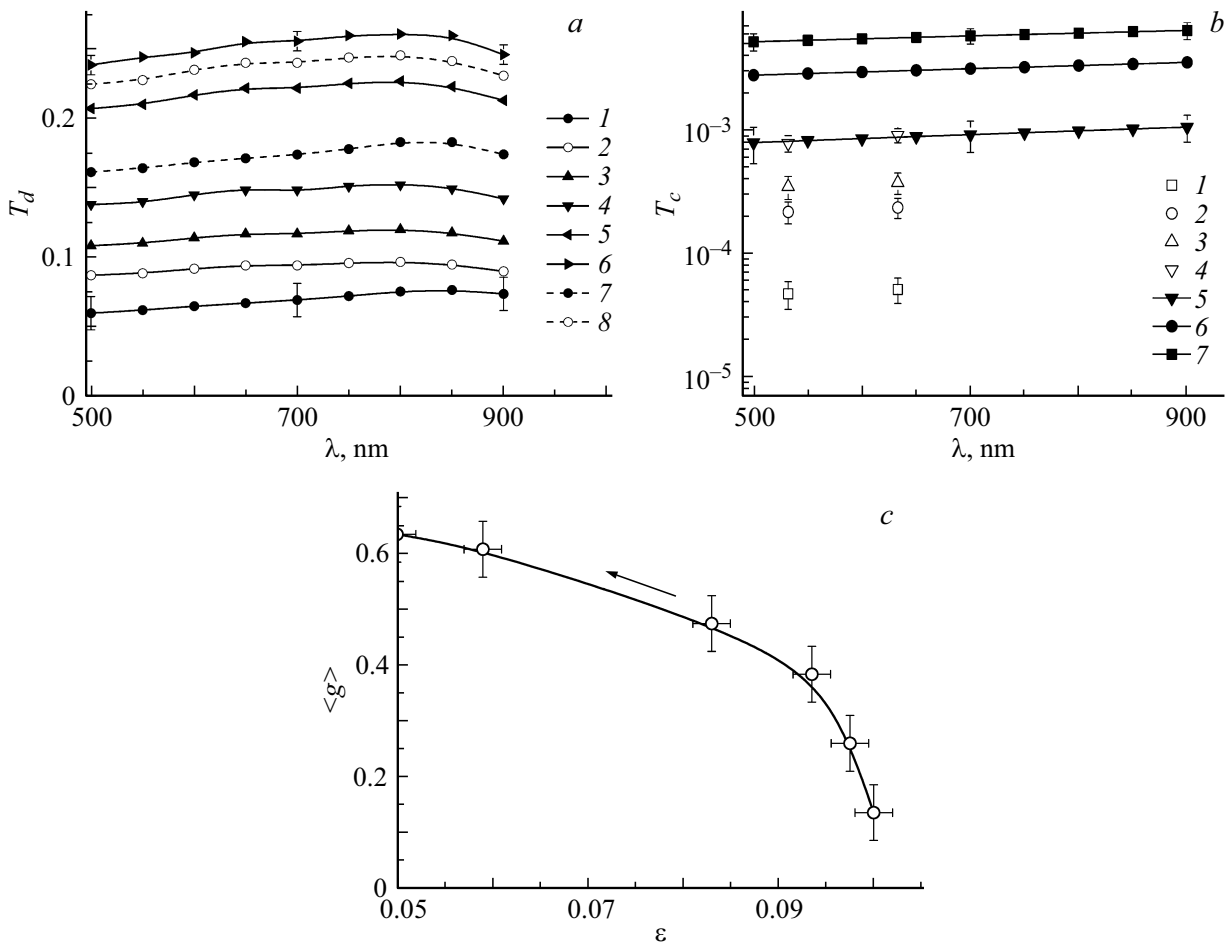
где  $R$  — интегральная отражательная способность границ слоя, определяемая френелевскими отражениями диффузных составляющих излучения от границ слоя обратно в случайно-неоднородную среду. Определение точного значения эффективного показателя преломления крупногранулярных случайно-неоднородных сред, подобных исследуемым образцам, представляет собой достаточно сложную задачу, выходящую за пределы данного исследования. С учетом того, что объемная доля газовой фазы в образцах составляет не менее 0,9, их показатель преломления был принят  $\approx 1.0$ . Соответственно с использованием подхода [11] интегральная отражательная способность границы раздела „среда–стеклянные стенки кюветы“ была определена как  $R \approx 0.15$ . Соответственно  $z_0 \approx 0.9$ .

