

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ МАГНИТНОЙ ЖИДКОСТИ ПОСРЕДСТВОМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ЭКСТИНКЦИИ СВЕТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЛАЗЕРНОГО ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКОГО МЕТОДА

© 2020 г. Ю. Г. Соколовская^{a, *}, Н. Б. Подымова^a, А. А. Карабутов^{b, c, d}

^aМГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет, ГСП-1,
Ленинские горы 1, стр. 2, Москва, 119991 Россия

^bМГУ имени М.В. Ломоносова, Международный учебно-научный лазерный центр,
ГСП-1, Ленинские горы 1, стр. 62, Москва, 119991 Россия

^cНациональный исследовательский технологический университет “МИСиС”,
Ленинский пр-т 4, Москва, 119991 Россия

^dИПЛИТ РАН – филиал ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
ул. Бутлерова 17А, Москва, 117342 Россия

*e-mail: yu.sokolovskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 19.10.2019 г.

После доработки 12.12.2019 г.

Принята к публикации 24.12.2019 г.

Экспериментально реализован метод исследования структурной неоднородности и оптических свойств коллоидных сред. Представленный метод основан на зависимости временного профиля возбуждаемого в исследуемой среде оптико-акустического сигнала от коэффициента поглощения и рассеяния света в данной среде. В качестве исследуемых коллоидных растворов были взяты магнитные жидкости на основе воды и керосина с объемной концентрацией магнетита от 0.35 до 3.5%. Показано, что в магнитных жидкостях наблюдается увеличение коэффициента экстинкции света с глубиной, причем его относительное изменение зависит от концентрации частиц магнетита, от свойств несущей жидкости и от типа акустической границы. Наличие связи между концентрацией частиц и оптическими свойствами магнитной жидкости дает возможность использовать данный метод для определения объемного содержания магнетита в жидкости.

Ключевые слова: оптико-акустический эффект, лазерная оптико-акустическая диагностика, коэффициент экстинкции света, магнитные жидкости, коллоидные растворы, концентрация

DOI: 10.31857/S0320791920030065

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные жидкости благодаря своей особенной структуре и физическим свойствам находят широкое применение в науке и технике [1–3]. Они представляют собой сложную коллоидную систему, состоящую из частиц магнетита, несущей жидкости и стабилизатора [1, 2]. Исследование структуры и свойств магнитных жидкостей имеет фундаментальное научное и прикладное значение. Такие жидкости используются при создании герметизаторов, гидростатических сепараторов, демпферов, центростремительных датчиков и датчиков углов наклона, акселерометров [1, 4–7]. Отдельную группу составляют устройства, основанные на действии магнитооптических эффектов [1, 8, 9]. При наложении магнитного поля

структура магнитной жидкости меняется, образуя агрегаты частиц, что приводит к изменению ее оптических свойств – коэффициентов поглощения и преломления, возникновению оптической анизотропии [1]. Так, в работе оптических модуляторов и оптических затворов на основе магнитных жидкостей используется принцип регулирования интенсивности пропущенного света с помощью внешнего магнитного поля [8, 9]. Магнитные жидкости также могут использоваться и для создания оптических фильтров с управляемым коэффициентом пропускания света [9]. В настоящее время ведутся разработки и по применению магнитных жидкостей в медицине, например, для доставки лекарств и в качестве контрастного средства при диагностических исследованиях [1].

Интересна также возможность применения магнитных жидкостей в ультразвуковом неразрушающем контроле материалов. В традиционной ультразвуковой диагностике с использованием пьезоэлектрических источников ультразвука магнитные жидкости могут применяться в качестве иммерсионной жидкости [1]. Преимущество такого метода заключается в том, что в случае использования преобразователя с встроенным в корпус постоянным магнитом при перемещении самого преобразователя вдоль исследуемого объекта вместе с магнитом будет перемещаться и жидкость, сохраняя стабильность акустического контакта. При использовании же термооптического механизма возбуждения ультразвука магнитная жидкость может являться одновременно и оптико-акустическим (ОА) источником, и иммерсионной жидкостью. Такие ОА-преобразователи с магнитным удержанием жидкости могут применяться для контроля изделий со сложным рельефом поверхности. Зависимость параметров возбуждаемого ОА-сигнала от оптических свойств источника дает возможность управлять амплитудой и спектральными характеристиками получаемого ультразвукового сигнала путем изменения концентрации магнитной жидкости, и, соответственно, коэффициента поглощения и рассеяния света [10].

При применении магнитных жидкостей как в оптических устройствах (модуляторы, затворы, фильтры), так и в ОА-дефектоскопии может быть актуальна проблема исследования оптических свойств этих жидкостей и их структурных особенностей, в частности, неоднородностей пространственного распределения частиц и наличия граничных эффектов. Кроме того, следует отметить, что проблема исследования состава, пространственной неоднородности структуры и оптических свойств актуальна и для многих других коллоидных сред, в том числе биологических.

Анализ состава коллоидных сред можно проводить, например, на основе измерения их акустических параметров, связанных с концентрацией различных веществ в исследуемой среде. Так, в работах [11–15] путем измерения коэффициента затухания и скорости ультразвуковых волн исследовались: суспензии нефтепродуктов, представляющие собой смеси асфальтенов в толуоле; состав сыворотки крови человека; коллоидные суспензии нанотрубок в этиленгликоле; жидкокристаллические эмульсии; взвеси крахмала. В [16] для исследования микроструктурированных дисперсных систем был предложен иной способ, основанный на использовании акустоэлектронной методики, позволяющий проводить оценку концентрации исследованных суспензий по зависимостям амплитудных и фазовых откликов акустоэлектронных сенсоров от проводимости и вязкости среды. Представленные в рассмот-

ренных работах методы могут быть использованы и для исследования магнитных жидкостей. Однако описанные методики позволяют провести оценки только среднего по объему содержания исследуемых компонент среды, без учета возможностей пространственного распределения частиц, которое, вообще говоря, может быть неоднородным в случае коллоидных сред.

