

СТОХАСТИЗАЦІЯ КОГЕРЕНТНОГО ОПТИЧНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ, РОЗСІЯНОГО БРОУНІВСЬКИМИ ЧАСТИНКАМИ

Проведено комп'ютерне і фізичне моделювання світлорозсіяння системою броунівських частинок. Встановлено, що часові флуктуації поля інтенсивності зберігають хаотичні властивості руху частинок. Знайдено емпіричні діагностичні зв'язки максимального показника Ляпунова флуктуацій інтенсивності поля розсіяного випромінювання з параметрами світлорозсіюючого середовища.

The computer and physical simulation scattering of light by the system of brownian particles is carried out. It is obtained, that temporary fluctuations of a field intensity saves chaotic properties of driving of particles. It is retrieved empirical diagnostic links of largest Lyapunov exponents of fluctuations of a field intensity with parameters of the dispersive media.

Розсіяння когерентного оптичного випромінювання на броунівських частинках приводить до складної просторово-часової модуляції інтенсивності поля, внаслідок інтерференційного складання парціальних хвиль із випадковими амплітудами та фазами. Часові кореляції поля розсіяного випромінювання визначаються швидкістю руху частинок і геометрією експерименту і є предметом дослідження доплерівської спектроскопії [1,2]. Вперше метод оптичного детектування запропонував Г.С. Горелік у 1947 році [3]. Експерименти Форрестера, Таунса, Каммінса, Пайка та інших, які детально обговорюються в оглядах [4], стали основою нового напрямку – спектроскопії оптичного змішування, що успішно застосовується у фізичних та хімічних дослідженнях, біології та медицині.

У наш час застосування спектроскопії оптичного змішування досягло певного критичного стану. З одного боку, визначення коефіцієнтів трансляційної дифузії макромолекул, еритроцитів, колоїдних частинок, вірусів та інших стало стандартним і досить надійним методом вимірювання [5]. З іншого боку, при дослідженні більш складних систем (полідисперсних, з високою концентрацією частинок, неоднорідних) виникають труднощі, які вимагають удосконалення як теорії, так і експериментальної техніки.

Згідно із сучасними уявленнями, рух броунівської частинки є не лише випадковим але й хаотичним. Більше того – володіє фрактальними

властивостями [6,7]. Тому для опису броунівського руху можна застосувати теорію стохастичних і хаотичних коливань [8]. Постає важливе питання про характер просторово-часової хаотизації поля розсіяного випромінювання, про кількісні діагностичні зв'язки між стохастичними характеристиками середовища і поля, а також чи доцільний стохастичний підхід при визначенні структурних і динамічних характеристик середовища із броунівськими частинками.

В роботі ми розглянемо математичне моделювання руху броунівських частинок, розрахуємо поле розсіяного оптичного випромінювання на них. Проведемо експериментальні дослідження розсіяння світла гідрозоллями сірки. На прикладі максимального показника Ляпунова дослідимо залежність часової хаотизації поля розсіяного випромінювання від геометрії експерименту і параметрів світлорозсіюючого середовища. Покажемо можливість врахування похибки визначення розміру броунівських частинок за допомогою вимірювань максимального показника Ляпунова.

Моделювання руху броунівської частинки

Переміщення x броунівської частинки уздовж осі Ox за час t задається нормальним розподілом ймовірностей:

$$p(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (1)$$

Послідовність таких випадкових величин $\{x_i\}$

є набором незалежних гаусівських випадкових чисел із дисперсією [9]

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 p(x, \tau) dx = 2D\tau, \quad (2)$$

де D – коефіцієнт дифузії, який визначається опором в'язкого середовища рухомій частинці. Для сферичних частинок радіусом R :

$$D = kT/6\pi\eta R, \quad (3)$$

де k – постійна Больцмана, T – абсолютна температура, η – в'язкість середовища.

Координата частинки на осі OX у момент $t=n\tau$ буде:

$$X(t) = \sum_{i=1}^n x_i. \quad (4)$$

У граничному випадку при великих n і малих τ набір з n випадкових чисел переходить у випадкову функцію $X(t)$, яка має такі самі властивості, як і зміщення x [7].

