Применение лазерного оптико-акустического метода для исследования пространственного распределения коэффициента экстинкции света в ферромагнитных жидкостях

Ю.Г. Соколовская,^{1, а} Н.Б. Подымова,¹ А.А. Карабутов^{2, 3}

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

¹ физический факультет. Россия, 119991 Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

Россия, 119991 Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 62.

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Россия, 119049, Москва, Ленинский пр-т, д. 4.

Поступила в редакцию 17.02.2020, после доработки 10.04.2020, принята к публикации 13.04.2020.

Продемонстрирована возможность применения лазерного оптико-акустического метода для исследования пространственной неоднородности оптических свойств коллоидных растворов. Предлагаемая методика восстановления пространственного распределения коэффициента экстинкции света в исследуемой среде основана на зависимости временного профиля возбуждаемого оптикоакустического сигнала от коэффициентов поглощения и рассеяния света в данной среде. В качестве исследуемых растворов были взяты ферромагнитные жидкости на основе воды и керосина с различной объемной концентрацией частиц магнетита. Проведена диагностика оптических свойств ферромагнитной жидкости с высоким пространственным разрешением и показано, что в приповерхностном слое толщиной в десятки—сотни микрон наблюдается увеличение коэффициента экстинкции света от концентрации жидкости на глубинах более 200 мкм. Величина относительного изменения коэффициента экстинкции света с глубиной зависит от концентрации магнетита и свойств несущей жидкости, а также от типа акустической границы.

Ключевые слова: коэффициент экстинкции света, оптико-акустический эффект, лазерная оптикоакустическая диагностика, ферромагнитные жидкости, магнитные наночастицы, коллоидные растворы, дисперсные системы, структурная неоднородность. УДК: 535.341, 538.958, 535.8, 534.08, 544.77.03, 544.773.04. PACS: 42.25.Bs, 47.57.J-, 47.65.Cb, 78.20.Pa, 78.20.Ci.

введение

Ферромагнитные жидкости (ФЖ) представляют собой коллоидный раствор, состоящий из частиц магнетита, несущей жидкости и стабилизатора, сочетающий в себе текучесть и вязкость жидкостей, и магнитные свойства твердой фазы [1-3]. Благодаря своей особенной структуре и физическим свойствам в настоящее время они широко применяются в различных областях науки и техники [1-10]. Уникальность оптических свойств ФЖ используется при создании различных устройств, таких как оптические модуляторы, затворы, фильтры и решетки с управляемыми оптическими свойствами [1-7]. Действие таких устройств основывается на магнитооптических эффектах. При наложении внешнего магнитного поля структура ФЖ изменяется в зависимости от величины приложенного поля, что приводит к изменению ее оптических свойств (коэффициентов поглощения, рассеяния и преломления) и возникновению оптической анизотропии (двулучепреломления и дихроизма) [3, 5, 6]. Это явление используется, например, в работе модуляторов и затворов на основе магнитных жидкостей для регулирования интенсивности пропущенного света [4-6]. Оптические свойства ФЖ используются и при создании датчиков магнитного поля, с помощью которых можно определить неизвестное значение напряженности магнитного поля, действующего на ФЖ, по изменению интенсивности прошедшего через нее света [1, 4].

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, 8]. Реологические и гидродинамические свойства ФЖ также используются при создании герметизаторов, гидростатических сепараторов, демпферов, центробежных датчиков и датчиков углов наклона, акселерометров [1, 2, 9, 10].

Стоит отметить, что в оптических устройствах могут применяться ФЖ как с концентрацией частиц магнетита *n* порядка нескольких десятков процентов (10-30%, см., например, ссылки [11, 12]), так и ФЖ с более низкой концентрацией - от долей процента до 10%. Так, в [4, 13] для создания оптических магнитожидкостных модуляторов авторами предлагается использовать ФЖ с n = 2-9%, а в работе [14] — жидкости с n = 0.4-1.9%. В [6, 14] описывается возможность применения ФЖ с $n \approx 1-2\%$ для изготовления оптических фильтров с управляемым коэффициентом пропускания света. В работах [6, 15, 16] ФЖ с концентрацией частиц магнетита n от 1.2 до 3.6% предлагается использовать для других оптических устройств — волоконных датчиков магнитного поля [15], магнитожидкостных управляемых оптических решеток [16], оптических переключателей (тумблеров) [6], светоделителей [6]. Примером применения в оптических устройствах $\Phi\mathrm{X}$ очень малой концентрации npprox 0.01% может служить работа [17], где описывается создание оптических фильтров для солнечных коллекторов.