В настоящей работе для исследования оптических свойств коллоидных сред и их структуры предлагается использовать оптико-акустический метод. ОА-методы диагностики основаны на термооптическом возбуждении акустических волн в исследуемой среде при поглощении в ней лазерного излучения [10]. Такие методы могут использоваться как для исследования акустических, так и оптических свойств различных сред. Если в рассматриваемой среде происходит поглощение лазерного импульса, длительность которого много меньше времени пробега акустической волны по области тепловыделения, то профиль давления возбуждаемого ОА сигнала будет повторять пространственное распределение источников тепла в этой среде [17, 18]. В приближении плоской световой волны для однородно-поглощающей и рассеивающей свет среды распределение тепловых источников в ней соответствует пространственному распределению интенсивности света, которое определяется коэффициентами поглощения и рассеяния света, а также соотношением показателей преломления исследуемой и прозрачной среды, из которой приходит лазерное излучение. Таким образом, временной профиль возбуждаемого ОА-импульса определяется коэффициентами поглощения и рассеяния света, тогда как его амплитуда пропорциональна только коэффициенту поглощения и интенсивности падающего света. Преимущество данного метода состоит в том, что информация об оптических характеристиках исследуемой среды доставляется акустическими волнами, относительно слабо затухающими в поглощающих и рассеивающих средах (например, в биологических тканях или в некоторых концентрированных коллоидных растворах) по сравнению с волнами оптического диапазона.

Основная часть работ, посвященных ОА-исследованию связи концентрации компонентов исследуемой среды и ее оптических свойств, проводилась для однородно-поглощающих и рассеивающих сред: так, например, в работе [18] ОА-метод применялся для измерения коэффициента экстинкции света во взвеси частиц оксида титана в воде в зависимости от объемной концентрации частиц. Аналогичные исследования проводились в [20–22] для растворов ферроина и хромата калия различной концентрации, а также для модельных образцов, изготовленных из суспензий пластиголя на основе поливинилхлорида с добавкой красителей. Кроме того, подобный метод

можно применять и для оценки толщины исследуемых образцов – например, в работе [23] было предложено использовать измеренное значение коэффициента поглощения света в слое углеродных нанотрубок для оценки толщины этого слоя. Так как коллоидные среды могут быть неоднородными по своей структуре и оптическим свойствам, то с практической точки зрения актуальной является задача восстановления распределения оптико-акустических источников и пространственной зависимости коэффициента экстинкции света в таких средах.

Целью настоящей работы является демонстрация возможности применения ОА-метода для исследования пространственной неоднородности распределения коэффициента экстинкции света в коллоидных средах на примере магнитных жидкостей. Для анализа влияния несущей среды на оптические свойства магнитной жидкости были рассмотрены жидкости двух типов: на основе воды и на основе керосина. В данной работе впервые проведено исследование распределения коэффициента экстинкции света по глубине в магнитных жидкостях в зависимости от их концентрации и типа акустической границы. Основная идея работы заключается в том, что использование ОА-метода позволяет проводить диагностики оптических свойств магнитной жидкости с высоким пространственным разрешением, что дает возможность обнаружения неоднородности распределения частиц в приповерхностном слое жидкости толщиной в десятки-сотни микрон.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ЭКСТИНЦИИ

При поглощении в среде короткого лазерного импульса ($\mu_{\text{eff}}c_0\tau_L \ll 1$, где μ_{eff} – коэффициент экстинкции света в исследуемой среде, определяемый коэффициентами поглощения и рассеяния, c_0 – скорость звука в этой среде, τ_L – длительность лазерного импульса) передний фронт давления ОА-сигнала $p(\tau < 0)$ повторяет пространственное распределение интенсивности света в этой среде, и его временной профиль определяется коэффициентом экстинкции света μ_{eff} [10, 18]. Здесь $\tau = t - z/c_0$ – время в системе координат, бегущей со скоростью распространения акустической волны в исследуемой среде. При использовании схемы с прямой регистрацией ОА-сигналов в исследуемой среде время $\tau = 0$ соответствует моменту прихода на приемник сигнала, возбуждаемого на поверхности исследуемой среды $z = 0$ [18]. Временной и пространственный масштабы связаны как $z = -c_0\tau$ (ось z направлена вглубь исследуемой среды). Подробное описание теории ОА-эффекта для поглощающих и рассеивающих сред изложено в работе [18]. Для сред с простран-

ственно-однородным поглощением и рассеянием зависимость переднего фронта ОА-сигнала от времени имеет экспоненциальную форму: $p(\tau < 0) \sim \exp(\mu_{\text{eff}}c_0\tau)$. Таким образом, аппроксимируя экспоненциальной функцией фронт зарегистрированного сигнала, можно определить коэффициент экстинкции света μ_{eff} в исследуемой среде. Если же в среде присутствует пространственная неоднородность коэффициента экстинкции, он будет зависеть от координаты внутри исследуемой среды. Если характерный радиус лазерного пучка a много больше глубины проникновения света в среду $z_L \approx \mu_{\text{eff}}^{-1}$, то можно считать лазерный пучок коллимированным, что позволяет ограничиться одномерной задачей термооптического возбуждения звука [10, 18]. Тогда можно рассматривать распределение экстинкции только по глубине z исследуемой среды и формула для переднего фронта ОА-сигнала выглядит следующим образом:

$$p(\tau) \sim \mu_{\text{eff}}(-c_0\tau) \exp\left(-\int_0^{-c_0\tau} \mu_{\text{eff}}(\xi) d\xi\right). \quad (1)$$

Отсюда можно определить пространственное распределение коэффициента экстинкции света $\mu_{\text{eff}}(z)$ в исследуемой среде:

$$\frac{\partial \ln p(\tau)}{c_0 \partial \tau} = \mu_{\text{eff}}(-c_0\tau) = \mu_{\text{eff}}(z). \quad (2)$$

Для исследования оптических свойств магнитных жидкостей использовалась экспериментальная установка с прямой схемой регистрации ОА-сигнала, показанная на рис. 1. Для возбуждения ОА-сигналов использовалось излучение импульсного Nd:YAG лазера с модуляцией добротности. Длина волны излучения 1064 нм, характеристическая длительность импульса 10 нс, энергия в импульсе 10–12 мДж, частота повторения импульсов 10 Гц. Величина энергии лазерного импульса могла варьироваться с помощью нейтральных светофильтров. Поворотной призмой излучение направлялось на кювету с исследуемой средой, диаметр кюветы 2 см, высота слоя жидкости 6 мм. Для создания гладкого распределения интенсивности света в падающем пучке использовался стеклянный светорассеиватель. Кювета с магнитной жидкостью могла закрываться сверху кварцевой пластиной для получения акустически жесткой границы жидкость-кварц (акустический импеданс кварца много больше импеданса магнитной жидкости: $\rho_q c_q \gg \rho_{\text{mag}} c_{\text{mag}}$, $\rho_q, \rho_{\text{mag}}$ и c_q, c_{mag} – плотности и скорости звука для кварца и магнитной жидкости соответственно). При отсутствии пластины реализуется акустически свободная граница между воздухом и магнитной жидкостью ($\rho_{\text{air}} c_{\text{air}} \ll \rho_{\text{mag}} c_{\text{mag}}$). Оптическое излучение, пройдя кварцевую пластину/воздух, попадает в исследуе-

