

УДК 532.517.4

ЛАЗЕРНАЯ ДИАГНОСТИКА СЛАБЫХ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ОТКЛИКОВ АНСАМБЛЕЙ НАНОЧАСТИЦ

© 2022 г. Я. А. Фофанов¹ *, В. В. Манойлов¹, И. В. Заруцкий¹, А. С. Курапцев²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

“Институт аналитического приборостроения Российской академии наук”, Санкт-Петербург, Россия

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

“Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: yakinvest@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.12.2021 г.

После доработки 15.02.2022 г.

Принята к публикации 21.02.2022 г.

Обсуждаются перспективы развития прецизионной лазерной поляризационно-оптической диагностики упорядоченных веществ, материалов и наносистем. Впервые показана принципиальная возможность разделения и сравнительного анализа случайных и регулярных вариаций слабых поляризационных откликов, связанных с малым оптическим двулучепреломлением разбавленных магнитных наножидкостей.

DOI: 10.31857/S0367676522060126

ВВЕДЕНИЕ

Высококонтрастное лазерное поляризационно-оптическое зондирование открывает новые перспективы более детального изучения структурных особенностей и флуктуаций вещества [1–4]. Разработанные нами подходы и методы, а также реализующие их аппаратные средства, позволяют проводить исследования и накапливать базу больших данных о поляризационных откликах прецизионных оптических и лазерных элементов и материалов, магнитоупорядоченных кристаллов, магнитных наножидкостей, нелинейных границ раздела и многих других объектов и систем [2–6]. Достигнута пороговая, на уровне фотонных (дробовых) шумов, чувствительность измерений с глубокой модуляцией фазы зондирующего лазерного излучения [6].

Настоящая статья является продолжением цикла работ по развитию методов наблюдения поляризационных откликов и изучению структурных флуктуаций вещества [4, 7–10]. Целью работы является изучение перспектив развития и демонстрация возможностей прецизионной лазерной диагностики применительно к сравнительному анализу случайных и регулярных вариаций поляризационных откликов, определяемых оптическим двулучепреломлением исследуемых объектов. Полученные результаты иллюстрируются на примере откликов ансамблей наночастиц магнетита в жидкой матрице (магнитных наножидкостей).

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕГИСТРАЦИИ И СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ОТКЛИКОВ МАГНИТНЫХ НАНОЖИДКОСТЕЙ

Статистический анализ поляризационных откликов выполнен в данной работе для магнитных наножидкостей, которые представляют собой коллоидную систему наночастиц магнетита с характерным размером 10 нм. В качестве жидкой матрицы был использован керосин, а стабилизирующей добавкой, предотвращающей агрегацию наночастиц, служила олеиновая кислота [4, 7]. Подобные магнитные жидкости достаточно хорошо изучены многими авторами (см., например, [11–16]), что позволило использовать описанную наножидкость в наших исследованиях в качестве модельной магнитной наносистемы для изучения тонких особенностей магнитного поведения упорядоченных объектов и систем [3, 4, 7–9]. С этой целью проба с исследуемой наножидкостью помещалась в поперечное магнитное поле и зондировалась лазерным излучением ($\lambda = 0.63$ мкм) с глубокой модуляцией поляризации. Детектирование лазерного излучения, прошедшего через пробу, и оптимальная аналого-цифровая обработка фототока позволяли регистрировать информационные сигналы, т.е. слабые поляризационные отклики ϕ , пропорциональные оптической линейной анизотропии (двулучепреломлению), создавае-

тому в исследуемой наножидкости внешним магнитным полем. Одно из основных преимуществ данного подхода заключается в возможности переноса спектров информативных фотосигналов в частотную область, свободную от разного рода помех. Подробное описание принципов регистрации слабых магнитооптических откликов и технологии приготовления исследуемых наножидкостей может быть найдено в работах [2–7].