² Международный учебно-научный лазерный центр.

^{*a*} E-mail: sokolovskaja.julija@mail.ru

Таким образом, исследование оптических свойств и структурных особенностей (неоднородностей пространственного распределения частиц и граничных эффектов) ФЖ имеет важное как научное, так и прикладное значение. При этом актуальным является исследование ФЖ как с высокой, так и с низкой концентрацией магнетита. Вдобавок проблема исследования пространственной неоднородности структуры и оптических свойств также может быть актуальной и для многих других коллоидных сред, в том числе биологических.

Для исследования оптических свойств ФЖ и их структуры в настоящей работе предлагается использовать оптико-акустический (ОА) метод. ОА-методы диагностики основаны на термооптическом механизме возбуждения акустических волн при поглощении импульсного или модулированного непрерывного лазерного излучения в исследуемой среде (см., например, [18-21]). 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 [22-24]. Временной профиль возбуждаемого ОА-импульса, соответствующий пространственному распределению интенсивности света в среде, будет определяться коэффициентами поглощения и рассеяния света. Это позволяет применять ОА-метод для измерения оптических характеристик различных поглощающих и рассеивающих сред, в том числе биологических [19, 24]. Основная часть работ, посвященных количественному ОА-исследованию оптических свойств жидкостей проводилась для сред, имеющих пространственно-однородные оптические свойства. Например, в работе [22] возможность измерения коэффициента экстинкции светапо форме фронта возбуждаемого ОА-сигнала в однороднорассеивающих и поглощающих средах была продемонстрирована на примере водной суспензии полистироловых частиц (показано совпадение величины коэффициента экстинкции, полученного ОА-методом, с величиной, рассчитанной по теории Ми). В [22] также были проведены измерения коэффициента экстинкции света в зависимости от объемной концентрации частиц для взвеси частиц оксида титана в воде. Подобные исследования проводились также в работах [25, 26] для растворов ферроина и хромата калия различной концентрации и в [27, 28] для растворов красителя метиленовый синий и смеси молока с золотыми наночастицами. В рассмотренных работах [22, 25-28] предполагалось, что коэффициент экстинкции света, определяемый коэффициентами поглощения и рассеяния, является постоянным по всему объему исследуемой жидкости. Однако коллоидные среды могут не быть однородными по своей структуре: пространственное распределение поглощающих и рассеивающих свет частиц (и, соответственно, коэффициента экстинкции света) может являться неоднородным в зависимости от ряда внешних и внутренних факторов. В частности, исследуемые в настоящей работе ФЖ могут обладать структурной неоднородностью, наблюдаемой даже в отсутствие внешнего магнитного поля. Такая неоднородность может быть вызвана некоторой нестабильностью жидкости, наличием единичных малых агрегатов частиц и граничными эффектами.

Целью данной работы является демонстрация возможностей использования ОА-метода для восстановления пространственной неоднородности распределения коэффициента экстинкции света в коллоидных средах на примере ФЖ. В настоящей работе впервые проведено исследование распределения коэффициента экстинкции света по глубине в ФЖ в зависимости от концентрации частиц магнетита и типа акустической границы. Для проверки наличия или отсутствия влияния свойств несущей среды на оптические свойства ФЖ были рассмотрены жидкости двух типов: на основе воды и на основе керосина. Применение ОА-метода позволяет проводить диагностику оптических свойств ФЖ с высоким пространственным разрешением, что дает возможность обнаружить неоднородность распределения частиц магнетита в приповерхностном слое жидкости толщиной в десятки-сотни микрон.

1. МЕТОДИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ЭКСТИНКЦИИ

Пусть в исследуемой жидкой среде поглощается короткий лазерный импульс, такой, что $\mu_{\rm eff}c_0 au_L\ll 1$ (где $\mu_{\rm eff}$ — коэффициент экстинкции света в среде, определяемый коэффициентами поглощения и рассеяния, c_0 — скорость звука в этой среде, τ_L длительность лазерного импульса). При длительности лазерного импульса, много меньшей времени релаксации теплового поля в области нагрева, диффузию тепла в процессе лазерного нагрева среды не учитывать. В рассматриваемом случае передний фронт давления ОА-сигнала p(au < 0) повторяет пространственное распределение интенсивности света в этой среде, а временной профиль сигнала будет определяться коэффициентом экстинкции света μ_{eff} [22]. Время $au = t - z/c_0$ соответствует системе координат, бегущей со скоростью распространения акустической волны в данной среде. При использовании схемы с прямой регистрацией ОАсигналов в исследуемой жидкости время $\tau = 0$ будет соответствовать моменту прихода на приемник сигнала, возбуждаемого на поверхности жидкости z = 0. Временной и пространственный масштабы связаны как $z = -c_0 \tau$, ось z направлена в глубину среды. Подробное описание теории ОА-эффекта для поглощающих и рассеивающих сред изложено в работе [22]. Для сред с пространственно-однородным поглощением и рассеянием зависимость переднего фронта ОА-сигнала от времени имеет экспоненциальную форму: $p(\tau < 0) \sim \exp(\mu_{\text{eff}} c_0 \tau)$. В таком случае можно определить коэффициент экстинкции света $\mu_{\rm eff}$, аппроксимируя экспоненциальной функцией фронт зарегистрированного сигнала. Если же рассматриваемая среда имеет пространственную неоднородность распределения коэффициента экстинкции, то он будет зависеть от координаты внутри данной среды. В случае если характерный радиус лазерного пучка a много больше глубины проникновения света в среду $z_L \approx \mu_{\rm eff}^{-1}$, можно считать лазерный пучок коллимированным [23, 29]. Это позволяет ограничиться одномерной задачей термооптического возбуждения звука в ФЖ и рассматривать распределение экстинкции только по ее глубине *z*. Формула для переднего фронта OA-сигнала будет выглядеть следующим образом [18, 20]:

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

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

$$\frac{\partial \ln p(\tau)}{c_0 \partial \tau} = \mu_{\text{eff}}(-c_0 \tau) = \mu_{\text{eff}}(z). \tag{1}$$

Для анализа оптических свойств ФЖ в настоящей работе 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, характерная длительность импульса 10 нс, энергия в импульсе 10-12 мДж, частота повторения импульсов 10 Гц. Величина энергии лазерного импульса могла варьироваться нейтральными светофильтрами, с помощью поворотной призмы излучение направлялось на кювету с исследуемой средой. Для создания коллимированного падающего пучка с гладким распределения интенсивности света использовался стеклянный светорассеиватель. Кювета с ФЖ могла закрываться сверху кварцевой пластиной для получения акустически жесткой границы жидкость-кварц (акустический импеданс кварца много больше импеданса ФЖ: $ho_q c_q \gg
ho_f c_f,
ho_q,
ho_f$ и c_q, c_f — плотности и скорости звука для кварца и ФЖ соответственно). При отсутствии пластины реализуется акустически свободная граница между воздухом и ФЖ ($\rho_{air}c_{air} \ll \rho_f c_f$). Возбуждаемый в ФЖ ОА-сигнал представляет собой волну сжатия и следующую за ней волну разрежения (в случае свободной границы) или сжатия (в случае жесткой границы). Диаметр кюветы составлял 2 см, высота слоя исследуемой жидкости — 5 мм. Оптическое излучение, пройдя через кварцевую пластину или воздух, попадает в исследуемую жидкость, возбуждая в ней ОА-сигнал. Сигнал регистрируется широкополосным пьезоприемником, изготовленным на основе



Рис. 1. Схема экспериментальной установки

ПВДФ пленки толщиной 30 мкм и имеющим рабочую полосу частот 0.1–30 МГц. Электрические сигналы с пьезоприемника передавались на цифровой двухканальный запоминающий осциллограф типа Tektronix с аналоговой полосой частот 200 МГц и затем обрабатывались на персональном компьютере.

Максимальная величина коэффициента экстинкции света, которую возможно измерить по данной методике, определяется длительностью лазерного импульса т_L. Анализ изменения формы фронта ОАсигнала при увеличении $\mu_{\text{eff}}c_0\tau_L$ показывает, что для измерения коэффициента экстинкции в жидкости по вышеприведенным формулам необходимо выполнение условия $\mu_{\rm eff} < 0.5/c_0 \tau_L$ [18, 30]. 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 будет составлять от 5 до 350 см⁻¹.