Було розроблено програму для моделювання руху N броунівських частинок, початкове положення яких задавалося за допомогою рівномірного розподілу їхніх координат (X, Y, Z) у межах досліджуваного об'єму L^3 . Розмір частинок задавався гаусівською функцією розподілу з середнім значенням R_0 і дисперсією розмірів σ . Зміщення частинок x, y, z задавалися за нормальним законом (1), причому дисперсія зміщення частинки $\sqrt{2D\tau}$ залежала й від її розміру. Координати частинок після кожного кроку визначалися за допомогою співвідношення (4).

Для зручності розрахунку розподілу поля розсіяного випромінювання вибрана модель розсіювання Релея-Дебая-Ганса [10].

Для монодисперсного ансамблю, такі частинки розсіюють під одним і тим самим кутом інтенсивність, пропорційну R^6 .

Амплітуда поля в довільній точці простору (z_0, ξ, ζ) визначається як сума комплексних амплітуд поля, розсіяного всіма броунівськими частинками:

$$U(\xi, \zeta, z_0) = \frac{4\pi^2 I_0}{\lambda^2} \left[\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right] \times \sum_{i=1}^N \frac{R_i^3 \exp(-ik[r_i + z_0])}{r_i} \quad (5)$$

де $r_i = \sqrt{(z_i - z_0)^2 + (x_i - \xi)^2 + (y_i - \zeta)^2}$ – відстань від i -ї броунівської частинки до точки на площині спостереження, z_0 – відстань між пло-

щиною, в якій розміщений розсіюючий об'єм, до площини спостереження, $x_i, y_i, z_i, \xi, \zeta, z_0$ – прямокутні координати на площині об'єкта і на площині спостереження відповідно, $k=2\pi/\lambda$ – хвильове число, λ – довжина хвилі.

Комплексна амплітуда поля розраховувалася і записувалася у вигляді $U=ReU+iImU$. З неї визначалися амплітуда A , фаза ϕ та інтенсивність поля I .

Об'єкти експериментальних досліджень

Об'єктами фізичного моделювання вибрані гідрозолі сірки [11]. Їх легко отримати шляхом змішування 1-нормальних розчинів соляної кислоти і тіосульфату натрію. Тоді молекулярно диспергована сірка конденсується в крапельки переохолодженої сірки, які однаково збільшуються за розмірами в міру старіння золю. Показник заломлення сірки відносно води рівний 1,44. При відсутності сторонніх ядер конденсації, крапельки формуються тільки після того, як буде досягнуто певне перенасичення розчину. Тоді їх початкові радіуси виявляються порядку 0,01 мкм.

Для того щоб використати гідрозолі сірки для експериментального дослідження, їх необхідно прокалібрувати, тобто поставити у відповідність конкретному часові росту золю певний розмір частинок. Уважаючи, що розмір частинок гідрозолів сірки (0,01-2 мкм) відповідає частинкам Релея-Дебая-Ганса, для їх калібрування ми використовували таблиці світлорозсіювання під редакцією Шіффіна [12]. Суть калібрування полягав у порівнянні експериментально вимірних індикаторів розсіювання з теоретичними, отриманими з таблиць, для конкретних параметрів частинок сірки. Головним критерієм порівняльної оцінки був збіг дифракційних екстремумів в індикаторах розсіювання.

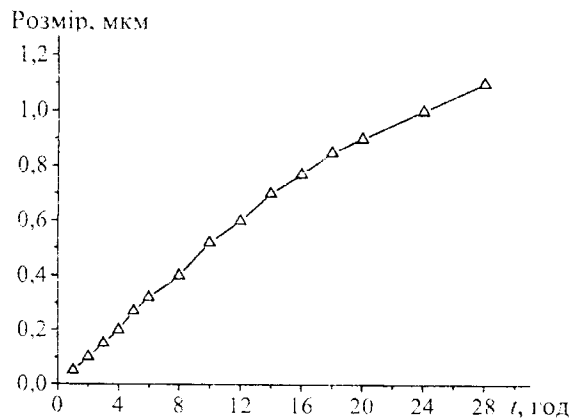


Рис.1. Градувальна залежність розмірів частинок гідрозолів сірки від часу їх росту.