В процессе аппроксимации магнитных зависимостей анализируемых поляризационных откликов вычислялась суммарная разность квадратов отклонений откликов φ_i от модельной функции $\alpha F(\beta x_i)$:

$$S(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^n [\varphi_i - \alpha F(\beta x_i)]^2, \quad (1)$$

где функция $F(p)$, $p = \mu H/kT$ подробно рассмотрена в [13] и описывает отклик, обусловленный ориентационной упорядоченностью ансамбля магнитных наночастиц с магнитным моментом μ в поперечном магнитном поле H ; x_i – вспомогательная дискретная переменная, пропорциональная H ; n – количество экспериментальных точек. Далее путем варьирования безразмерных параметров α и β находились минимум функции $S(\alpha, \beta)$. При этом было учтено, что по первому критерию наблюдаемые поляризационные отклики являются слабыми и для них характерны линейность шкалы и аддитивность [4]. Более подробно используемая процедура аппроксимации описана в [8, 9].

На рис. 1 точками показана характерная зависимость (скан) поляризационных откликов от поперечного магнитного поля H , соответствующая объемной концентрации магнитных наночастиц 1% [7], и выполненная нами аналитическая аппроксимация (сплошная кривая). Найденные значения безразмерных параметров α_d и β_d , минимизирующие функцию $S(\alpha, \beta)$, определяют диагностику (количественную характеристику) поляризационных откликов, которые согласно используемой модели связаны с параметрами диагностируемой магнитной наножидкости [10, 12, 13].

Наряду с параметрами диагностики α_d и β_d , нами введены также параметры α_{pr} и β_{pr} , дающие прогноз ожидаемых согласно используемой модели минимизирующих значений α и β . При вычислении этих параметров учитывалось, что в соответствии с используемой моделью (см. соотношение (1)), параметр α пропорционален концентрации магнитных наночастиц и не зависит от поля, а параметр β не зависит от поля и концентрации. Далее по формулам (2) были определены вариации (отклонения) параметров диа-

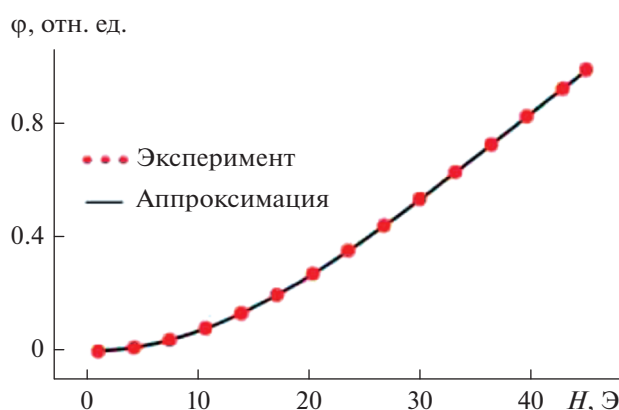


Рис. 1. Поляризационно-оптическая диагностика магнитной наножидкости (пояснения см. в тексте).

гностики относительно их прогнозируемых значений:

$$\delta\alpha_d = (\alpha_d - \alpha_{pr})/\alpha_{pr}; \quad \delta\beta_d = (\beta_d - \beta_{pr})/\beta_{pr}. \quad (2)$$

Вариации $\delta\alpha_d$ и $\delta\beta_d$ найденных в процессе аппроксимации значений α_d и β_d приведены в табл. 1. Данные представлены в широком, составляющем три порядка, диапазоне объемных концентраций магнитных наночастиц, при этом вариации $\delta\alpha_d$ и $\delta\beta_d$ характеризуют каждый отдельный скан (опыт) в целом. Как видно, численные значения вариаций заметно различаются для разных концентраций. Так вариации $\delta\alpha_d = 8.9\%$, $\delta\beta_d = 5.5\%$ для концентрации 0.2% и $\delta\alpha_d = 6.8\%$, $\delta\beta_d = 6.9\%$ для концентрации 0,001% значительно больше вариаций $\delta\alpha_d < 0.005\%$, $\delta\beta_d < 0.005\%$ для концентрации 1% и $\delta\alpha_d = 0.5\%$, $\delta\beta_d < 0.05\%$ для концентрации 0.01%.

