

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64 : 535

ГОЛОГРАФИЧЕСКИЙ КОРРЕЛОМЕТР С ФАЗОВОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЯЗКИХ И СВЕРХВЯЗКИХ
СВЕТОРАССЕИВАЮЩИХ СРЕД

Гурапи М. Л., Магомедов А. А., Сахаров В. К., Давыдова А. Б.,
Бельговский И. М., Ениколопян Н. С.

В работе рассматривается голографический коррелометр для исследования рассеяния светового излучения, вызываемого сверхмедленной подвижностью отдельных рассеивающих центров или коллективными движениями в рассеивающей среде; непосредственно измеряемой величиной является автокорреляционная функция рассеянного поля. Приводятся результаты применения голографического коррелометра для измерения времен корреляции структурных перестроек в густосетчатом полимере в температурном поле.

Возможность применения метода голографической интерферометрии для исследования светорассеивающих сред была впервые продемонстрирована в работах [1, 2]. Было показано, в частности, что голографический метод позволяет исследовать вязкие среды, содержащие во взвешенном состоянии броуновские микрочастицы, и измерять коэффициент диффузии и размеры этих микрочастиц.

Как известно, для исследования рассеянного светового излучения с характерными частотами $1-10^8$ Гц используются методы спектроскопии оптического смешения [3]. В настоящей работе рассматривается голографический коррелометр, который предназначен для исследования сверхмедленных подвижностей отдельных рассеивающих центров или коллективных движений в рассеивающей среде и позволяет непосредственно измерять корреляционные функции рассеянного излучения с временами корреляции до 10^6 с и более. Тем самым описываемый голографический метод является продолжением методов спектроскопии оптического смешения в область исследования объектов и процессов с чрезвычайно медленно меняющимися параметрами.

Общая схема голографического метода. Для получения голографической интерферограммы светорассеивающей среды используется общая двухлучевая голографическая схема. Исследуемый объект помещается в предметном луце перед фотопластинкой и освещается плоской световой волной. Интерферограмма объекта получается методом двойной экспозиции: в промежутке времени между экспозициями на малый угол изменяется направление фронта излучения, освещающего объект, что создает регулярный фазовый сдвиг $\Delta\phi$ на элементах объекта и приводит к появлению интерференционной картины на восстанавливаемом изображении объекта. Если состояние объекта за время между экспозициями не изменяется, то контраст, или видность, интерференционных полос максимальен, в противоположном случае видность интерферограммы уменьшается.

Рассмотрим зависимость видности интерферограммы от параметров исследуемого объекта и условий эксперимента. Запишем электрическое поле, рассеянное под углом θ и регистрируемое на голограмме как

$$E(\theta, t) = \bar{A}(\theta, t) \exp(-i\omega_0 t), \quad (1)$$

где $\bar{A}(\theta, t)$ – случайная амплитуда волны, являющаяся функцией состояния рассеивающих центров объекта; ω_0 – круговая частота зондирующего излучения. Тогда для интенсивности поля восстановленного изображения с точностью до несущественного

постоянного множителя можно записать

$$I(\theta, t, \tau) = |\tilde{A}(\theta, t) + \tilde{A}(\theta, t+\tau) \exp[i\Delta\phi_0]|^2, \quad (2)$$

где τ — время между экспозициями.

Выражение (2) для интенсивности поля восстановленного изображения определяется двумя соответствующими состояниями рассеивающей среды, причем каждое слагаемое под знаком модуля является суммой амплитуд волн от большого числа рассеивающих центров. Так как число рассеивающих центров достаточно велико, то в соответствии с центральной предельной теоремой, рассеянный сигнал представляет собой гауссов случайный процесс, и в результате этого суммирования реально наблюдаемое распределение интенсивности является статистически средним по ансамблю реализаций, поэтому выражение (2) заключается в угловые скобки $\langle \rangle$, обозначающие статистическое усреднение.