2. ИССЛЕДУЕМЫЕ СРЕДЫ

ФЖ 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, 31]. В качестве стабилизатора чаще всего используются жирные кислоты: олеиновая кислота, линолевая или стеариновая. Между магнитными частицами Fe₃O₄ действуют три типа сил: магнитные силы дипольдипольного притяжения, ван-дер-ваальсовские силы притяжения и стерические силы отталкивания [1, 2]. Последние обусловлены взаимодействием молекул ПАВ-стабилизатора, покрывающих поверхность частиц и препятствующих их агрегации.

В настоящей работе были исследованы ФЖ 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 $\mu_{\rm eff} c_0 \tau_L < 0.5$. Поэтому для заведомого выполнения этого условия в качестве начального исследуемого раствора вместо исходных стабилизированных ФЖ были взяты жидкости, разбавленные до объемной концентрации магнетита 3.5%. Процентный состав компонентов для исходных (стабилизированных) и разбавленных жидкостей приведен в таблице. С целью исследования зависимости μ_{eff} от концентрации частиц магнетита проводилось дополнительное разведение этих уже разбавленных 3.5%-х ФЖ в необходимых пропорциях несущей жидкостью. Объемная концентрация магнетита в полученных растворах варьировалась от 0.35% до 3.5% с шагом 0.35%. Как было сказано выше, для данных ФЖ при использовании лазера с $\tau_L = 10$ нс восстановление распределения оптических свойств по предлагаемой методике можно проводить до величины $\mu_{\rm eff}=350~{
m cm}^{-1}$, что соответствует концентрации

Тип жидкости	Несущая жидкость, %	Fe ₃ O ₄ , %	Стабилизатор (олениновая к-та), %
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

Таблица. Состав ферромагнитных жидкостей



Рис. 2. Временные профили передних фронтов ОА-сигналов при акустически жесткой границе для концентраций n = 0.35% и n = 3.5% (*a*) и координатные зависимости их логарифмов для n = 0.35% и n = 3.5% (*b*) (линейная аппроксимация соответствует логарифму фронта для среды с пространственно однородным поглощением и рассеянием света)

частиц магнетита $n \approx 7\%$. Для изучения ФЖ с концентрацией магнетита порядка десятков процентов необходимо использовать лазер с более короткими импульсами.

Вообще говоря, в ФЖ в отсутствие внешнего магнитного поля могут присутствовать агрегаты частиц, возникающие в процессе производства (микроагрегаты из 2-3 частиц [31]), а также в процессе разбавления жидкости (цепочечные агрегаты из более чем трех частиц) [32-34]. Эксперименты проводились сразу же после процедуры разведения ФЖ несущей жидкостью, длительность каждого эксперимента составляла около минуты. В исследованных ФЖ существенное влияние процесса агрегации частиц магнетита на оптические свойства жидкости наблюдалось не ранее чем через сутки после разбавления. В таком случае можно считать, что значительной агрегации за время проведения экспериментов не возникало и в ФЖ могут присутствовать лишь единичные микроагрегаты, образовавшиеся при производстве.

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

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Примеры зарегистрированных временных профилей передних фронтов ОА-сигналов (нормированных по амплитуде) при акустически жесткой границе

приведены на рис. 2, а. Данные сигналы соответствуют жидкостям с максимальной и минимальной объемными концентрациями магнетита n = 3.5%и n = 0.35%. На рис. 2, б показаны 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). Приведенная на рис. 2, б линейная аппроксимация соответствует зависимости $\ln p(z)$, которая наблюдалась бы в случае среды с пространственно-однородными оптическими свойствами $(\mu_{\text{eff}}(z) = \text{const})$. Для ФЖ наблюдаемая зависимость $\ln p(z)$ не будет являться линейной из-за неоднородности пространственного распределения коэффициента экстинкции света, зависящей от концентрации жидкости.

Максимально возможная глубина зондирования z_{\max} при исследовании ФЖ зависит от величины коэффициента экстинкции света и динамического диапазона D системы регистрации акустических сигналов:

$$\int_{0}^{z} \mu_{\rm eff}(\xi) d\xi \approx \ln D.$$
(2)

Для применяемой в данной работе системы динамический диапазон позволяет измерять экстинкцию света в приповерхностном слое жидкости до глубины $z_{\rm max} \approx 3\mu_{\rm eff}^{-1}$. В случае минимальной концентрации ФЖ (n = 0.35%) $z_{\rm max} \approx 1700$ мкм, а для максимальной концентрации (n = 3.5%) $z_{\rm max} \approx 200$ мкм (см. рис. 2, 6). Минимальная глубина для восстановления распределения $\mu_{\rm eff}$ будет также зависеть