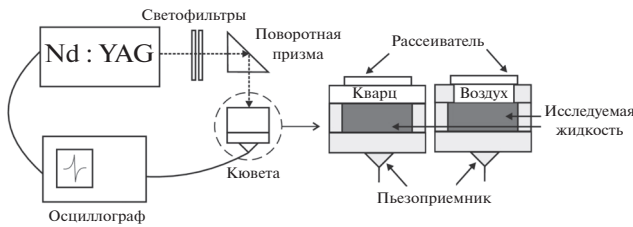


Рис. 1. Экспериментальная установка. Слева представлена полная блок-схема установки, справа – изображение кюветы с исследуемой жидкостью.

мую жидкость и возбуждает в ней ОА-сигнал, который регистрируется широкополосным пьезоприемником, встроенным в дно ячейки и находящимся в акустическом контакте с кюветой. Приемник изготовлен на основе ПВДФ пленки толщиной 30 мкм и имеет рабочую полосу частот 0.1–30 МГц. Электрические сигналы с пьезоприемника передавались на цифровой двухканальный запоминающий осциллограф Tektronix с аналоговой полосой частот 200 МГц и максимальной чувствительностью 2 мВ/дел, а затем обрабатывались на персональном компьютере. Максимальный коэффициент экстинкции света, который возможно измерить по данной методике, определяется длительностью лазерного импульса τ_L . На основе теории термооптического возбуждения звука в слаботеплопроводящих и нетеплопроводящих жидкостях, детально описанной в [10], форму возбуждаемого в жидкости ОА-импульса при произвольной длительности лазерного импульса при акустически жесткой границе можно описать интегралом, который аналитически выражается через функцию ошибок (где E_0 – плотность энергии лазерного излучения, α – коэффициент поглощения света жидкостью):

$$p_r(\tau) = \frac{\alpha c_0^2 \beta E_0}{2c_p} \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\mu_{\text{eff}}^2 c_0^2 \tau_L^2}{4}\right) \times \left\{ e^{\mu_{\text{eff}} c_0 \tau} \left[1 - \Phi\left(\frac{\tau}{\tau_L} + \frac{\mu_{\text{eff}} c_0 \tau_L}{2}\right) \right] + e^{-\mu_{\text{eff}} c_0 \tau} \left[1 + \Phi\left(\frac{\tau}{\tau_L} - \frac{\mu_{\text{eff}} c_0 \tau_L}{2}\right) \right] \right\}, \quad (3)$$

а форма импульса при свободной границе связана с ним соотношением:

$$p_f(\tau) = \frac{1}{\mu_{\text{eff}} c_0} \frac{d}{d\tau} p_r(\tau). \quad (4)$$

При построении данной теории в [10] было введено допущение, что на частотах $\omega > \mu_{\text{eff}}^2 \chi$, χa^2 (где χ – температуропроводность жидкости, μ_{eff}^{-1} , a – размеры области тепловыделения) теплопроводность в жидкости не существенна, что выполняется для большинства жидкостей (за исключение

ртути и расплавленных металлов) во всем ультразвуковом диапазоне частот. Анализ изменения формы фронта ОА-сигнала (3), (4) при постоянной плотности поглощенной энергии при увеличении $\mu_{\text{eff}} c_0 \tau_L$ показывает, что для измерения коэффициента экстинкции по вышеприведенным формулам необходимо, чтобы выполнялось условие $\mu_{\text{eff}} < 0.5/c_0 \tau_L$. Для малых значений μ_{eff} ограничения возникают из-за сильного падения амплитуды регистрируемого сигнала, близкой к уровню шумов, а также из-за дифракции низкочастотных компонент спектра акустического сигнала. Для жидкостей с $c_0 \approx 1400$ м/с в условиях данных экспериментов диапазон измеряемых значений коэффициента экстинкции составляет от 5 до 350 см^{-1} .

Распределение коэффициента экстинкции по глубине исследуемой среды $\mu_{\text{eff}}(z)$ определялось по временному профилю зарегистрированного ОА-сигнала с использованием формулы (2). Расчет производных осуществлялся с помощью стандартных программных средств.

ИССЛЕДУЕМЫЕ СРЕДЫ

Магнитные жидкости состоят из диспергированных в несущей среде однодоменных магнитных частиц нанометрового размера (5–20 нм), покрытых поверхностно-активным органическим веществом (ПАВ), необходимым для стабилизации дисперсной системы [1, 2, 7]. Как правило, для их получения используется технология химического осаждения щелочью наночастиц магнетита, образующихся из смеси компонент FeO и Fe₂O₃, имеющих одинаковую молярную концентрацию (см., например, [24]). После добавления в смесь компонент щелочи, промывания водой и осаждения образовавшихся однодоменных наночастиц в осадок добавляют растворитель и стабилизатор в необходимом количестве и диспергируют частицы в несущей жидкости. В качестве стабилизатора чаще всего используется олеиновая кислота. Между магнитными коллоидными частицами действуют три типа сил – магнитные силы диполь-дипольного притяжения, вандерваальсовские силы притяжения и стерические силы отталкивания [1]. Последние обусловлены взаимодействием молекул ПАВ-стабилизатора, покрывающих поверхность частиц и препятствующих их агрегации.

В настоящей работе были исследованы окисные магнитные жидкости с различной концентрацией частиц магнетита Fe₃O₄, изготовленные на основе двух различных несущих жидкостей – воды и керосина. Для измерения коэффициента экстинкции света по предложенной методике, как было сказано выше, необходимо $\mu_{\text{eff}} c_0 \tau_L < 0.5$, поэтому для заведомого выполнения этого условия в качестве начальной исследуемой концен-

Таблица 1. Состав исследуемых магнитных жидкостей

Тип жидкости	Несущая жидкость, %	Fe ₃ O ₄ , %	Стабилизатор, %
На основе воды, стабилизированная	61	27	12
На основе керосина, стабилизированная	80	18	2
На основе воды, разбавленная	95	3.5	1.5
На основе керосина, разбавленная	96	3.5	0.5

трации были взяты не исходные стабилизированные жидкости, а разбавленные до объемной концентрации магнетита 3.5%. Процентный состав компонентов в исходных стабилизированных и разбавленных жидкостях приведен в табл. 1. Для исследования зависимости μ_{eff} от концентрации частиц магнетита эти разбавленные магнитные жидкости дополнительно разводили несущей жидкостью в необходимых пропорциях. В полученных растворах объемная концентрация магнетита варьировалась от 0.35 до 3.5% с шагом 0.35%. Вообще говоря, через некоторое время (от нескольких часов до нескольких суток) после разбавления магнитной жидкости начинается процесс агрегации частиц магнетита. В данном эксперименте измерения начинались сразу же после разбавления, время проведения эксперимента с каждым образцом составляло около минуты, что означает отсутствие влияния агрегации частиц на оптические свойства жидкости.