Преобразуем далее это выражение, при этом учтем, что исследуемая среда вызывает стационарные флуктуации рассеянного излучения

$$I(\theta, \tau) = \langle |\tilde{A}(\theta, t)|^2 \rangle \{1 + V(\theta, \tau) \cos[\Delta\phi_0 + \varphi(\theta, \tau)]\}, \quad (3)$$

где

$$V(\theta, \tau) = \frac{|\langle \tilde{A}(\theta, t) \tilde{A}^*(\theta, t+\tau) \rangle|}{\langle |\tilde{A}(\theta, t)|^2 \rangle} \quad (4)$$

$$\varphi(\theta, \tau) = \arg \frac{\langle \tilde{A}(\theta, t) \tilde{A}^*(\theta, t+\tau) \rangle}{\langle |\tilde{A}(\theta, t)|^2 \rangle} \quad (5)$$

Как можно видеть из выражения (4), функция $V(\theta, \tau)$ есть видность Майкельсона $\frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}$ интерференционной картины. Она несет информацию об исследуемой

среде. Функция $\varphi(\theta, \tau)$ также определяется статистическими свойствами исследуемого объекта и приводит к деформации интерференционных полос.

Таким образом, видность голограммической интерферограммы является модулем нормированной автокорреляционной функции амплитуды поля рассеянного излучения.

Задача рассеяния светового излучения на частицах малого размера (меньшего длины волны излучения) исследовалась в работе [4]. В этой работе вводится пространственно-временная функция $G(r, \tau)$, определяющая условную вероятность того, что в момент времени τ частица окажется в точке с координатой r , если в момент времени $\tau=0$ частица была в произвольно выбранном начале координат.

С использованием функции $G(r, \tau)$ выражение (4) для видности $V(\theta, \tau)$ голограммической интерферограммы можно записать в виде

$$V(\theta, \tau) = \left| \int_v G(r, \tau) \exp(iKr) dv \right|^2, \quad (6)$$

где K — брэгговский вектор разности между волновыми векторами падающей и рассеянной волн; V — объем рассеивающей среды.

Выражения (4) и (6) являются исходными для интерпретации экспериментальных результатов при исследовании различных объектов. Выбор модели исследуемого процесса (объекта), определяющий вид функции $G(r, \tau)$ или $\langle \tilde{A}(\theta, t) \tilde{A}^*(\theta, t+\tau) \rangle$ и экспериментальное измерение видности $V(\theta, \tau)$ голограммических интерферограмм позволяют применить соотношения (4) и (6) для определения статистических параметров объекта.

Для броуновских частиц, например, пространственно-временная функция $G(r, \tau)$ записывается в виде

$$G(r, \tau) = (4\pi D\tau)^{-n/2} \exp\left(-\frac{r^2}{4D\tau}\right), \quad (7)$$

где D — коэффициент диффузии частиц.

Тогда для видности $V(\theta, \tau)$ интерферограммы получаем

$$V(\theta, \tau) = \exp(-K^2 D\tau), \quad (8)$$

где $K^2 = 4(2\pi n/\lambda_0)^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}$, n — показатель преломления среды.

Следовательно, измеряя видность интерферограмм объекта, содержащего во взвешенном состоянии броуновские частицы, можно определить коэффициент диффузии частиц. По измеренным значениям D , используя формулу Эйнштейна, можно найти вязкость среды, а затем с помощью формулы Стокса определить радиус частиц.

Выражение (4) для контраста голограммической интерферограммы в случае исследования объектов, рассеивающие центры которых хаотически перемещаются, можно

записать в несколько ином, эквивалентном виде. Фиксируемый на голограмме сдвиг $\Delta\phi$ рассеянной на частице волны, обусловленный перемещением частицы на величину r , определяется как

$$\Delta\phi(\theta, \tau) = Kr \quad (9)$$

Тогда для видности $V(\theta, \tau)$ нетрудно получить

$$V(\theta, \tau) = |\langle \exp i\Delta\phi \rangle| = \exp \left\{ -\frac{\langle \Delta^2\phi \rangle}{2} \right\} = \exp \left\{ -\frac{K^2 \langle r^2 \rangle}{G} \right\} \quad (10)$$

В этом случае видность интерферограммы определяется среднеквадратичным смещением частиц, и, таким образом, соотношение (10) позволяет провести оценку смещений за время τ между экспозициями.

