

УДК 53.082.5

**КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ МЕТОД ОБРАБОТКИ
СПЕКЛ-КАРТИН ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
МАЛОРАЗМЕРНЫМИ ЧАСТИЦАМИ
НА ОСНОВЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО УСРЕДНЕНИЯ ДАННЫХ**

Ю. Н. Кульчин, О. Б. Витрик, А. Д. Ланцов, Н. П. Краева

*Учреждение Российской академии наук
Институт автоматизации и процессов управления Дальневосточного отделения РАН,
690041, г. Владивосток, ул. Радио, 5
E-mail: vitrik@mail.primorye.ru*

Предлагается корреляционный метод обработки картин динамического рассеяния света, возникающих при прохождении лазерного излучения через растворы и взвеси, основанный на процедуре пространственного усреднения данных при измерении корреляционных функций интенсивности света, рассеянного движущимися малоразмерными частицами.

Ключевые слова: спекл-картина, наноразмерная частица, динамическое рассеяние света, пространственное усреднение данных, корреляционная функция, трансляция спеклов.

Введение. Один из наиболее эффективных методов определения размеров малых (диаметром от 3 нм до 3 мкм) частиц, растворённых или взвешенных в различных жидкостях, — метод динамического рассеяния света (ДРС) [1–5]. Основанный на регистрации временных флуктуаций интенсивности рассеянного лазерного излучения, обусловленных броуновским движением исследуемых частиц, такой метод является бесконтактным, требует минимального количества раствора или взвеси для анализа и позволяет обойтись без специальной подготовки образцов [1–5]. Благодаря этому он нашёл широкое применение в биологии, химии, материаловедении и других областях науки и техники [2].

Особенность существующих реализаций метода ДРС состоит в том, что они требуют достаточно продолжительного промежутка времени, в течение которого измерительная система накапливает данные, позволяющие построить автокорреляционную функцию распределения интенсивности рассеянного излучения [2]. Это вызывает необходимость принятия специальных мер для защиты исследуемого образца жидкости от флуктуаций температуры окружающей среды и неконтролируемых механических воздействий на протяжении всего периода измерений, обычно длящегося несколько минут или более, и предполагает использование достаточно сложной аппаратуры [1–5]. В [6] рассмотрен метод обработки сигналов одноволоконных многомодовых интерферометров, в котором реализован существенно более быстрый алгоритм вычисления корреляционной функции для спекл-модулированных волн, основанный на процедуре пространственного усреднения данных. Подобный подход может быть, по-видимому, использован для высокоскоростной обработки спекл-картин, возникающих при динамическом рассеянии света малоразмерными частицами. Создание такого подхода и исследование возможности его применения для определения размеров частиц и изучения физических процессов в жидкостях является целью данной работы.

Обоснование метода. В предлагаемой реализации метода обработки картин ДРС рассеянное оптическое излучение, формирующееся при прохождении коллимированного лазерного пучка через взвесь малоразмерных твёрдых частиц, собирается фурье-объективом и направляется на ПЗС-матрицу высокоскоростной видеокамеры, установленную в фокальной плоскости объектива (x, y) (рис. 1). При дальнейшей обработке сигналов ПЗС-компьютером из полученных электронных изображений исключается неизменный

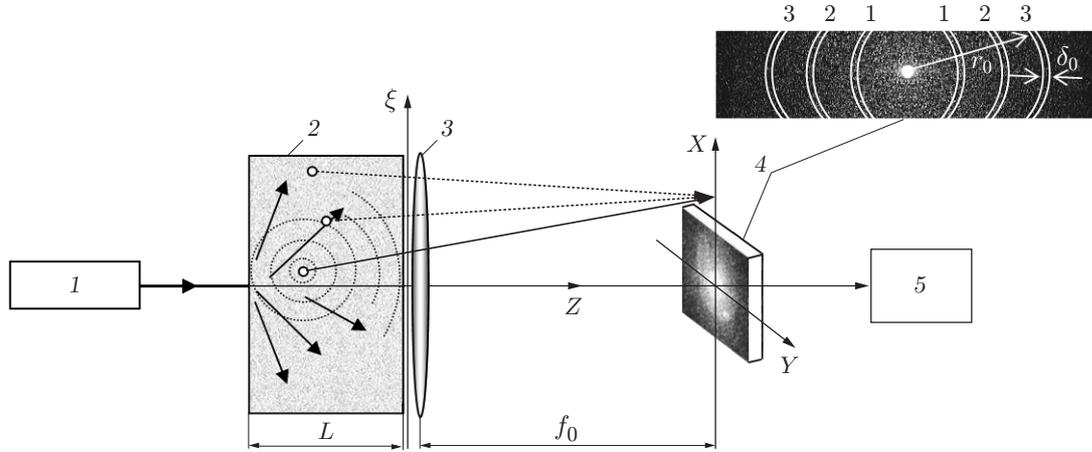


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

во времени световой фон, а в расчёт принимаются только данные о пространственно-временных флуктуациях спекл-картины, обусловленных броуновским движением частиц.