При взаимодействии лазерного излучения на используемой длине волны 1064 нм с магнитной жидкостью в ней одновременно происходит поглощение и рассеяние света частицами магнетита. Рассеянный свет также дополнительно поглощается на этих частицах. Кроме того, в несущей жидкости также присутствует некоторое поглощение света. Таким образом, форма ОА-сигнала зависит от суммарного поглощения падающего и рассеянного излучения и определяется коэффициентом экстинкции света в исследуемой жидкости.

Температурное поле в исследуемой среде характеризуется временем релаксации температуры светопоглощающих частиц τ_p и временем выравнивания температуры в окружающей частицу среде τ_0 , где $\tau_p = R_p^2/4\chi_p$, $\tau_0 = d^2/4\chi$ (R_p – радиус частицы магнетита, d – расстояние между частицами, χ_p и χ – коэффициенты температуропроводности для частиц и несущей жидкости соответственно) (см., например, [25]). При наличии в среде светопоглощающих частиц их влияние на форму ОА-сигнала зависит от соотношения этих характерных временных масштабов и длительности лазерного импульса τ_L . Кроме того, необходимо учесть время релаксации напряжений в среде $\tau_a = d/2c_0$. При выполнении условия

$$\tau_L \leq (\tau_p, \tau_a) \ll \tau_0$$

на профиле возбуждаемого в среде ОА-сигнала можно различить сигналы от отдельных светопоглощающих неоднородностей. Для исследуемых в данной работе магнитных жидкостей $\tau_0 > \tau_L$, но $(\tau_p, \tau_a) \ll \tau_L$. Тогда за время действия лазерного импульса нагрев частиц можно считать однородным, а напряжения, порождаемые в среде вокруг частиц, “перекрываются” между собой, поэтому возбуждаемые ими акустические импульсы не могут быть зарегистрированы по отдельности. Таким образом, в данном случае отдельные поглощающие неоднородности будут неразличимы, а пространственное изменение коэффициента экстинкции (и неоднородность распределения частиц) в приповерхностном слое жидкости проявляется только в виде отклонения формы переднего фронта ОА-сигнала от экспоненциальной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2а показаны примеры временных профилей передних фронтов ОА-сигналов (нормированных по амплитуде) для жидкостей с максимальной и минимальной объемными концентрациями магнетита ($n = 3.5$ и $n = 0.35\%$) при акустически жесткой границе, а на рис. 2б и 2в – координатные зависимости логарифмов этих фронтов (в диапазоне от нуля до максимальной глубины зондирования). Переход от временного представления к координатному осуществляется через соотношение $z = -c_0\tau$ (где z соответствует глубине зондирования исследуемой среды). Линейная аппроксимация, приведенная на рис. 2б и 2в, соответствует зависимости $\ln p(z)$, которая наблюдалась бы в случае среды с пространственно-однородными поглощением и рассеянием ($\mu_{\text{eff}}(z) = \text{const}$). В случае магнитной жидкости наблюдаемая зависимость $\ln p(z)$ не является линейной, причем для $n = 0.35\%$ отклонение от линейности с увеличением глубины гораздо сильнее, чем для $n = 3.5\%$. Таким образом, в исследуемой жидкости присутствует неоднородность пространственного распределения коэффициента экстинкции света, зависящая от ее концентрации.

Максимальная глубина зондирования при исследовании магнитной жидкости зависит от величины коэффициента экстинкции света и динамического диапазона акустической системы