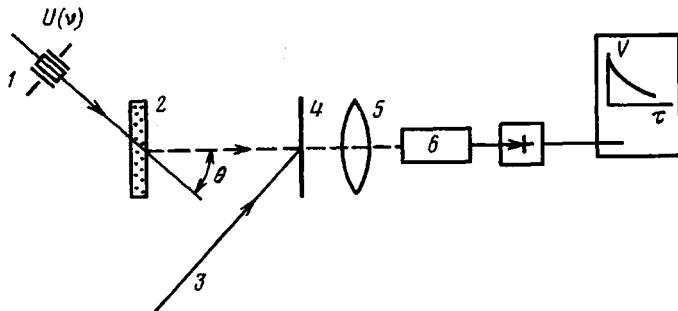


Рис. 1. Оптическая схема голографического коррелометра:

1 — фазовый модулятор, 2 — объект, 3 — опорный луч, 4 — голограмма, 5 — объектив, 6 — фотоэлектронный умножитель

Измерительная схема коррелометра. В использовавшихся ранее методиках [1, 2] определение параметров исследуемых объектов проводилось с помощью измерения по двухэкспозиционным голограммам зависимости видности от угла рассеяния θ или времени τ между экспозициями. Процесс измерения являлся двухступенчатым: получение голограмм и последующая обработка (фотометрирование) интерферограмм в восстанавливаемом изображении.

В описываемом методе измерение функции $V(\theta, \tau)$ производится в реальном времени при фиксированном угле θ . Используется одна голограмма — голограмма исходного состояния; тем самым исключаются основные ошибки измерения, связанные с нестабильностью характеристик фотомультилайт.

Схема метода иллюстрируется рис. 1. Используется обычная в голографии двухлучевая схема; излучение, направляемое на объект, проходит через фазовый модулятор. Последний представляет собой электрооптический кристалл LiNbO_3 , вырезанный и изготовленный таким образом, что при подаче на его поперечные пластины управляемого напряжения U_0 оптический путь для проходящего излучения изменяется на величину $\lambda_0/2$. Начальное состояние объекта регистрируется на голограмме (фотопластинке). После ускоренной обработки фотопластинки на месте полученная голограмма и объект освещаются лазерным излучением. Освещение голограммы опорным лучом дает восстанавливаемое исходное состояние объекта, которое интерфецирует с реальным медленно меняющимся объектом; интерферограмма с помощью объектива проецируется на входное окно фотоэлектронного умножителя. При подаче на фазовый модулятор синусоидального управляемого напряжения $U_0(v)$ ($v=50 \text{ гц}$) интенсивность света в плоскости входного окна начинает осциллировать с частотой 50 гц. Фототок, таким образом, содержит переменную составляющую, амплитуда которой пропорциональна измеряемой функции $V(t)$. После прохождения пикового детектора, сигнал регистрируется на ленте самописца.

Измерение подвижности густосетчатого полимера в стеклообразном состоянии. Для иллюстрации применения голографического коррелометра приведем результаты измерения времен корреляции структурных перестроек в густосетчатом полимере в температурном поле.

Изучаемая полимерная матрица представляла собой диглицидиловый эфир резорцина, отверженный метафенилендиамином [5]. В качестве рассеивающих центров в матрицу вводили частицы мелкодисперсного алюминия, среднечисленный диаметр которых, измеренный по электронно-микроскопическим фотографиям, составлял 1000 Å. Алюминий вводили в полимерную матрицу в количестве 0,1 об.%, и рассеяние на частицах алюминия превышало собственное рассеяние матрицы более чем на порядок.