Рис. 3. Пространственные распределения коэффициента экстинкции света по глубине при акустически жесткой границе для ферромагнитных жидкостей на основе (а) воды и (б) керосина



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

от его величины и, соответственно, концентрации исследуемой жидкости. Это связано с тем, что величина $\mu_{\rm eff}c_0\tau_L$ оказывает влияние на форму возбуждаемого в среде ОА-сигнала и ее увеличение выражается в появлении сглаженности вершины сигнала [18, 30]. Для малых глубин зондирования возникает изменение формы фронта, не связанное с реальной неоднородностью коэффициента экстинкции (см. рис. 2, *а* и 2, *б*). Таким образом, проводить процедуру восстановления распределения коэффициента $\mu_{\rm eff}$ по формуле (1) следует только на том участке фронта, где нет влияния этой сглаженности. На рис. 2, *б* это будет соответствовать $z_{\rm max} \approx 20$ мкм для n = 0.35% и $z_{\rm max} \approx 40$ мкм для n = 3.5%.

Восстановление пространственного распределения коэффициента экстинкции света по глубине исследуемой ФЖ $\mu_{\rm eff}(z)$ проводилось с использованием формулы (1), расчет производных осуществлялся с помощью стандартных программных средств. Восстановленные распределения коэффициента экстинкции света по глубине зондирования $\mu_{\rm eff}(z)$ (и их аппроксимации гладкими функциями) для шести выбранных объемных концентраций (0.35%, 0.7%, 1.05%, 1.4%, 2.45%, 3.5%) ФЖ в случае акустически жесткой границы представлены на рис. 3. Погрешности измерения $\mu_{\rm eff}$ определяются точностью метода

расчета производной, а также точностью измерения скорости звука и составляют около 5%. На рис. 4 приведены сравнения пространственных распределений $\mu_{\rm eff}(z)$ для n = 0.35%, n = 0.7% и n = 1.4% для обоих типов жидкостей в случаях акустически жесткой и свободной границ. Из полученных зависимостей следует, что коэффициент экстинкции света в исследованных ФЖ увеличивается с глубиной, причем при одинаковой концентрации магнетита в случае жесткой границы он возрастает гораздо сильнее, чем в случае свободной. Следовательно, тип границы (пластина или воздух) будет оказывать значительное влияние на пространственное распределение частиц магнетита и, соответственно, величины $\mu_{\rm eff}$ в жидкости.

Для демонстрации зависимости степени проявления неоднородности оптических свойств ФЖ при жесткой границе от концентрации частиц магнетита была проанализирована величина коэффициента экстинкции μ_{eff} на нескольких выбранных глубинах z_1 , z_2 и z_3 . Зависимости $\mu_{eff}(n)$ на глубинах $z_1 = 40$ мкм и $z_2 = 200$ мкм для всего исследованного диапазона концентраций приведены на рис. 5, *а*, *б*. Из рисунков видно, что на глубине 40 мкм зависимость $\mu_{eff}(n)$ практически линейна, в то время как для глубины 200 мкм зависимость



Рис. 5. Величина коэффициента экстинкции света в ферромагнитных жидкостях на различных глубинах в зависимости от концентрации частиц магнетита

начинает становиться нелинейной. Для малых концентраций ($n \leq 1.4\%$) методика дает возможность измерения $\mu_{\rm eff}$ на бо́льших глубинах, поэтому на рис. 5, *в*, *г* приведены сравнения зависимостей $\mu_{\text{eff}}(n)$ для $0.35\% \leqslant n \leqslant 1.4\%$ на глубинах z_1, z_2 и на глубине $z_3 = 500$ мкм. Видно, что на глубине жидкости z_3 нелинейность зависимости $\mu_{\rm eff}(n)$ будет проявляться еще сильнее, чем на глубине z_2 . Проводя сравнение рис. 5 и рис. 3, а, б, можно сделать вывод, что для каждой исследованной концентрации жидкости зависимость $\mu_{\rm eff}(z)$ на малых глубинах ($z \approx 40{-}150$ мкм) представляет собой «плато» с незначительным возрастанием μ_{eff} , а на бульших глубинах величина $\mu_{\rm eff}$ начинает заметно возрастать. Это связано с особенностями перераспределения частиц магнетита в приповерхностном слое исследуемой ФЖ.