По полученным на основе экспериментальных данных величинам  $l$  и  $l^*$  определялись значения параметра анизотропии рассеяния зондирующего излучения в образцах  $g = (l^* - l)/l^*$ . Отметим, что с убыванием  $\varepsilon$  по мере старения образцов  $l^*$  возрастает существенно быстрее по сравнению с  $l$ . Это приводит к росту параметра анизотропии рассеяния  $g$  в ходе эксперимента. На рис. 3, *c* представлена восстановленная зависимость усредненных по спектральному интервалу 500–900 nm значений  $\langle g \rangle$  от объемной доли жидкой фазы в образцах.

## Обсуждение результатов

Из полученных экспериментальных данных следует, что параметр анизотропии рассеяния вспененных жидкостей существенным образом зависит от времени старения пены, принимая близкие к нулю значения на ранней стадии старения, когда объемная доля жидкой фазы в пене  $\varepsilon$  составляет  $\approx 0.10$ , и возрастая до значений порядка 0.60–0.65 на заключительных стадиях эксперимента (при временах старения порядка  $(7-8) \cdot 10^5$  s и значениях объемной доли жидкой фазы порядка 0.04). Отметим, что при столь низких значениях  $\varepsilon$  имеет место качественное изменение структуры пены — переход от „влажной“ к „сухой“ пене (wet-to-dry transition, [8]). „Влажная“ пена, характеризуемая значениями  $\varepsilon \geq 0.1$ , может рассматриваться как жидкофазная матрица с включениями — газовыми пузырьками с формой, близкой к сферической. В случае „сухой“ пены ячейки пены имеют выраженную полиэдрическую форму, а основная доля жидкой фазы сосредоточена в КПП и узлах трехмерной сетки КПП [8].

На основе рассмотрения структурных особенностей вспененных жидкостей в зависимости от  $\varepsilon$  может быть предложена следующая модель для интерпретации наблюдаемого в экспериментах поведения параметра анизотропии рассеяния. При возникновении в



**Рис. 3.** *a* — полученные в экспериментах спектры диффузного пропускания исследуемых образцов для различных значений времени старения:  $t = 300$  (1, 7),  $7.0 \cdot 10^3$  (2, 8),  $3.0 \cdot 10^4$  (3),  $1.2 \cdot 10^5$  (4),  $5.16 \cdot 10^5$  (5),  $7.80 \cdot 10^5$  s (6); толщина кювет 3 (1–6), 1 mm (7, 8). *b* — коэффициенты коллимированного пропускания исследуемых образцов для различных значений времени старения:  $t = 300$  (1),  $7.0 \cdot 10^3$  (2),  $3.0 \cdot 10^4$  (3),  $1.2 \cdot 10^5$  (4, 5),  $5.16 \cdot 10^5$  (6),  $7.80 \cdot 10^5$  s (7); (1–4) — результаты измерений с использованием схемы рис. 2, *b*; (5–7) — спектры, полученные с использованием схемы рис. 2, *a*. *c* — восстановленная по экспериментальным данным зависимость параметра анизотропии рассеяния от объемной доли жидкой фазы в исследуемых образцах, стрелка отображает эволюцию системы по мере ее старения. Доверительные интервалы на графиках *a–c* соответствуют уровню значимости 0.9.

однородной жидкофазной матрице случайным образом расположенных зародышей газовых пузырьков (стадия нуклеации) параметр анизотропии рассеяния излучения в подобной системе при условии малой объемной доли зародышей пузырьков может быть оценен [12] как

$$g = 1 - \frac{l}{l^*} = 1 - \frac{\int_0^{2k_0} F(q)q^3 dq}{2k_0^2 \int_0^{2k_0} F(q)q dq}, \quad (3)$$

где  $F(q)$  — усредненная по ансамблю рассеивающих центров зависимость их дифференциального сечения рассеяния от модуля вектора рассеяния  $q$ ,  $q = 2k_0 \sin(\theta/2)$ ,  $k_0 = 2\pi n_s / \lambda_0$ ,  $n_s$  — показатель преломления матричной среды, содержащей рассеивающие центры,  $\lambda_0$  — длина волны зондирующего излучения

в вакууме,  $\theta$  — угол рассеяния. Для релеевских рассеивающих центров ( $d \ll \lambda$ ) можно принять, что в случае неполяризованного света  $F(\theta) \sim 1 + \cos^2 \theta$ , тогда выражение (3) после подстановки  $F(\theta)$  и соответствующей замены переменных  $q \rightarrow \theta$  дает  $g = 0$ . В случае  $d \gg \lambda$  зависимость  $F(q)$  имеет высокоамплитудный пик в области малых значений  $q$  (доминирующее рассеяние вперед) и можно показать, что в данном случае  $g \rightarrow 1$ .