РАЗДЕЛЕНИЕ СЛУЧАЙНЫХ И РЕГУЛЯРНЫХ ВАРИАЦИЙ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ОТКЛИКОВ

Рассмотрим принципиальную возможность разделения в поляризационных откликах эффектов от их случайных и регулярных вариаций (флуктуаций). Покажем, что это может быть сделано если учесть различия в характерных временах, соответствующих данным вариациям. С этой целью при оценке данных, показанных в табл. 1, примем во внимание, что анализируемые нами поляризационные отклики получены в опытах с пробами, содержащими разные концентрации магнитной фазы. Все эти пробы синтезированы по одной и той же схеме, но в самостоятельных, значительно разнесенных по времени процессах [4, 7]. Это показывает, что основной причиной приведенных в табл. 1 медленных, от опыта к опыту, изменений значений $\delta\alpha_d$ и $\delta\beta_d$, являлись

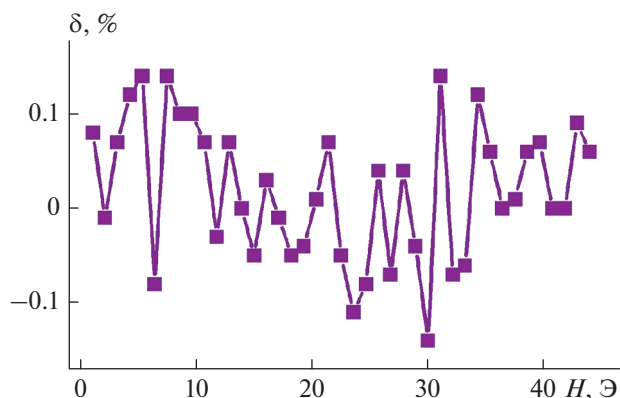


Рис. 2. Случайные (быстрые) флуктуации поляризационных откликов.

неслучайные различия (вариации) в параметрах исследуемой магнитной наножидкости, содержащейся в пробах с разными концентрациями.

С другой стороны, на рис. 2 можно видеть характерные вариации откликов δ , зарегистрированные в процессе одного скана (см. рис. 1). При оценке зависимостей, подобных показанной на рис. 2, нужно учитывать, что длительность одного скана в каждом опыте составляла около 10 мин и была существенно меньше, чем промежутки времени между отдельными опытами [4, 7]. Таким образом, характерные вариации откликов в пределах одного скана, показанные на рис. 2, определялись, главным образом, их случайными, сравнительно быстрыми вариациями. Причиной таких вариаций могли быть, например, как нестабильности параметров оптоэлектронного тракта, так и собственные флуктуации характеристик исследуемой наножидкости.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ БЫСТРЫХ (СЛУЧАЙНЫХ) ФЛУКТУАЦИЙ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ОТКЛКОВ

Оценка величины показанных на рис. 2 случайных вариаций поляризационных откликов была выполнена на основе евклидовой нормы $\text{norm}(\varphi)$ (евклидовых расстояний), с помощью

Таблица 1. Вариации параметров диагностики

Вариации параметров	Концентрация, %				
	1	0.2	0.01	0.003	0.001
$\delta\alpha_d, \%$	<0.005	8.9	0.5	3.1	6.8
$\delta\beta_d, \%$	<0.005	5.5	<0.05	1.8	6.9

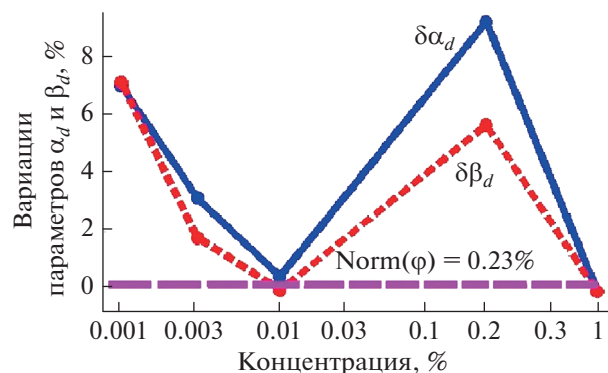


Рис. 3. Сравнение случайных и технологических вариаций магнитооптических поляризационных откликов (пояснения см. в тексте).