Для получения количественной связи между объемной концентрацией частиц магнетита в жидкости и изменением величины коэффициента экстинкции света с глубиной было проанализировано его относительное изменение $\Delta \mu_{\rm eff} = \mu_{\rm eff}^{\rm max} - \mu_{\rm eff}^{\rm min}$, где $\mu_{\rm eff}^{\rm min}$ и $\mu_{\rm eff}^{\rm max}$ — минимальная и максимальная величина коэффициента экстинкции в исследуемом диапазоне глубин для данной концентрации. Так как максимальная глубина зондирования ФЖ зависит от величины $\mu_{\rm eff}$, то для того, чтобы учесть различие глубины зондирования в случае разных концентраций, предлагается рассчитать величину относительного изменения коэффициента экстинкции, отнесенную к глубине зондирования жидкости z_{\max} . Рассчитанные зависимости $\Delta \mu_{\rm eff}/z_{\max}(n)$ для двух типов жидкости в случаях жесткой и свободной границ приведены на рис. 6, а. Погрешность величины $\Delta \mu_{\rm eff}/z_{\max}$ определяется точностью измерений минимального и максимального коэффициентов экстинкции, а также величины z_{\max} .

Для того чтобы количественно охарактеризовать структуру приповерхностного слоя жидкости, было предложено дополнительно рассчитать для каждого случая глубину жидкости, на которой относительное изменение коэффициента экстинкции равно фиксированной величине, и построить зависимость этой глубины от концентрации жидкости. Для исследуемых жидкостей была найдена характерная глубина z_{Λ} , на которой относительное изменение $\Delta \mu_{\text{eff}}$ составляло 15%. Такая величина относительного изменения была выбрана исходя из доступного диапазона измеряемых глубин и приблизительно соответствует изменению коэффициента $\mu_{\rm eff}$ в исследуемом диапазоне глубин для максимальной концентрации. Полученные зависимости $z_{\Delta}(n)$ представлены на рис. 6, б.

Из результатов, приведенных на рис. 6, *a*, *б*, следует, что неоднородность структуры и соответственно оптических свойств приповерхностного слоя ФЖ



Рис. 6. Зависимость неоднородности оптических свойств от концентрации частиц и типа несущей жидкости: (а) относительное изменение коэффициента экстинкции, отнесенное к максимальной глубине зондирования и (б) характерная глубина увеличения коэффициента экстинкции

существенно зависят как от величины объемной концентрации частиц магнетита в жидкости, так и от типа несущей жидкости. Для ФЖ на основе воды и керосина неоднородность пространственного распределения коэффициента экстинкции будет отличаться, особенно для низких концентраций магнетита. При этом для высоких концентраций ФЖ характерный рост $\mu_{\rm eff}$ будет наблюдаться на глубинах более чем в два раза меньших, чем для низких концентраций.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из полученных результатов следует, что пространственное распределение частиц магнетита и соответственно коэффициента экстинкции света $\mu_{eff}(z)$ в ФЖ зависит от объемной концентрации частиц магнетита в исследуемой жидкости, типа несущей жидкости и типа границы.

Влияние концентрации частиц магнетита на ее структурную неоднородность, по-видимому, связано с тем, что при разбавлении магнитной жидкости происходит десорбция стабилизатора с поверхности частиц магнетита (см., например, [34, 35]). Стабильность магнитной жидкости зависит от соотношения концентраций магнетита и стабилизатора, которое изменяется при разбавлении [33, 34]. Исходная жидкость с n = 3.5% уже не является стабилизированной, поэтому при жесткой границе эффект увеличения $\mu_{\rm eff}$ с глубиной будет наблюдаться для всего исследованного диапазона концентраций. Влияние типа несущей жидкости, вероятно, является следствием того, что интенсивность десорбции ПАВ при разбавлении жидкости зависит от соотношения диэлектрических проницаемостей несущей жидкости и стабилизатора [28].

Влияние типа границы, по-видимому, связано с тем, что образующийся при разбавлении ФЖ свободный 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. То есть из-за влияния границы возникает искусственная анизотропия структуры магнитной жидкости. Наблюдается граничный эффект, связанный с присутствием твердотельной пластины. Отметим, что на поведение частиц влияет именно наличие пластины, при этом ее акустические свойства сказываются лишь на характеристиках возбуждаемого ОА-сигнала, а пространственное перераспределение частиц определяется физико-химическими свойствами материала пластины по отношению к ФЖ. Подобный эффект должен наблюдаться и в случае пластин с иными акустическим свойствами (например, меньшим акустическим импедансом), создающими импедансный характер границы поглощающей среды.