Возрастание объемной доли газовых пузырьков  $1 - \epsilon$  во вспененной жидкости должно сопровождаться возрастающим влиянием пространственных корреляций соседних рассеивающих центров на перенос излучения. Учет влияния ближнего порядка в системе на параметр анизотропии рассеяния производится путем введения в выражение (3) статического структурного фактора

системы  $S(q)$  [7,12]:

$$g = 1 - \frac{\int_0^{2k_0} F(q)S(q)q^3 dq}{2k_0^2 \int_0^{2k_0} F(q)S(q)q dq}. \quad (4)$$

При малых значениях  $1 - \varepsilon (< 0.05)$  влияние статического структурного фактора на перенос излучения незначительно, поскольку  $S(q) \approx 1$  во всем интервале возможных значений  $q$  от 0 до  $2k_0$ . Увеличение объемной доли рассеивателей приводит к убыванию структурного фактора в интервале значений  $q$  от 0 до  $\approx 1/d$ , где  $d$  — характерный размер рассеивающих центров, что должно приводить к уменьшению  $g$  ( $S(q)$  в данном случае играет роль весового множителя в подынтегральных выражениях в (4), подавляя вклады составляющих, рассеиваемых под малыми углами, в перенос излучения в системе).

Анализ возрастающего влияния ближнего порядка во вспененных жидкостях на параметр анизотропии рассеяния с увеличением  $1 - \varepsilon$  был проведен нами с использованием выражения (4) и приближения Перкуса–Йевики (модель твердых сфер) [13] для вычисления  $S(q)$  при различных значениях  $1 - \varepsilon$  и диаметра газовых пузырьков  $d$ . В рамках модели Перкуса–Йевики

$$\begin{cases} S(qd) = \{1 - nG(qd)\}^{-1}; \\ G(qd) = -4\pi d^3 \int_0^1 s^2 \frac{\sin(sqd)}{sqd} (\alpha + \beta s + \gamma s^3) ds, \end{cases} \quad (5)$$

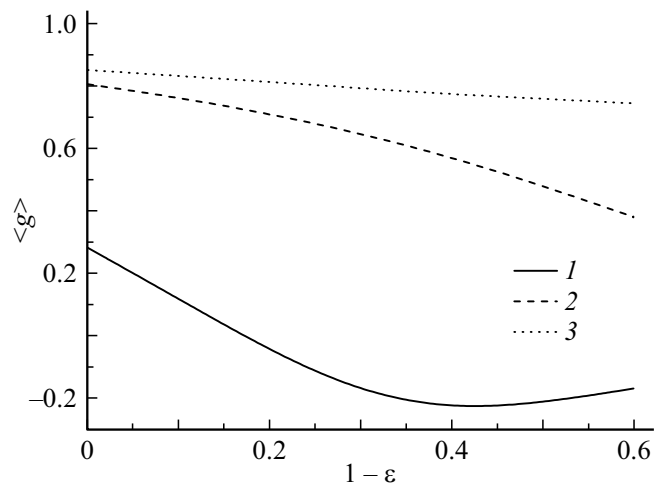
где  $n$  — концентрация сферических рассеивающих центров, случайным образом расположенных в однородной матрице, а параметры  $\alpha, \beta, \gamma$  являются функциями параметра плотности упаковки  $\eta = 1 - \varepsilon = (\pi/6)nd^3$ :

$$\alpha = (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4,$$

$$\beta = -6\eta(1 + \eta/2)^2 / (1 - \eta)^4,$$

$$\gamma = -(1/2)\eta(1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4.$$

Вычисление  $F(q)$  производилось с использованием онлайн-калькулятора Ми для сферических частиц [14], показатель преломления газовых пузырьков принят равным 1, а матричной среды — 1.34, длина волны зондирующего излучения принята равной 633 nm. На рис. 4 приведены полученные теоретические зависимости параметра анизотропии рассеяния для неупорядоченных ансамблей газовых пузырьков в жидкофазной матрице от объемной доли газовой фазы. Рост  $1 - \varepsilon$  приводит к ожидаемому уменьшению  $g$  для всех рассмотренных случаев. Отметим, что для ансамбля пузырьков с диаметром  $0.2 \mu\text{m}$  (для рассматриваемой длины волны излучения это соответствует переходу от релеевского



**Рис. 4.** Теоретические зависимости параметра анизотропии рассеяния для неупорядоченных ансамблей газовых пузырьков в воде от объемной доли газовой фазы в системе. Приближение Перкуса–Йевики. Длина волны зондирующего излучения 633 nm. Диаметры газовых пузырьков 0.2 (1), 0.5 (2),  $10.0 \mu\text{m}$  (3).