При анализе корреляционных свойств такого сигнала будем полагать для простоты, что все рассеивающие свет частицы имеют сферическую форму и малые по сравнению с длиной волны λ размеры. Концентрацию частиц считаем не слишком высокой, чтобы не принимать во внимание эффекты вторичного рассеяния [5], а толщину содержащей взвесь кюветы L — малой по сравнению с фокусным расстоянием объектива f_0 . Степень корреляции между пространственными распределениями интенсивности спекл-картины $I(0, x, y)$ в начальный момент времени и $I(t, x, y)$ в момент времени t охарактеризуем взаимной корреляционной функцией [2]

$$B(t) = \langle I(0, x, y)I(t, x, y) \rangle,$$

где $\langle \cdot \rangle$ — операция усреднения по площади участка S , выделяемого для обработки спекл-картины, т. е.

$$\langle I(0, x, y)I(t, x, y) \rangle = \frac{1}{S} \int_{(S)} I(0, x, y)I(t, x, y) dx dy.$$

Распределение интенсивности спекл-картины в плоскости (x, y) на основании результатов работы [7] можно представить с точностью до несущественного множителя как

$$I(t, x, y) = E(t, x, y)E^*(t, x, y),$$

где

$$E(t, x, y) = \sum_{p=1}^N A_p \exp \left(ikn \frac{(\zeta_p + \delta\zeta_p(t))\mathbf{r}}{f_0} + \varphi_p \right).$$

Здесь N — число частиц; $\zeta_p = (\xi_p, \eta_p)$ — начальные координаты произвольной частицы в плоскости (ξ, η) , перпендикулярной лазерному пучку; $\delta\zeta_p(t)$ — изменения координат за время t ; A_p и φ_p — амплитуды и фазовые сдвиги волн, рассеянных частицами в направлении к точке наблюдения с координатами $\mathbf{r} = (x, y)$; $k = 2\pi/\lambda$; n — показатель преломления жидкости. Это позволяет записать функцию в виде

$$B(t) = \left\langle \sum_{p=1}^N \sum_{q=1}^N \sum_{r=1}^N \sum_{s=1}^N A_p A_q A_r A_s \exp \left(ik \frac{(\zeta_p - \zeta_q + \zeta_r - \zeta_s + \delta\zeta_r(t) - \delta\zeta_s(t))\mathbf{r}}{f_0} \right) \right\rangle.$$

Вклад в среднее значение данной суммы дают только те её члены, для которых аргумент мнимой экспоненты оказывается близким или равным нулю, что имеет место при $p = q$, $r = s$ или $p = s$, $q = r$. Учитывая обе эти возможности и переходя от суммирования к интегрированию для большого числа рассеивающих частиц, получаем

$$B(t) = \left\langle I_0^2 \left(1 + \left| \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} p_{\delta\xi, \delta\eta}(\delta\xi, \delta\eta) \exp\left(ik \frac{x\delta\xi + y\delta\eta}{f_0}\right) d(\delta\xi)d(\delta\eta) \right|^2 \right) \right\rangle, \quad (1)$$

где $I_0 = \sum_{p=1}^N A_p^2$; $p_{\delta\xi, \delta\eta}(\delta\xi, \delta\eta)$ — плотность вероятности распределения величины смещения частиц, которая далее будет полагаться нормальной, с дисперсией $\sigma^2 = 2Dt$, определяемой известным соотношением Эйнштейна — Смолуховского [2] (D — коэффициент диффузии, равный для сферических частиц $k_B T / 6\pi\eta_v a$, где k_B — постоянная Больцмана; T , η_v — абсолютная температура и коэффициент вязкости жидкости соответственно; a — радиус частиц). Переходя в выражении (1) к полярным координатам $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ и $\varphi = \arctg(y/x)$ и выбирая область пространственного усреднения в виде узкого кольца с радиусом r_0 и шириной δ_0 (см. рис. 1, фрагмент), после преобразований получаем