На рис.1 зображено градувальну залежність розмірів частинок гідрозолів сірки від часу їх росту. Відхилення температури довколишнього середовища на $\pm 5^\circ\text{C}$ приводить до відхилення розмірів гідрозолей не більше як на 10%.

Визначення розмірів броунівських частинок

Кореляційна функція поля випромінювання, однократно розсіяного системою броунівських частинок, має вигляд [13]:

$$F_s(u, t) = \exp(-u^2 D_T t), \quad (6)$$

де вектор розсіяння $u = |k - k_R| = \frac{4\pi}{\lambda} n \sin \frac{\theta}{2}$.

Для гаусівського розподілу спектральна густина розсіяного випромінювання дорівнює [4]:

$$S(u, \omega) = N |A|^2 \frac{u^2 D_T / \pi}{(\omega_R - \omega)^2 + (D_T u^2)^2}. \quad (7)$$

Вираз (7) описує контур Лоренца із півшириною $\Delta\omega_{1/2} = u^2 D_T$ і центром при $\omega = \omega_R$.

Згідно з (6) і (7), для гаусівського розподілу маємо [4]:

$$K_R^{(2)}(t) = 1 + \exp(-2u^2 D_T t). \quad (8)$$

Вимірюючи кут нахилу прямої $\ln(K_R^{(2)}(t) - 1)$ (у лінійному наближенні) до осі t , знаходимо значення коефіцієнта дифузії і розмір частинок.

Експериментальні дослідження гідрозолей сірки проводилися для часів росту від 2 до 25 годин, що відповідало, згідно з градувальним графіком, зображеним на рис.1, розмірам частинок сірки від 0,1 до 1 мкм. Вихідна концентрація конденсованих частинок сірки при утворенні гідрозолей у різних джерелах дається по різному [14] і становить величину порядку $3 \cdot 10^9 - 10^{10}$ частинок на 1 мм^3 . Ми зменшували вихідну концентрацію в 100 разів. Найменша досліджувана концентрація становила приблизно $5 \cdot 10^7$ частинок на 1 мм^3 і визначалась здатністю фотоелектронного помножувача ресструвати слабкі розсіяні потоки. Проте це обмеження стосується тільки частинок сірки, менших 0,2 мкм, тому що з ростом радіуса частинок R інтенсивність світлорозсіяння зростає як R^6 .

Зі спектра потужності, згідно зі співвідношенням (7), за його півшириною можна отримати значення коефіцієнта трансляційної дифузії D_T , з якого розрахувати радіус частинок.

На рис.2 зображена залежність півширини спектра потужності $\Delta\omega$ від концентрації частинок для гідрозолей сірки трьох розмірів ($R=0,2; 0,5; 0,9$ мкм) з такими параметрами експерименту: $d=0,1$ мм, $\theta=0,02$, $z_0=100$ мм, $\omega=0,001$.

При малих концентраціях частинок сірки півширина спектра практично не змінюється, а при великих концентраціях починає зростати. Очевидно, це пов'язано з появою ефектів багатократного розсіяння з відповідним розширенням спектра. З прямолінійних ділянок концентраційної залежності півширини спектра потужності ми визначили розмір броунівських частинок. Він, відповідно, виявився 0,31; 0,72 і 1,15 мкм і на 35% перевищує значення оптичних вимірювань при градуванні процесу росту гідрозолей. Причиною цього може бути похибка експериментальних вимірювань, нестабільність температури росту гідрозолей під час експериментального градування гідрозолів сірки. Проте основною причиною може бути збільшення реального розміру частинок сірки за рахунок утворення перехідного шару з молекул води [15]. Цей так званий гіродинамічний радіус приводить до зменшення динаміки частинок, а оптично, за світлорозсіянням, він не відчувається.