режима рассеяния к режиму Ми) при объемных долях газовой фазы, превышающих  $\approx 0.2$ , рассчитанные значения параметра анизотропии рассеяния являются отрицательными (обратное рассеяние доминирует над рассеянием вперед). Расчеты проводились в интервале значений  $1 - \varepsilon$  от 0 до 0.6. Применимость модели Перкуса–Йевики при значениях параметра плотности упаковки, приближающихся к предельному значению, соответствующей плотной упаковке твердых сфер, является дискуссионной, ее применение в области перехода „влажная/сухая пена“ необоснованно. Строгий количественный анализ влияния статического структурного фактора на  $g$  в данном случае является сложной задачей, выходящей за рамки настоящей работы. Тем не менее можно предположить, что при плотностях упаковки порядка 0.9 подавление статическим структурным фактором составляющих, рассеиваемых газовыми пузырьками под малыми углами, играет в переносе излучения весьма значительную роль. Кроме того, происходящий в данном случае переход от сферической формы пузырьков к полиэдрической должен приводить к существенным изменениям углового распределения интенсивности рассеянного излучения, описываемого функцией  $F(q)$ . В частности, в работе [15] на основе теоретического анализа рассеяния света крупными частицами в рамках приближения Релея–Дебая–Ганса показано, что по сравнению с шарами полигональные призмы и пирамиды характеризуются существенно большими значениями  $F(q)$  в области больших значений  $q$  (для углов рассеяния, превышающих  $90^\circ$ ). Совокупное влияние этих факторов должно приводить к значительному убыванию параметра анизотропии рассеяния для вспененных жидкостей с объемной долей

газовой фазы порядка 0.9. Таким образом, полученные на ранних стадиях старения пены малые значения  $g$ , на первый взгляд нетипичные для крупногранулярных рассеивающих систем, не являются экспериментальным артефактом, а обусловлены особенностями взаимодействия излучения с системами полиэдрических рассеивателей с высокими степенями пространственных корреляций.

Наблюдаемое в наших экспериментах возрастание  $g$  по мере старения пены (и соответственно убывание  $\varepsilon$ ) в результате дренирования жидкой фазы на дно кювет под действием силы тяжести объясняется следующим образом. Переход исследуемых образцов в состояние „сухой“ пены сопровождается кардинальной сменой механизма рассеяния в исследуемой системе — доминирующими рассеивающими центрами в данном случае являются не газовые пузырьки в жидкофазной матрице, а структурные элементы „сухой“ пены. К ним относятся тонкие жидкостные пленки — стенки полиэдрических ячеек, заполненных газом, КПП и узлы сетки КПП, случайным образом распределенные в однородной матрице, состоящей из газа. Следует отметить, что доминирующий вклад в рассеяние вносят две последние группы структурных элементов, поскольку в них находится основная доля жидкой фазы. Для подобного ансамбля рассеивающих центров характерно соотношение  $d/\lambda \gg 1$ , где в данном случае  $d$  — характерные размеры сечений КПП и узлов сетки КПП. С учетом того, что объемная доля рассеивателей в такой системе определяется не  $1 - \varepsilon$ , а объемной долей жидкой фазы  $\varepsilon$ , можно сделать вывод, что влияние структурного фактора  $S(q)$  на перенос излучения незначительно и убывает по мере уменьшения  $\varepsilon$ . Таким образом, наблюдаемое в эксперименте возрастание параметра анизотропии рассеяния при убывании объемной доли жидкой фазы в области перехода „влажная/сухая пена“ обусловлено „оптической инверсией“ случайно-неоднородной среды [16]. „Оптическая инверсия“ заключается в изменении механизма рассеяния света неоднородностями ( $i$ ), погруженными в матричную среду ( $m$ ); при больших значениях объемной доли неоднородностей  $i$  ансамбль рассеивателей следует рассматривать как рассеивающую систему, состоящую из однородной матрицы  $i$ , содержащей рассеивающие вкрапления — фрагменты субстанции  $m$ .

Характерной особенностью рассеяния света в исследованных образцах являются слабые зависимости  $T_d$ ,  $T_c$  (рис. 3, *a*) и соответственно  $g$  (рис. 3, *b*) от длины волны зондирующего излучения в видимом диапазоне. Это обусловлено большими значениями отношения  $d/\lambda \gg 1$  как для „влажной“, так и для „сухой“ пены, поскольку для крупногранулярных рассеивающих систем сечения рассеяния неоднородностей не зависят от  $\lambda$  и определяются лишь их удвоенным геометрическим сечением [1].