которых ранее нами была сделана оценка подобия магнитных зависимостей поляризационных откликов для данного типа магнитных наножидкостей, [7, 8]. В данной работе евклидова норма была усреднена по всем исследованным концентрациям и нормирована на точку:

$$\text{Norm}(\varphi) = \langle \text{norm}(\varphi) \rangle / n. \quad (3)$$

Соотношение (3) дает, таким образом, усредненную по концентрациям количественную характеристику величины случайных вариаций анализируемых поляризационных откликов в терминах усредненной нормированной евклидовой нормы.

На рис. 3 представлены в целом результаты статистического анализа в диапазоне трех порядков по концентрации магнитных наночастиц. Показаны вычисленные по формуле (2) относительные вариации (отклонения) $\delta\alpha_d$ и $\delta\beta_d$ параметров диагностики α_d и β_d , от их прогнозируемых согласно принятой модели значений α_{pr} и β_{pr} , (см. соотношения (1) и (2)). Пунктирная линия показывает случайные вариации откликов в терминах усредненной нормированной евклидовой нормы $\text{Norm}(\varphi) = 0.23\%$, вычисленной согласно формуле (3). Отметим, что полученное значение $\text{Norm}(\varphi)$ совпадает по порядку величины с характерными значениями $\delta = 0.1\%$, показанными на рис. 2, что иллюстрирует состоятельность использованной нами усредненной нормированной евклидовой нормы для оценки случайных вариаций анализируемых поляризационных откликов в исследованном диапазоне концентраций.

Как видно из рис. 3, значения $\delta\alpha_d$ и $\delta\beta_d$ для концентраций 1 и 0.01% малы, т.е. вариации регистрируемых откликов находятся на уровне случайных (на пороге реальной чувствительности данных экспериментов). В то же время значения

$\delta\alpha_d$ и $\delta\beta_d$, соответствующие концентрациям 0.2 и 0.001%, более чем на порядок превышают уровень случайных вариаций откликов. Это показывает, что основной причиной приведенных в табл. 1 неслучайных вариаций величин $\delta\alpha_d$ и $\delta\beta_d$ являются неслучайные, технологические различия параметров магнитной наножидкости в исследуемых пробах (см. соотношение (1)). Помимо этого, на рис. 3 можно легко увидеть и достигнутый минимальный, усредненный по концентрациям, уровень характерных случайных вариаций откликов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены характерные численные оценки величин анализируемых поляризационных откликов и их вариаций. Для минимальных объемных концентраций около 10^{-5} характерная величина откликов составляет несколько угл. мин. При этом обнаружимая относительная величина их малых технологических (медленных) вариаций находится на уровне единиц процентов (см. рис. 3). Обнаружимая относительная величина быстрых (случайных) вариаций откликов определена в этих условиях на уровне десятых процента от характерных экспериментальных значений откликов.

Таким образом, показаны новые перспективы развития прецизионной лазерной поляризационно-оптической диагностики упорядоченных объектов и наносистем. Продемонстрирована принципиальная возможность разделения и сравнительного количественного анализа относительно малых случайных и регулярных технологических вариаций слабых поляризационных откликов и связанных с ними малых вариаций параметров значительно разбавленных магнитных наножидкостей.

Полученные в настоящей работе результаты развивают и дополняют выполненные другими авторами исследования магнитных жидкостей [11–16], количественно доказывая, в частности, адекватность используемой модели формирования поляризационных откликов магнитных наножидкостей, основанной на ориентационной упорядоченности магнитных наночастиц во внешнем поперечном магнитном поле (эффект Коттона–Муттона, [12, 13]). Разработанные подходы могут быть распространены на прецизионную поляризационно-оптическую нанодиагностику различных объектов и систем другой природы и состава, [3, 5, 17, 18].