Ще більш складна ситуація при дослідженні концентрацій, більших за $5 \cdot 10^9$ частинок на 1 мм^3 . Як ми бачимо із залежностей на рис.2, півширини спектра потужності $\Delta\omega$ різко пішли вверх. Це пов'язано зі зростанням хаотизації поля розсіяного випромінювання при зростанні кратності. Для кількісної оцінки ступеня хаотизації інтенсивності розсіяного випромінювання використали максимальний показник Ляпунова [8].

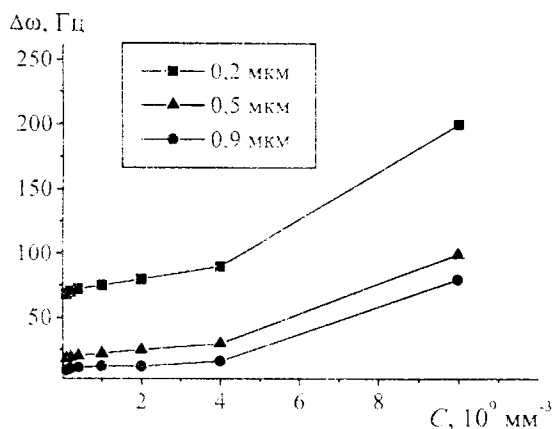


Рис.2. Залежність $\Delta\omega$ від концентрації частинок для гідрозолей сірки трьох розмірів.

Дослідження максимального показника Ляпунова поля випромінювання, розсіяного брουνівськими частками

Показники Ляпунова відіграють важливу роль при вивченні динамічних систем. Вони характеризують середню швидкість експоненціальної розбіжності близьких фазових траєкторій. Якщо d_0 – початкова відстань між двома вихідними точками фазових траєкторій, то через час t відстань між траєкторіями, що виходять із цих точок, буде такою:

$$d(t) = d_0 e^{\lambda t}. \quad (9)$$

Величину λ називають показником Ляпунова [8]. Кожна динамічна система характеризується спектром показників Ляпунова λ_i ($i=1,2,\dots,n$), де n – кількість диференціальних рівнянь, необхідних для опису системи. Для експериментальних даних, отриманих при спостереженні за динамічними системами, наявність додатного показника Ляпунова може бути ознакою існування хаосу в системі. Взагалі кажучи, для хаотичної системи характерна розбіжність фазових траєкторій в одних напрямках і їх збіжність в інших. Тобто у хаотичній системі обов'язково є як додатні, так і від'ємні показники Ляпунова. При цьому сума усіх показників від'ємна, тобто ступінь збігання траєкторій перевищує ступінь розбіжності. Якщо ця умова не виконується, динамічна система нестійка, а поведінка – легко впізнатися. Отже, у більшості випадків, досить обчислити тільки максимальний показник Ляпунова. Додатне значення максимального показника Ляпунова вказує на можливість існування хаосу в системі, а величина цього показника характеризує ступінь хаотичності.

Більшість алгоритмів для обрахунку максимального показника Ляпунова мають деякі недоліки, зокрема, необхідність великої кількості експериментальних даних, відносно складність програмної реалізації алгоритму, велику кількість обчислень, яка збільшує час розрахунку [8]. Користуючись теоретичними викладками, описаними в роботі [16], ми склали алгоритм і програму розрахунку максимального показника Ляпунова, позбавлену вказаних недоліків.

Першим кроком алгоритму є реконструкція фазової траєкторії. Фазова траєкторія зображається у вигляді матриці X , кожний стовпчик якої являє собою вектор у фазовому просторі:

$$X = [\vec{X}_1 \ \vec{X}_2 \ \dots \ \vec{X}_N]^T,$$

де \vec{X}_i – стан системи в момент часу i . Для серії

N вимірів $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$ кожне \vec{X}_i визначається як:

$$\vec{X}_i = [x_i \ x_{i+J} \ \dots \ x_{i+(m-1)J}],$$

де J – часова затримка (затримка реконструкції), m – розмірність вкладення.