Таким образом, использование OA-метода позволяет выявлять неоднородность распределения частиц и восстанавливать пространственное распределение оптических свойств в приповерхностном слое магнитной жидкости толщиной в десятки—сотни микрон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Лазерный оптико-акустический метод, представленный в данной работе, 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 неоднородность распределения частиц магнетита в ее приповерхностном слое с высоким пространственным разрешением.

Анализ полученных одномерных пространственных распределений коэффициента экстинкции $\mu_{\rm eff}(z)$ позволяет отметить три фактора, оказывающих влияние на структурную неоднородность магнитной жидкости: влияние объемной концентрации магнетита, типа границы и свойств несущей жидкости.

Влияние границы выражается в том, что при акустически жесткой границе в виде кварцевой пластины 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. 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

- Odenbach S. // Advances in Colloid and Interface Science. 1993. 46. P. 263.
- 2. Такетоми С., Тикадзуми С. Магнитные жидкости: Пер. с японск. М.: Мир, 1993.
- Li Yo., Zhang H., Yang Z. et al. // Optik. 2018. 172. P. 730.
- Ji H., Pu S., Wang X., Yu G. // Optics Communications. 2012. 285. P. 4435.
- 5. Mohapatra D.K., Philip J. // Optical Materials. 2018. 76. P. 97.
- Zhao Y., Zhang Yu., Lv R., Wang Q. // J. Mag. Mag. Mater. 2011. 323. P. 2987.
- 7. Fang X., Xuan J., Li Q. // Nanoscale Research Letters. 2011. **6**. P. 237.
- Shirzadfar H., Nadi M., Kourtiche D. et al. // IRBM. 2015. 36. P. 178.
- 9. Nakatsuka K. // J. Mag. Mag. Mater. 1993. 122. P. 387.
- Lagutkina D. Yu., Saikin M. S. // J. Mag. Mag. Mater. 2017. 431. P. 149.
- Horng H.E, Hong C.-J., Yang H.C. // J. Phys. Chem. Solids. 2001. 62. P. 1749.
- 12. Hong C.-Yi. // J. Mag. Mag. Mater. 1999. 201. P. 178.
- Yang X., Liu Ya., Zheng Ya. et al. // Optics Communications. 2013. 304. P. 83.
- Horng H. E., Yang S. Y., Tse W. S. et al. // J. Mag. Mag. Mater. 2002. 252. P. 104.
- Luo Ya., Lei X., Shi F., Peng B. // Optik. 2018. 174. P. 252.
- 16. Ying Yu., Xu K., Si G. // Optik. 2020. 200. 163561.
- 17. Jin J., Jing D. // Solar Energy. 2017. 155. P. 51.
- Гусев В. Э., Карабутов А.А. Лазерная оптоакустика. М.: Наука, 1991.