Работа выполнена согласно государственному заданию Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-00761-22-00 в рамках темы FFZM-2022-0008 (номер гос. регистрации 22 542,089).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Badoz J., Billardon M., Canit J.C., Russel M.F.* // J. Optics. 1977. V. 8. No. 6. P. 373.
2. *Sokolov I.M., Fofanov Ya.A.* // J. Opt. Soc. Amer. A. 1995. V. 12. No. 7. P. 1579.
3. *Фофанов Я.А., Плешаков И.В., Кузьмин Ю.И.* // Опт. журн. 2013. Т. 80. № 1. С. 88; *Fofanov Ya.A., Pleshakov I.V., Kuz'min Yu.I.* // J. Opt. Technol. 2013. V. 80. No. 1. P. 64.
4. *Fofanov Ya.A., Pleshakov I.V., Prokof'ev A.V., Bibik E.E.* // Nanosystems. Phys. Chem. Math. 2021. V. 12. No. 1. P. 60.
5. *Fofanov Ya., Vetrov V., Ignatenkov B.* // IEEE Xplore Digital Library. ICLO. 2018. P. 406.
6. *Fofanov Ya.A.* // Proc. SPIE. 1992. V. 1811. P. 413.
7. *Фофанов Я.А., Плешаков И.В., Прокофьев А.В., Бибик Е.Е.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 20. С. 66; *Fofanov Ya.A., Pleshakov I.V., Prokof'ev A.V., Bibik E.E.* // Tech. Phys. Lett. 2016. V. 42. No. 10. P. 1054.
8. *Фофанов Я.А., Манойлов В.В., Заруцкий И.В., Бардин Б.В.* // Научн. приборостр. 2018. Т. 28. № 1. С. 45.
9. *Фофанов Я.А., Манойлов В.В., Заруцкий И.В., Курапцев А.С.* // Опт. журн. 2020. Т. 87. № 2. С. 36; *Fofanov Ya.A., Manoilov V.V., Zarutskiy I.V., Kuraptsev A.S.* // J. Opt. Technol. 2020. V. 87. No. 2. P. 94.
10. *Фофанов Я.А., Манойлов В.В., Заруцкий И.В., Курапцев А.С.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 3. С. 341; *Fofanov Ya.A., Manoilov V.V., Zarutskiy I.V., Kuraptsev A.S.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 3. P. 263.
11. *Scherer C., Figueiredo Neto A.M.* // Braz. J. Phys. 2005. V. 35. No. 3A. P. 718.
12. *Скибин Ю.Н., Чеканов В.В., Райхер Ю.Л.* // ЖЭТФ. 1977. Т. 72. № 3. С. 949. *Skibin Yu.N., Chekanov V.V., Raker Yu.L.* // Sov. Phys. JETP. 1977. V. 45. No. 3. P. 496.
13. *Scholten P.C.* // IEEE Trans. Magn. 1980. V. 16. No. 2. P. 221.
14. *Zhao Y., Lv R., Zhang Y., Wang Q.* // Opt. Lasers Engin. 2012. V. 50. No. 9. P. 1177.
15. *Bitar A., Kaewsaneha C., Eissa M. et al.* // J. Colloid Sci. Biotechnol. 2014. V. 3. No. 1. P. 3.
16. *Nepomnyashchaya E.K., Prokofiev A.V., Velichko E.N., Pleshakov I.V.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 431. P. 24.
17. *Ларионов Н.В., Соколов И.М., Фофанов Я.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 3. С. 306; *Larionov N.V., Sokolov I.M., Fofanov Ya.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 3. P. 251.
18. *Fofanov Ya.A., Sokolov I.M., Kaiser R., Guerin W.* // Phys. Rev. A. 2021. V. 104. No. 2. Art. No. 023705.

Laser diagnostics of weak polarization responses of nanoparticle ensembles**Ya. A. Fofanov^{a,*}, V. V. Manoilov^a, I. V. Zarutskiy^a, A. S. Kuraptsev^b**^a *Institute for Analytical Instrumentation of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 198095 Russia*^b *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251 Russia***e-mail: yakinvest@yandex.ru*

The prospects for the development of precision laser polarization-optical diagnostics of ordered substances, materials and nanosystems are considered. For the first time the fundamental possibility is shown of separating and comparative analysis of random and regular variations of weak polarization responses associated with small optical birefringence of diluted magnetic nanofluids.