$$B(t) = C(1 + \exp(-2t/t_{\text{cor}})), \quad (2)$$

где $C = r_0 \delta_0 \int_0^{2\pi} I_0^2 d\varphi$; $t_{\text{cor}} = (Dk^2 n^2 \theta^2)^{-1}$ — время корреляции, $\theta = r/(nf_0)$ — угол рассеяния излучения. Для рассеянного под небольшими углами излучения, собираемого объективом, величину t_{cor} с достаточной точностью можно представить в виде $(4Dk^2 n^2 \sin^2 \theta/2)^{-1}$. В этом случае выражение (2) будет совпадать с известным соотношением для корреляционной функции, получаемой временным усреднением флуктуаций интенсивности [2]. Таким образом, для небольших углов рассеяния пространственное и временное усреднения данных об интенсивности спекловых полей даёт одинаковое выражение для временной зависимости корреляционной функции, что позволяет использовать в обоих случаях одну и ту же методику интерпретации и обработки результатов измерения функции $B(t)$.

Экспериментальные исследования. При экспериментальной проверке такого вывода (см. рис. 1) использовались He—Ne-лазер (1) с длиной волны $\lambda = 0,63$ мкм и широкоугольный объектив (3) с параметрами $f_0 = 50$ мм, относительное отверстие 1 : 2. Толщина кюветы (2), содержащей взвесь частиц, составляла $L = 2$ мм. Изображения спекл-поля, получаемые с помощью высокоскоростной ПЗС-видеокамеры (4), разбивались на систему колец шириной, равной среднему размеру спеклов (см. рис. 1, фрагмент). Для каждой из этих кольцевых областей вычислялись экспериментальные значения корреляционной функции, что позволило зарегистрировать зависимость $B(t)$ для нескольких углов рассеяния одновременно.

На рис. 2 в виде точек показаны некоторые из экспериментальных зависимостей, полученных для монодисперсной взвеси сферических частиц SiO_2 радиусом $a = 95$ нм, взвешенных в воде ($n = 1,3$, $\eta_v = 10^{-3}$ Па · с) при $T = 293$ К для разных углов рассеяния. Для удобства представления полученных данных на рисунке и далее по тексту приводятся нормированные значения корреляционных функций $\tilde{B}(t)$, рассчитываемых по выражению $\tilde{B}(t) = (B(t) - B(\infty))/(B(0) - B(\infty))$. Для сравнения на этом же рисунке представлены результаты расчётов зависимостей $\tilde{B}(t)$, выполненных согласно выражению (2) (сплошные кривые). Видно хорошее соответствие экспериментальных и расчётных данных.

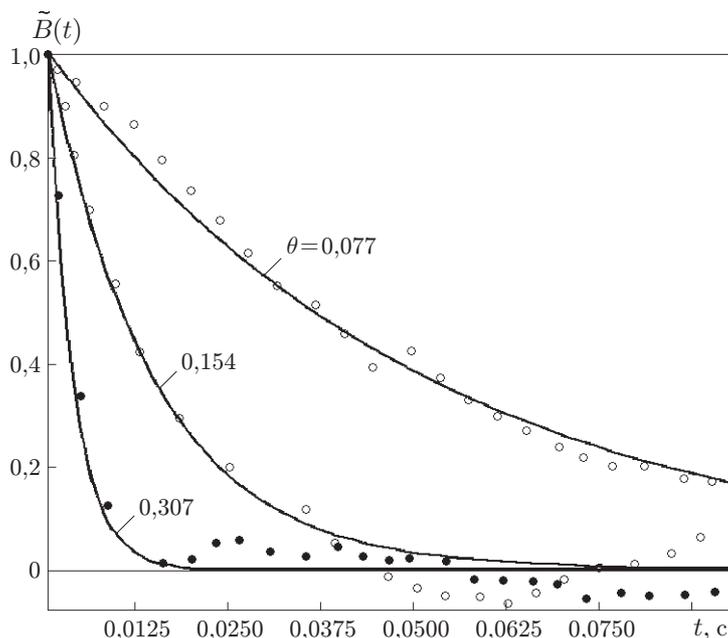


Рис. 2. Временные зависимости корреляционной функции, полученные на основе процедуры пространственного усреднения данных

Измерения усреднённых по пространству корреляционных функций проводились также для взвесей частиц TiO_2 и SiO_2 других размеров. Получаемые при этом данные позволили установить величину среднего диаметра частиц, которая совпадала с результатами измерений этих диаметров при использовании сканирующей электронной микроскопии в диапазоне размеров от 30 до 750 нм с точностью $\sim 10\%$.