Образцы были приготовлены в виде пленок толщиной 150 мкм, которые во избежание деформирования в процессе измерений были заштаты между двумя стеклянными поверхностями. Температурный переход из стеклообразного в высокоэластичное

состояние, измеренный по температурной зависимости динамического модуля упругости $E_d(T)$, находился в интервале 110–115° (рис. 2). Измерения проводили в рассеянном под углом $\theta=175^\circ$ излучении. Предполагалось, что перемещение рассеивающих центров (частиц алюминия) отражает движение структурных единиц в матрице.

Измеряли серию корреляционных функций $V_i(t)$. Измерение первой кривой $V_1(t)$ начиналось через время t_1 после помещения образцов в термостат (t_1 – время установления температуры внутри объекта); в момент времени t_2 начиналось измерение следующей функции $V_2(t)$ и т. д. Время измерения каждой последующей кривой уве-

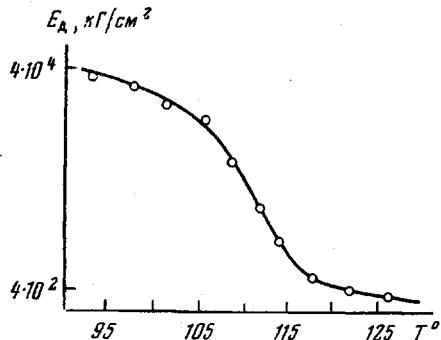


Рис. 2

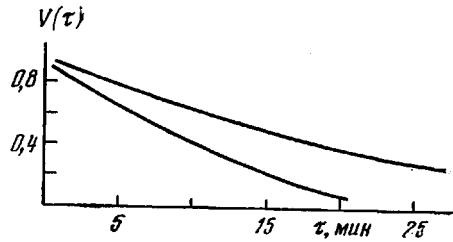


Рис. 3

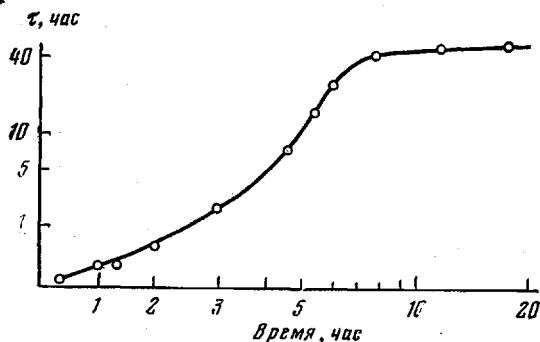


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость динамического модуля упругости от температуры

Рис. 3. Автокорреляционные функции от полимера в разных стадиях релаксационного процесса

Рис. 4. Релаксационная кривая полимера

личивали, так как скорость перестройки полимера уменьшалась со временем. На рис. 3 приведены корреляционные функции для образца, термостатируемого при $T=105^\circ$, причем нижняя кривая отражает падение видности интерферограммы с 15-й мин после помещения объекта в термостат, а верхняя – с 47-й мин.

По полученным кривым $V_i(t)$ определяли времена, за которые видность интерферограмм падала до уровня e^{-1} от максимального значения. За это время величина среднеквадратичного смещения рассеивающих центров, согласно выражению (10), составляла

$$\langle r_i^2(t_i) \rangle = \frac{6}{K^2} \approx (\lambda_0/7)^2 \quad (11)$$

Результат длительного измерения τ_i рассеивающих центров в изотермических условиях приведен на рис. 4. Увеличение τ_i во времени может быть объяснено релаксационным процессом в матрице, выведенной из квазиравновесного состояния нагреванием до температуры эксперимента. Запишем изменение среднеквадратичного смещения элементов матрицы в данном релаксационном процессе в форме

$$\langle r^2 \rangle = r_0^2 (1 - e^{-t/\tau_p}), \quad (12)$$

где r_0^2 – некоторая постоянная, τ_p – характерное время релаксационного процесса.