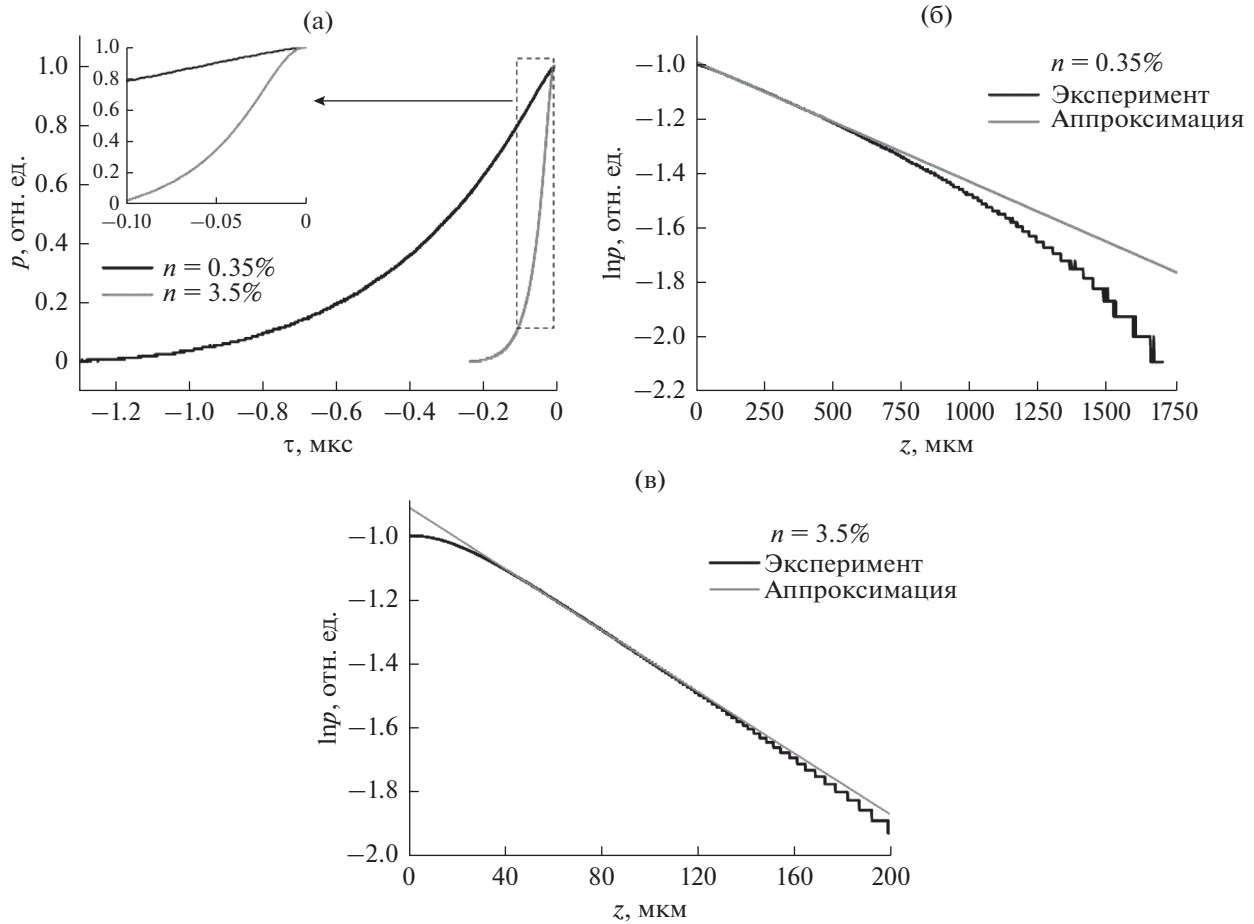


Рис. 2. Передние фронты ОА-сигналов при акустически жесткой границе для (а) – $n = 0.35\%$ и $n = 3.5\%$ и их логарифмы для (б) – $n = 0.35\%$ и (в) – $n = 3.5\%$ (линейная аппроксимация соответствует логарифму фронта для однородно-поглощающей и рассеивающей среды).

регистрации. Восстановление пространственного распределения μ_{eff} возможно до глубины проникновения света z , определяемой формулой:

$$\int_0^z \mu_{\text{eff}}(\xi) d\xi \approx \ln D, \quad (5)$$

где D – динамический диапазон системы регистрации акустических сигналов. Для применяемой в данной работе системы динамический диапазон позволяет измерять экстинкцию света в приповерхностном слое жидкости до глубины $z_{\text{max}} \approx 3\mu_{\text{eff}}^{-1}$. На рис. 2б и 2в это соответствует $z_{\text{max}} \approx 1700$ мкм для $n = 0.35\%$ и $z_{\text{max}} \approx 200$ мкм для $n = 3.5\%$. Минимальная глубина для восстановления распределения μ_{eff} будет также зависеть от его величины, и, соответственно, концентрации исследуемой жидкости. Это связано с тем, что величина $\mu_{\text{eff}}c_0\tau_L$ оказывает влияние на форму возбуждаемого в среде ОА-сигнала, и ее увеличение выражается в появлении сглаженности вершины сигнала [10].

Для малых глубин зондирования возникает изменение формы фронта, не связанное с реальной неоднородностью коэффициента экстинкции (см. рис. 2а и 2в). Таким образом, проводить процедуру восстановления распределения коэффициента μ_{eff} по формуле (2) следует только на том участке фронта, где нет влияния этой сглаженности. На рис. 2б и 2в это соответствует $z_{\text{min}} \approx 20$ мкм для $n = 0.35\%$ и $z_{\text{min}} \approx 40$ мкм для $n = 3.5\%$.

Восстановленные пространственные распределения коэффициента экстинкции света по глубине зондирования $\mu_{\text{eff}}(z)$ (и их аппроксимации гладкими функциями) для шести выбранных объемных концентраций (0.35, 0.7, 1.05, 1.4, 2.45, 3.5%) магнитных жидкостей в случае акустически жесткой границы представлены на рис. 3. Погрешности измерения μ_{eff} определяются точностью метода расчета производной, а также точностью измерения скорости звука, и составляют около 5%. На рис. 4 приведено сравнение пространственных распределений $\mu_{\text{eff}}(z)$ для $n = 0.35$ и $n = 1.4\%$ для обоих типов жидкостей в случаях аку-

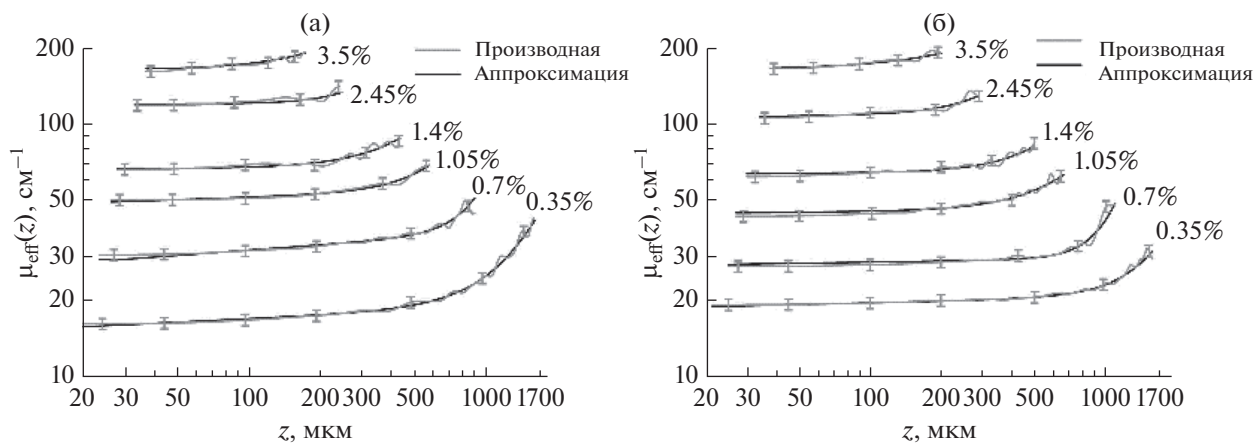


Рис. 3. Распределение коэффициента экстинкции света по глубине для магнитных жидкостей на основе (а) – воды и (б) – керосина при акустически жесткой границе.