Временной промежуток, требуемый для нахождения каждого из экспериментальных значений корреляционной функции, в предложенном способе усреднения данных определяется только скоростью считывания информации с ПЗС и производительностью компьютера. Для используемого в представленной работе оборудования это время составляет 1 мс, что на несколько порядков меньше, чем интервал $\Delta\tau \gg t_{\text{cor}}$, необходимый для нахождения значения корреляционной функции при временном усреднении данных [6, 7]. В результате открывается возможность отслеживать быстрые изменения зависимости $\tilde{B}(t)$ и тем самым регистрировать влияние протекающих во взвеси процессов на движение броуновских частиц (рис. 3, *a, b*). Как видно, полученные корреляционные кривые отражают характер перемещений частиц при воздействии на них монохроматических и широкополосных акустических полей. Такие данные могут быть полезны для оценки достоверности результатов определения размеров частиц в условиях сотрясений или вибраций деталей экспериментальной установки [8], а также проведения исследований виброакустических или иных физических полей, влияющих на движение взвешенных частиц.

Обработка данных о пространственных распределениях спекловых полей позволяет также разделить эффекты, обусловленные поступательным и броуновским движениями рассеивающих частиц в жидкости. Для твердотельных диффузных объектов хорошо известно явление трансляции спеклов, заключающееся в том, что спекл-картина, формируемая движущимся диффузным объектом, остаётся подобной самой себе и перемещается вместе с объектом [9]. Такое явление, как оказалось, частично проявляется и для взвесей частиц. На рис. 4 (кривые 1 и 2) представлены результаты измерения зависимости $\tilde{B}(t)$ для водной взвеси TiO_2 размером 250 нм в случае неподвижной кюветы и при скорости её перемещения $v = 2$ мм/с в направлении оси ξ (см. рис. 1). Видно, что поступательное дви-

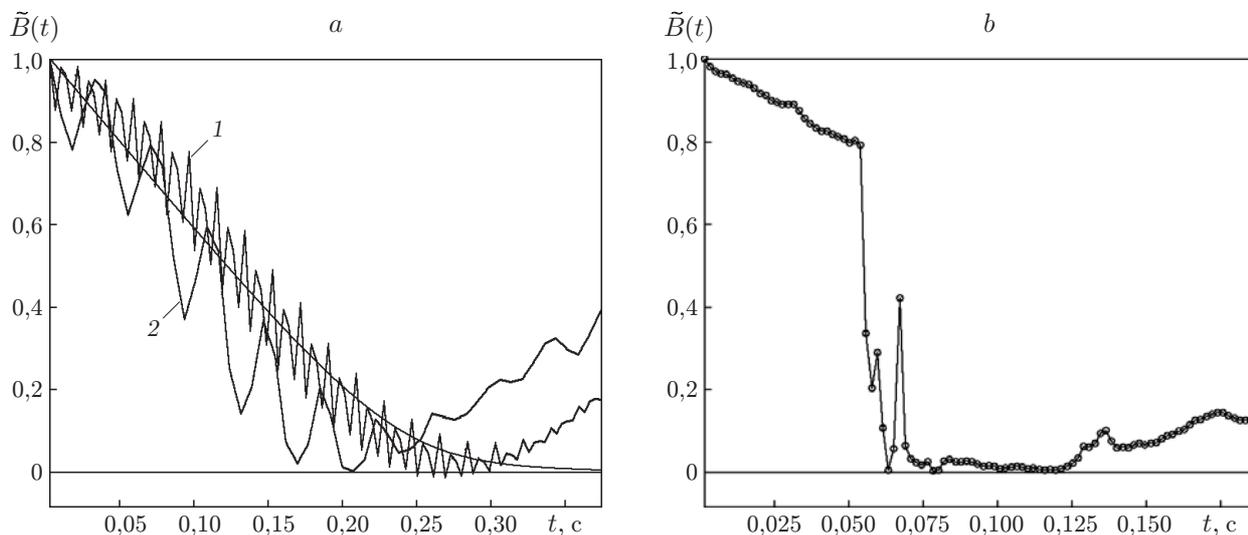


Рис. 3. Зависимости $\tilde{B}(t)$, полученные при виброакустическом воздействии на взвесь мало-размерных частиц: *a* — при монохроматическом воздействии с частотой 100 Гц (кривая 1), с частотой воздействия 28 Гц (кривая 2) на взвесь частиц TiO_2 размером 250 нм в дистилляте; *b* — при кратковременном широкополосном воздействии на взвесь частиц SiO_2 размером 100 нм в дистилляте