- 19. Приезжев А.В., Тучин В.В., Шубочкин Л.П. Лазерная диагностика в биологии и медицине. М.: Наука, 1989.
- Егерев С.В., Лямшев Л.М., Пученков О.В. // УФН. 1990. 160, № 9. С. 111. (Egerev S. V., Lyamshev L. М., Puchenkov O. V. // Sov. Phys. Usp. 1990. 33, N 9. P. 739.)
- Карабутов А. А., Соколовская Ю. Г. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2018. № 6. С. 45. (Karabutov A. A., Sokolovskaya Yu. G. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2018. 73, N 6. P. 622.)
- Карабутов А. А., Пеливанов И. М., Подымова Н. Б., Скипетров С. Е. // Квантовая электроника. 1999.
 № 3. С. 215. (Karabutov A. A., Pelivanov I. M., Podymova N. B., Skipetrov S. E. // Quantum Electronics. 1999.
 № N 12. P. 1054.)
- Грашин П. С., Карабутов А.А., Пеливанов И.М., Подымова Н.Б. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2001. № 2. С. 39. (Grashin P.S., Karabutov A.A., Pelivanov I. M., Podymova N.B. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2001. 56, N 2. P. 44.)
- Симонова В. А., Саватеева Е. В., Карабутов А. А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2009. № 4. С. 35. (Simonova V. A., Savateeva E. V., Karabutov A. A. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2009. 64, N 4. P. 394.)
- 25. Filimonova T.A., Volkov D.S., Proskurnin M.A., Pelivanov I.M. // Photoacoustics. 2013. 1. P. 54.
- Karabutov A.A., Savateeva E.V., Podymova N.B., Oraevsky A.A. // J. Appl. Phys. 2000.87, N 4. P. 2003.
- 27. Zvekov A.A., Nurmukhametov D.R., Korzh M.G. et al. // J. Appl. Spectrosc. 2017. **84**, N 3. P. 413.
- Cunningham V., Lamela H. // Opt. Laser Technol. 2010.
 42. P. 769.
- Асланов Л.А., Захаров В.Н., Карабутов А.А., Подымова Н.Б. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1997. № 3. С. 25. (Aslanov L.A., Zakharov V.N., Karabutov A.A., Podymova N.B. // Moscow Univ. Phys. Bull. 1997. 52, N 3. P. 30.)
- 30. Бурмистрова Л.В., Карабутов А.А., Портнягин А.И. и др. // Акуст. журн. 1978. **24**, № 5. С. 655. (Burmistrova L. V., Karabutov A.A., Portnyagin A.I. et al. // Sov. Phys. Acoust. **24**, N 5. P. 369.)
- Жерновой А. И., Дьяченко С. В. // Научное приборостроение. 2016. 26, № 1 С. 54.
- Cunha F. R., Rosa A. P., Dias N. J. // J. Mag. Mag. Mater.2016. 397. P. 266.
- 33. Yerin K. V. // J. Mag. Mag. Mater. 2017. 431. P. 27.
- 34. Лахтина Е.В., Пшеничников А.Ф. // Коллоидный журнал. 2010. 72, № 2. С. 231. (Lakhtina E.V., Pshenichnikov A. F. // Colloid Journal. 72, N 2. P. 236.)
- 35. Болотов А. Н., Новиков В. В., Новикова О. О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. 60, № 4. С. 75.

Application of the Laser Optoacoustic Method for Studying the Spatial Distribution of the Light Extinction Coefficient in Ferromagnetic Fluids

Yu. G. Sokolovskaya^{1,a}, N. B. Podymova¹, A. A. Karabutov^{2,3}

Lomonosov Moscow State University ¹Faculty of Physics; ²International Laser Center. Moscow 119991, Russia. ³National University of Science and Technology «MISiS». Moscow 119049, Russia. E-mail: ^asokolovskaja.julija@physics.msu.ru.

The possibility of using the laser optoacoustic method for studying spatial inhomogeneities of the optical properties of colloidal solutions is demonstrated. The proposed method for obtaining spatial distributions of the light extinction coefficient in the studied medium is based on the dependence of the time profile of the excited optical-acoustic signal on the absorption and light scattering coefficients in this medium. The solutions are ferromagnetic fluids based on water and kerosene with different volume concentrations of magnetite particles. The diagnostics of the optical properties of these ferromagnetic fluids has been carried out with high spatial resolution. It is shown that in a near-surface layer with a thickness of tens or hundreds of microns, the light extinction coefficient increases with the fluid depth. A nonlinear dependence of the light extinction coefficient on the liquid concentration at depths of more than 200 microns is found. The relative change in the light extinction with depth depends on the concentration of magnetite particles and the properties of the carrier liquid, as well as on the type of acoustic boundary.

Keywords: light extinction coefficient, optoacoustic effect, laser optoacoustic diagnostics, ferromagnetic fluids, magnetic nanoparticles, colloidal solutions, dispersed systems, structural heterogeneity. PACS: 42.25.Bs, 47.57.J-, 47.65.Cb, 78.20.Pa, 78.20.Ci. *Received 17 February 2020.*

English version: Moscow University Physics Bulletin. 2020. 75, No. 4. Pp. 354-362.

Сведения об авторах

- 1. Соколовская Юлия Глебовна аспирант, механик; тел. : (495) 939-53-09, e-mail: sokolovskaja.julija@physics.msu.ru.
- 2. Подымова Наталья Борисовна канд. физ.-мат. наук, ст. преподаватель; тел.: (495) 939-53-09, e-mail: npodymova@mail.ru.
- 3. Карабутов Александр Алексеевич доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-53-09, e-mail: aak@optoacoustic.ru.