Дифференцируя по времени выражение (12), получаем скорость квадрата смещений элементов полимера; ей можно поставить в соответствие величину $\langle r_i^2(t_i) \rangle / \tau_i$.

$$\frac{\langle r_i^2(t_i) \rangle}{\tau_i} = \frac{r_0^2}{\tau_p} e^{-t/\tau_p} \quad (13)$$

Следовательно, построив зависимость $1/\tau_i = f(t)$ и убедившись, что она имеет

экспоненциальный вид (13), можно определить время релаксации τ_p . Для описываемого эксперимента в интервале от 0,5 до 10 час время релаксации $\tau_p = (33 \pm 7)$ мин.

Постоянная r_0^2 , характеризующая масштаб сдвигов малых областей полимера в период перестройки, также находится с помощью соотношения (13); полученное значение $r_0^2 \approx 8(\lambda_0/7)^2$.

Механизм релаксационного процесса, записанный в виде выражения (12), перестает действовать для времени > 10 час, однако видность интерферограмм, как видно на рис. 4, продолжала очень медленно падать со временем t . Это было, по-видимому, обусловлено чисто броуновской диффузией частиц наполнителя в матрице. С помощью соотношения (8) нетрудно определить коэффициент диффузии частиц алюминия $D = (3 \pm 0,6) \cdot 10^{-16}$ см²/с и вязкость η матрицы (при температуре измерения $\eta = (1,5 \pm 0,3) \cdot 10^7$ пуз).

Измеренная для аналогичной системы методом свободнозатухающих механических колебаний вязкость полимера составила $\eta = (2 \pm 0,5) \cdot 10^7$ пуз. Как видно, в пределах погрешностей эксперимента значения вязкости, измеренные этими двумя методами, совпадают.

Таким образом, суммируя результаты работы, следует отметить, что впервые создан и описан голографический коррелометр с фазовой модуляцией, позволяющий исследовать подвижность рассеивающих центров в вязких и сверхвязких (до $\approx 10^7 - 10^8$ пуз) средах.

Прибор использован для исследования релаксационных процессов на масштабе порядка $\lambda_0 = 0,63$ мкм в густосшитой полимерной матрице в стеклообразном состоянии при подходе к α -переходу.

Измерен коэффициент диффузии мелкодисперсного металла в полимерной матрице; рассчитанное значение вязкости матрицы хорошо совпадает с данными других методик.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
4 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Л. Гурари, А. А. Магомедов, В. А. Никашин, Г. И. Рукман, В. К. Сахаров, Б. М. Степанов, Докл. АН СССР, 201, 50, 1974.
2. М. Л. Гурари, Г. И. Рукман, В. К. Сахаров, Оптика и спектроскопия, 34, 426, 1972.
3. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов, под ред. Г. Камминса и Э. Пайка, «Мир», 1978.
4. B. Pescora, J. Chem. Phys., 40, 1604, 1964.
5. М. М. Богданова, Г. С. Домашнева, В. К. Иржак, Е. М. Сапожников, Б. А. Розенберг, Высокомолек. соед., A18, 1110, 1976.

A HOLOGRAPHIC CORRELOMETER WITH PHASE MODULATION FOR THE STUDY OF VISCOUS AND SUPERVISCOUS LIGHT-SCATTERING MEDIA

Gurari M. L., Magomedov A. A., Sakharov V. K., Davydova A. B.,
Bel'govskii I. M., Yenikolopyan N. S.

Summary

This work deals with a holographic correlometer for the study of scattering of light stipulated by the overflow mobility of individual scattering centers or of a collective motion in scattering medium; the autocorrelation function of a scattered field is the magnitude that is measured immediately. The results of application of this holographic technique for measuring the correlation time of structural transitions in highly crosslinked polymer under the action of temperature are given.

УДК 541.64 : 543.2

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП ПРИ НИЗКОМ ИХ СОДЕРЖАНИИ В ПОЛИМЕРАХ

Лущик В. Б., Краковик М. Г., Скороходов С. С.

Разработан способ количественного определения карбоксильных групп при низком их содержании в полимерах (0,1—0,002 мол. %), основанный на исчерпывающей этирификации 9-антрилдиазометаном с последующим определением 9-антрилметилкарбоксилатных групп в полимере спектрофотометрическим методом.