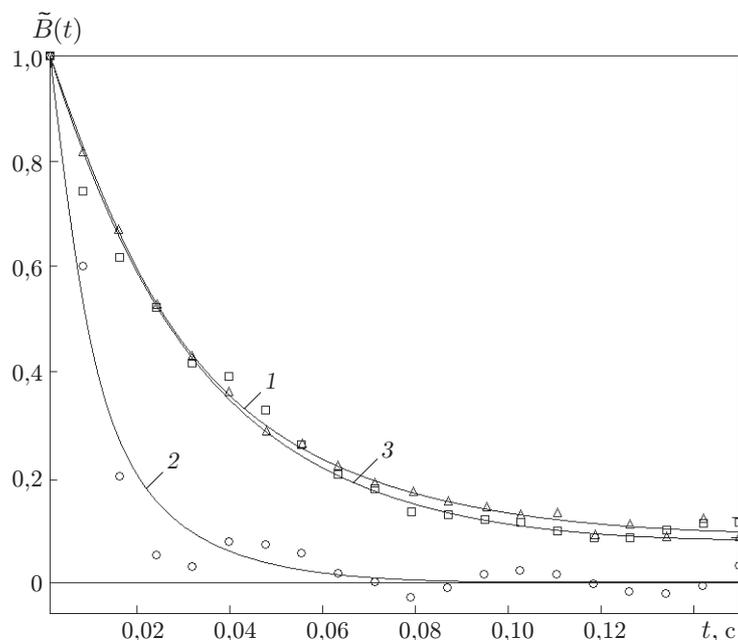


Рис. 4. Экспериментальные зависимости $\tilde{B}(t)$, полученные для водной взвеси частиц TiO_2 размером 250 нм: кривая 1 — в случае неподвижной кюветы, 2 — при перемещении кюветы, 3 — в случае перемещения кюветы с одновременной эмульсией перемещения спекл-картины

жение кюветы приводит к уменьшению значений корреляционной функции по сравнению со случаем неподвижной кюветы. Однако, если эмулировать перемещение электронного изображения спекл-картины в том же направлении и с такой же скоростью, что и при перемещении кюветы, зависимость $\tilde{B}(t)$, измеренная для движущейся кюветы (см. рис. 4, кривая 3), в пределах ошибки измерений совпадает с кривой 1. Это означает полную компенсацию влияния поступательного движения кюветы на корреляционную функцию.

Заключение. Таким образом, пространственное усреднение данных позволяет значительно снизить время измерений корреляционных функций интенсивности света, рассеянного движущимися малоразмерными частицами, проводить измерения для нескольких углов рассеяния одновременно и разделять эффекты преобразования спекл-картин, обусловленные поступательным и броуновским движениями частиц. Предложенная в данной работе реализация метода обеспечивает 10 %-ную точность измерения диаметров частиц в диапазоне от 30 до 750 нм и даёт возможность регистрировать флуктуации корреляционных функций, обусловленные внешними физическими воздействиями на взвесь рассеивающих частиц, с временным разрешением 1 мс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. 224 с.
2. Xu R. L. Particle characterization light scattering methods. N. Y.: Kluwer Academic Publishers, 2002. 397 p.
3. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
4. Pike E. R., Abbiss J. B. Light scattering and photon correlation spectroscopy. N. Y.: Kluwer Academic Publishers, 1997. 325 p.
5. Борен К. Ф., Хафмен Д. Р. Поглощение и рассеяние света малыми частицами: Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 664 с.
6. Кульчин Ю. Н., Витрик О. Б., Ланцов А. Д. Корреляционный метод обработки сигналов одноволоконного многомодового интерферометра с использованием приборов с зарядовой связью // Квантовая электрон. 2006. **36**, № 4. С. 339–342.
7. Гудмен Д. В. Статистическая оптика. М.: Мир, 1988. 526 с.
8. Гречихин В. А., Евтихиева О. А., Есин М. В., Ринкевичюс Б. С. Применение вейвлет-анализа моделей сигналов в лазерной доплеровской анемометрии // Автометрия. 2000. № 5. С. 51–57.
9. Франсон М. Оптика спеклов. М.: Мир, 1980. 171 с.

Поступила в редакцию 23 сентября 2009 г.