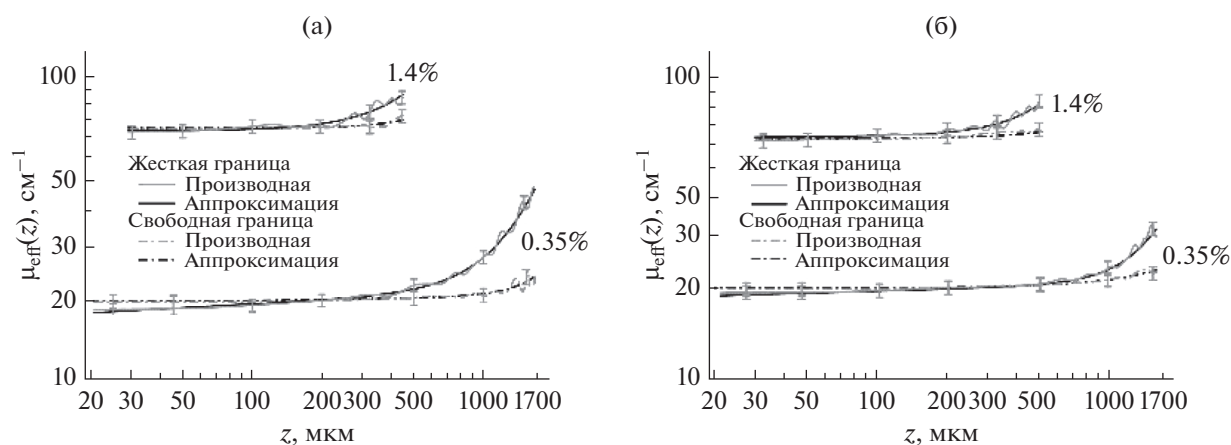


Рис. 4. Сравнение распределения коэффициента экстинкции света по глубине в случае жесткой и свободной границ для магнитных жидкостей на основе (а) – воды и (б) – керосина.

стически жесткой и свободной границ. Из полученных зависимостей следует, что коэффициент экстинкции света в исследованных магнитных жидкостях увеличивается с глубиной, причем при одинаковой концентрации в случае жесткой границы он возрастает гораздо сильнее, чем в случае свободной. Таким образом, тип акустической границы оказывает значительное влияние на пространственное распределение частиц магнетита, и, соответственно, величины μ_{eff} в жидкости.

Для получения связи между объемной концентрацией магнетита и изменением коэффициента экстинкции с глубиной было проанализировано его относительное изменение $\Delta\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{eff}}^{\text{max}} = (\mu_{\text{eff}}^{\text{max}} - \mu_{\text{eff}}^{\text{min}})/\mu_{\text{eff}}^{\text{max}}$, где $\mu_{\text{eff}}^{\text{min}}$ и $\mu_{\text{eff}}^{\text{max}}$ – минимальная и максимальная величины коэффициента экстинкции в исследуемом диапазоне глубин для данной концентрации. Рассчитанные зависи-

мости $\Delta\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{eff}}^{\text{max}}(n)$ для двух типов жидкости в случаях жесткой и свободной границ приведены на рис. 5. Погрешность величины $\Delta\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{eff}}^{\text{max}}$ определяется точностью измерений минимального и максимального коэффициентов экстинкции. Видно, что при жесткой границе для обоих типов жидкостей возрастание μ_{eff} с глубиной наблюдается во всем исследуемом диапазоне концентраций, причем для малых концентраций (0.35–1.4%) этот эффект проявляется сильнее, чем для высоких концентраций. Это означает, что объемная концентрация магнетита в жидкости также существенно влияет на пространственное изменение μ_{eff} в случае жесткой границы. В случае свободной границы для обоих типов жидкостей для концентраций $>1\%$ изменение величины μ_{eff} с глубиной незначительно ($\mu_{\text{eff}}(z) \approx \text{const}$), а для концентраций $<1\%$ наблюдается некоторое его возрастание

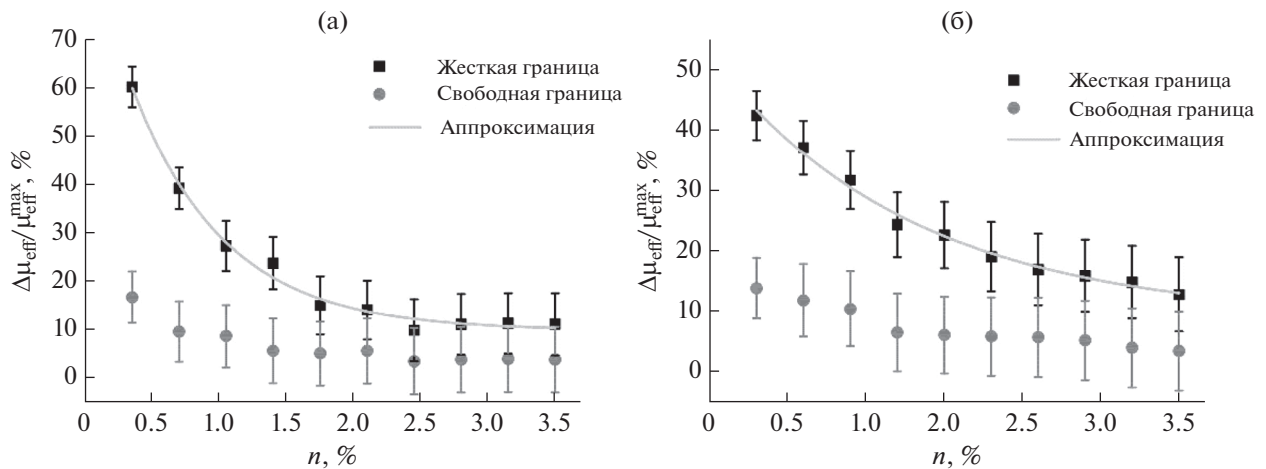


Рис. 5. Зависимости относительного изменения коэффициента экстинкции света от объемной концентрации магнетита в магнитных жидкостях на основе (а) – воды и (б) – керосина.

с глубиной, но относительная величина $\Delta\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{eff}}^{\text{max}}$ в 3–4 раза меньше, чем для тех же концентраций в случае жесткой границы. Таким образом, при свободной границе влияние концентрации магнетита на пространственное изменение μ_{eff} менее существенно, чем при жесткой границе.