## Заключение

Таким образом, в результате анализа полученных экспериментальных данных установлено, что близкие к нулю значения параметра анизотропии рассеяния света во вспененных жидкостях на ранних стадиях эволюции их структуры, когда объемная доля жидкой фазы в пене составляет 0.1 и более, обусловлено влиянием сильных пространственных корреляций рассеивающих центров (газовых пузырьков). При этом происходит существенное подавление рассеиваемых под малыми углами составляющих распространяющегося излучения вследствие малых значений статического структурного фактора системы при малых величинах модуля вектора рассеяния.

Возрастание параметра анизотропии рассеяния по мере старения пены (и соответственно уменьшения объемной доли жидкой фазы в образцах) обусловлено „оптической инверсией“ (переходом от рассеяния света газовыми пузырьками в жидкофазной матрице к рассеянию случайно распределенными в пространстве каналами Плато–Гиббса и узлами сетки каналов в „сухой“ пене).

Настоящая работа поддержана грантом РФФИ № 16-02-00458-а, Д.А. Зимняков выражает благодарность Минобрнауки РФ за поддержку данного исследования в части интерпретации полученных данных через проект 3.7567.2017.

## Список литературы

- [1] *Ishimaru A.* Propagation and Scattering of Waves in Random Media. V. 1. NY: Academic, 1978. 272 p. Перевод: *Ишимуру А.* Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах. Т. 1. М.: Мир, 1980. 285 с.
- [2] *Sebbah P.* Waves and Imaging through Complex Media. Dordrecht, Boston: Kluwer Academic Publishers, 2001. 460 p.
- [3] *Durian D.J., Weitz D.A., Pine D.J.* // Science. 1991. V. 252. N 5006. P. 686. doi 10.1126/science.252.5006.686
- [4] *Vera M.U., Saint-Jalmes A., Durian D.J.* // Appl. Opt. 2001. V. 40. N 24. P. 4210. doi 10.1364/AO.40.004210
- [5] *Gittings A.S., Bandyopadhyay R., Durian D.J.* // Europhys. Lett. 2004. V. 65. N 3. P. 414. doi 10.1209/epl/i2003-10084-4
- [6] *Gittings A.S., Durian D.J.* // Appl. Opt. 2006. V. 45. N 10. P. 2199. doi 10.1364/AO.45.002199
- [7] *Rojas-Ochoa L.F., Mendez-Alcaraz J.M., Sáenz J.J., Schurtenberger P., Scheffold F.* // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 93. N 2. P. 073903-1. doi 10.1103/PhysRevLett.93.073903
- [8] *Cantat I., Cohen-Addad S., Elias F., Graner F., Höhler R., Pitois O., Rouyer F., Saint-Jalmes A.* Foams. Structure and Dynamics. Oxford: Oxford University Press, 2013. 278 p.
- [9] *Rivas J.G., Sprik R., Soukoulis C.M., Busch K., Lagendijk A.* // Europhys. Lett. 1999. V. 48. N 1. P. 22. doi 10.1209/epl/i1999-00108-7
- [10] *Kaplan P.D., Kao M.H., Yodh A.G., Pine D.J.* // Appl. Opt. 1993. V. 32. N 21. P. 3828. doi 10.1364/AO.32.003828
- [11] *Zhu J.X., Pine D.J., Weitz D.A.* // Phys. Rev. A. 1991. V. 44. N 6. P. 3948. doi 10.1103/PhysRevA.44.3948



- [12] *Fraden S., Maret G.* // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 65. N 4. P. 512. doi 10.1103/PhysRevLett.65.512
- [13] *Wertheim M.S.* // Phys. Rev. Lett. 1963. V. 10. N 8. P. 321. doi 10.1103/PhysRevLett.10.321
- [14] *Prahl S.* Mie Scattering Calculator. [Электронный ресурс] Режим доступа: [http://www.omlc.org/calc/mie\\_calc.html](http://www.omlc.org/calc/mie_calc.html)
- [15] *Sharovalov K.A.* // Optics. 2013. V. 2. N 2. P. 32. doi 10.11648/j.optics.20130202.11
- [16] *Зимняков Д.А., Ювченко С.А., Сина Д.С., Ушакова О.В.* // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 98. № 6. С. 366; *Zimnyakov D.A., Yuvchenko S.A., Sina J.S., Ushakova O.V.* // JETP Letters. 2013. V. 98. N 6. P. 326. doi 10.1134/S0021364013190119