Полученные зависимости $\Delta\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{eff}}^{\text{max}}(n)$ для обоих типов жидкостей при жесткой границе могут быть аппроксимированы по методу наименьших квадратов убывающей экспоненциальной функцией:

$$y = 9.7 + 83.3 \exp(-1.45x) \quad (6)$$

для жидкости на основе воды и

$$y = 8.9 + 43.4 \exp(-0.66x) \quad (7)$$

для жидкости на основе керосина. Значение независимой переменной x соответствует концентрации магнитной жидкости, выраженной в процентах, а значение y соответствует относительному изменению коэффициента экстинкции с глубиной $\Delta\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{eff}}^{\text{max}}$, также выраженный в процентах. Полученные эмпирические соотношения (6) и (7) могут быть использованы для определения неизвестной концентрации магнитной жидкости по измеренному пространственному распределению μ_{eff} . При акустически свободной границы, как было сказано выше, для $n > 1\%$ $\mu_{\text{eff}}(z) \approx \text{const}$, поэтому в данном случае проводить аналогичную аппроксимацию зависимости $\Delta\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{eff}}^{\text{max}}(n)$ нецелесообразно, и оценка неизвестной концентрации жидкости возможна по зависимости минимального значения μ_{eff} в исследованном диапазоне глубин от концентрации жидкости. Зависимости $\mu_{\text{eff}}^{\text{min}}(n)$ близки к линейным и могут быть аппроксимированы функциями $y = 46.5x + 8.2$ и $y = 46.8x + 5.1$ для

магнитных жидкостей на основе воды и керосина соответственно, где значение y соответствует величине $\mu_{\text{eff}}^{\text{min}}$. Относительная погрешность определения параметров аппроксимации для всех полученных соотношений не превышает 20%.

Из представленных результатов также видно, что для минимальной концентрации магнетита ($n = 0.35\%$) при жесткой границе присутствует значительное различие между величинами относительных изменений μ_{eff} для двух типов жидкостей: величина $\Delta\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{eff}}^{\text{max}}$ для жидкости на водной основе на 17% больше, чем для жидкости на основе керосина. В остальном диапазоне концентраций эти величины практически совпадают в пределах погрешностей измерения. В случае свободной границы для обоих типов жидкостей $\Delta\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{eff}}^{\text{max}}$ совпадают в пределах погрешностей во всем исследуемом диапазоне концентраций. Следовательно, тип несущей жидкости также может оказывать влияние на пространственное распределение коэффициента экстинкции света в магнитной жидкости.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных результатов следует, что пространственное распределение частиц магнетита, и, соответственно, коэффициента экстинкции света $\mu_{\text{eff}}(z)$ в магнитной жидкости определяется тремя основными факторами. Во-первых, наиболее существенное влияние оказывает тип акустической границы. Во-вторых, наблюдается влияние объемной концентрации частиц магнетита в исследуемой жидкости. Наконец, относительное изменение μ_{eff} с глубиной также зависит от типа несущей жидкости.

Влияние типа акустической границы, по-видимому, связано с тем, что при разбавлении магнитной жидкости происходит десорбция стабилизатора с поверхности частиц магнетита (см., например, [26]). Образующийся при этом свободное ПАВ может адсорбироваться на кварцевой пластине в случае жесткой границы. Как следствие, в приповерхностном слое возле границы раздела пластина-жидкость происходит перераспределение частиц магнетита, что приводит к увеличению их концентрации в последующих слоях, и, соответственно, увеличению μ_{eff} с глубиной. Таким образом, возникает искусственная анизотропия структуры магнитной жидкости. Толщина приповерхностного слоя с пространственной неоднородностью составляет порядка сотен микрон.

Влияние концентрации частиц магнетита на ее структурную неоднородность может объясняться тем, что стабильность магнитной жидкости зависит от соотношения концентраций магнетита и стабилизатора, которое изменяется при разбавлении [27–29]. Соответственно, чем сильнее разбавлена жидкость, тем интенсивнее будет десорбция ПАВ с поверхности частиц, ведущая к их перераспределению (см. выше). Исходная жидкость с $n = 3.5\%$ уже не является стабилизированной, поэтому при жесткой границе эффект увеличения μ_{eff} с глубиной наблюдается для всего исследованного диапазона концентраций. Наконец, влияние типа несущей жидкости, по-видимому, является следствием того, что интенсивность десорбции ПАВ при разбавлении жидкости также зависит от соотношения диэлектрических проницаемостей несущей жидкости и стабилизатора [26], что приводит к различию относительного изменения μ_{eff} для жидкостей на основе воды и керосина в случае наименьшей концентрации (см. рис. 5).

Таким образом, использование ОА-метода позволяет выявлять неоднородность распределения частиц в приповерхностном слое магнитной жидкости, вызванное тремя вышеперечисленными факторами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в данной работе лазерный оптико-акустический метод позволяет восстанавливать одномерное пространственное распределение оптических свойств коллоидных сред с неоднородной структурой. В качестве примера коллоидного раствора использовались магнитные жидкости на основе воды и керосина с различной концентрацией магнетита. Влияние коэффициента поглощения и рассеяния света в жидкости на временной профиль давления возбуждаемого в ней ОА-сигнала дает возможность

исследовать ОА-методом распределение коэффициента экстинкции света по глубине магнитной жидкости, и, соответственно, неоднородности распределения частиц магнетита в ее приповерхностном слое с высоким пространственным разрешением.

Анализ полученных одномерных пространственных распределений коэффициента экстинкции $\mu_{\text{eff}}(z)$ позволяет отметить три фактора, оказывающих влияние на структурную неоднородность магнитной жидкости: влияние объемной концентрации магнетита, тип акустической границы и влияние свойств несущей жидкости. Влияние границы выражается в том, что при акустически жесткой границе наблюдается наведенная анизотропия оптических свойств магнитной жидкости. Это явление возникает из-за пространственного перераспределения частиц магнетита в приповерхностном слое жидкости, что приводит к увеличению коэффициента экстинкции с глубиной. Показано существование зависимости относительного изменения коэффициента экстинкции света $\Delta\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{eff}}^{\text{max}}$ с глубиной от концентрации магнетита в жидкости. Полученные эмпирические соотношения между этими величинами могут быть использованы для определения объемного содержания магнетита в пробе магнитной жидкости с неизвестным соотношением компонент по экспериментально измеренному коэффициенту экстинкции. Предлагаемый метод также может использоваться для исследования динамики процессов структурных изменений магнитной жидкости, приводящих к изменению ее оптических свойств со временем. Кроме того, метод возможно применять и для анализа структуры и оптических свойств других коллоидных сред, в том числе биологических.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Такетоми С., Тикадзуми С.* Магнитные жидкости. Пер. с японск. М.: Мир, 1993. 272 с.
2. *Sokolov V.V.* Wave propagation in magnetic nanofluids (a Review) // *Acoust. Phys.* 2010. V. 56. № 6. P. 972–988.
3. *Карпова Г.В., Кутуев А.Н., Полунин В.М., Ряполов П.А.* Об одной колебательной системе с магнитожидкостным инерционным элементом // *Акуст. журн.* 2010. Т. 56. № 2. С. 197–203.
4. *Parekh K., Patel J., Upadhyay R.V.* Ultrasonic propagation: A technique to reveal field induced structures in magnetic nanofluids // *Ultrasonics.* 2015. V. 60. P. 126–132.
5. *Li Y., Zhang H., Yang Z., Yuan B., Yuan Z., Xue H.* Incident-power-dependent optical transmission properties of magnetic fluid films // *Optik.* 2018. V. 172. P. 730–735.
6. *Zhao Y., Lv R., Zhang Yu., Wang Q.* Novel optical devices based on the transmission properties of magnetic flu-

- id and their characteristics // *Optics and lasers in engineering*. 2012. V. 50. P. 1177–1184.
7. *Fang X., Xuan J., Li Q.* Measurement of the extinction coefficients of magnetic fluids // *Nanoscale Research Letters*. 2011. V. 6. P. 237–241.
 8. *Yang X., Liu Y., Zheng Y., Li S., Yuan L., Yuan T., Tong C.* A capillary optical fiber modulator derivates from magnetic fields // *Optics Communications*. 2013. V. 304. P. 83–86.
 9. *Zhao Y., Zhang Y., Lv R., Wang Q.* Novel optical devices based on the tunable refractive index of magnetic fluid and their characteristics // *J. Mag. Mag. Mater.* 2011. V. 323. P. 2987–2996.
 10. *Гусев В.Э., Карабутов А.А.* Лазерная оптоакустика. М.: Наука, 1991. 304 с.
 11. *Ахметов Б.Р., Вахин А.В.* О некоторых характеристиках затухания ультразвука в суспензиях высокомолекулярных комплексов нефти // *Акуст. журн.* 2018. Т. 64. № 5. С. 566–571.
 12. *Гурбатов С.Н., Демин И.Ю., Клемина А.А., Клемин В.А.* Акустический анализ состава сыворотки крови человека // *Акуст. журн.* 2009. Т. 55. № 4–5. С. 496–505.
 13. *Мансфельд А.Д., Санин А.Г., Санина О.А., Каверин Б.С., Обьедков А.М., Егоров В.А.* Поглощение ультразвука в суспензиях углеродных нанотрубок // *Акуст. журн.* 2010. Т. 56. № 2. С. 204–205.
 14. *Максимочкин Г.И., Пасечник С.В., Максимочкин А.Г.* Ультразвуковые исследования структурных превращений и фазовых переходов в жидкокристаллических эмульсиях // *Акуст. журн.* 2011. Т. 57. № 2. С. 272–278.
 15. *Кольцова И.С., Хомутова А.С.* Поглощение ультразвуковых волн при динамических процессах в дисперсных системах // *Акуст. журн.* 2016. Т. 62. № 6. С. 668–674.
 16. *Анисимкин В.И., Покусаев Б.Г., Складиев Д.А., Сорокин В.В., Тюпа Д.В.* Применение акустоэлектронной методики для исследования упорядоченных микроструктурированных дисперсных систем с биологическими объектами, включенными в гидрогели // *Акуст. журн.* 2016. Т. 62. № 6. С. 738–743.
 17. *Хохлова Т.Д., Пеливанов И.М., Карабутов А.А.* Методы оптико-акустической диагностики биотканей // *Акуст. журн.* 2009. Т. 55. № 4–5. С. 672–683.
 18. *Карабутов А.А., Пеливанов И.М., Подымова Н.Б., Скипетров С.Е.* Измерение оптических характеристик рассеивающих сред лазерным оптико-акустическим методом // *Квантовая электроника*. 1999. Т. 29. № 3. С. 215–220.
 19. *Пеливанов И.М., Белов С.А., Соломатин В.С., Хохлова Т.Д., Карабутов А.А.* Прямое измерение пространственного распределения интенсивности лазерного излучения в биологических средах in-vitro лазерным оптико-акустическим методом // *Квантовая электроника*. 2006. Т. 36. № 12. С. 1089–1096.
 20. *Filimonova T.A., Volkov D.S., Proskurnin M.A., Pelivanov I.M.* Optoacoustic spectroscopy for real-time monitoring of strongly light-absorbing solutions in applications to analytical chemistry // *Photoacoustics*. 2013. V. 1. P. 54–61.
 21. *Karabutov A.A., Savateeva E.V., Podymova N.B., Oraevsky A.A.* Backward mode detection of laser-induced wide-band ultrasonic transients with optoacoustic transducer // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. № 4. P. 2003–2014.
 22. *Spirov G.M., Oraevsky A.A., Vitkin I.A., Whelan W.M.* Optical and acoustic properties at 1064 nm of polyvinyl chloride-plastisol for use as a tissue phantom in biomedical optoacoustics // *Phys. Med. Biol.* 2005. V. 50. P. 141–153.
 23. *Груздинская И.С., Косаковская З.Я., Овчинников О.Б., Чабан И.А.* Оптоакустический эффект в плотных слоях ориентированных углеродных нанотрубок: использование его для измерения коэффициента поглощения света и толщин пленок // *Акуст. журн.* 2006. Т. 52. № 3. С. 330–334.
 24. *Жерновой А.И., Дьяченко С.В.* Сравнение размеров и магнитных моментов наночастиц магнетита в порошке и в коллоидном растворе, изготовленных методом химической конденсации // *Научное приборостроение*. 2016. Т. 26. № 1 С. 54–57.
 25. *Егерев С.В., Пашин А.Е.* Оптоакустическая диагностика микронеоднородных сред // *Акуст. журн.* 1993. Т. 39. № 1. С. 86–91.
 26. *Болотов А.Н., Новиков В.В., Новикова О.О.* О зависимости коллоидной устойчивости магнитных жидкостей от диэлектрической проницаемости стабилизатора и дисперсионной среды // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. № 4. С. 7–81.
 27. *Ерин К.В.* Об изменении распределения частиц и агрегатов по размерам при разбавлении магнитной жидкости // *Коллоидный журнал*. 2017. Т. 79. № 1. С. 32–37.
 28. *Ляхтина Е.В., Пишеничников А.Ф.* О влиянии коагулянта и свободного стабилизатора на образование агрегатов в магнитных жидкостях // *Коллоидный журнал*. 2010. Т. 72. № 2. С. 231–237.
 29. *Cunha F.R., Rosa A.P., Dias N.J.* Rheology of very dilute magnetic suspension with micro-structures of nanoparticles // *J. Mag. Mag. Mater.* 2016. V. 397. P. 266–274.