Розмірність вкладення звичайно оцінюється за теоремою Такенса, згідно з якою $m > 2n$, де n – порядок системи. Однак описаний метод часто дає правильний результат при меншому значенні m . Затримка реконструкції вибирається рівною часу, за який автокореляційна функція зменшується на $1-1/e$ від свого початкового значення.

Після реконструкції фазової траєкторії алгоритмом передбачено пошук найближчого "сусіда" для кожної точки траєкторії. Під найближчим "сусідом" розуміємо точку \vec{X}_j із мінімальною

віддаллю $d_j(0)$ від неї до опорної точки \vec{X}_i :

$$d_j(0) = \min_{\vec{X}_j} \|\vec{X}_i - \vec{X}_j\|.$$

Пара "сусідніх" точок розбігається з часом експоненційно:

$$d_j(i) = C_j e^{\lambda_1(i \Delta t)},$$

де λ_1 – максимальний показник Ляпунова. Його можна знайти як нахил лінії, визначеної за формулою:

$$y(i) = \frac{1}{\Delta t} \langle \ln d_j(i) \rangle. \quad (10)$$

Тут $\langle \dots \rangle$ означає середнє значення по всім j .

На основі описаного алгоритму складена програма мовою *Pascal*. Для тестування програми застосовувались модельні і експериментальні хаотичні сигнали. Як модельний сигнал використовувалось відображення Хенона:

$$x_{i+1} = 1 - ax_i^2 + y_i; \quad y_{i+1} = bx_i; \quad a=1,4; \quad b=0,3.$$

Результати розрахунку $y(i)$ для відображення Хенона зображені на рис.3. Нахил графіка розраховувався методом найменших квадратів. Отримано значення $\lambda_1=0,403$, що майже збігається з теоретичним значенням $\lambda_1=0,418$.

Експериментальні дослідження максимального показника Ляпунова флукуацій інтенсивності випромінювання розсіяного гідрозолями сірки, не виявили його залежності від розмірів частинок сірки. Це можна пояснити тим, що зміна розміру монодисперсних частинок сірки приводить до зміни загальної інтенсивності поля розсіяного випромінювання, а не до його перероз-

поділу. Проте максимальний показник Ляпунова істотно залежав від концентрації частинок C і кута розсіяння θ .

На рис.4 зображена залежність максимального показника Ляпунова від концентрації для розмірів частинок 0,2; 0,5; 0,9 мкм для геометричних параметрів експерименту, що відповідають наведеним на рис.2.

Спостерігається практично однакова залежність для розглянутих розмірів частинок. Більше того, хід залежностей на рис.2 і рис.4 подібний. Цей факт було взято за основу для методу підвищення точності вимірювання розмірів броунівських частинок за допомогою методу кореляційної спектроскопії. Залежності на рис.2, отримані шляхом нормування кривих рис.4 на коефіцієнти $\lambda_1/\lambda_1^{\min}$, практично не залежать від концентрації броунівських частинок і дають значення розмірів частинок, ближчі до реальних: 0,25; 0,59 і 1,04 мкм, що лише на 20% перевищує значення оптичних вимірювань при градуванні процесу росту гідрозолей.

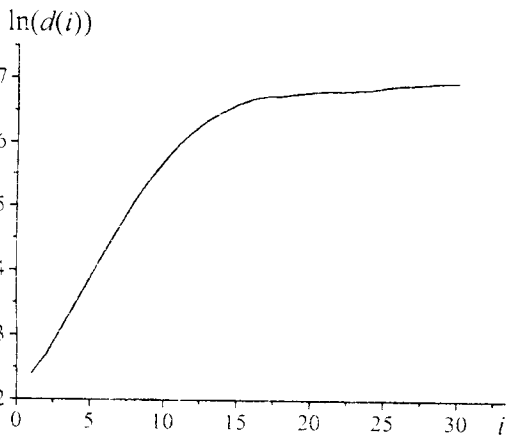


Рис.3. Результати розрахунку $\ln(d(i))$ для відображення Хенона.

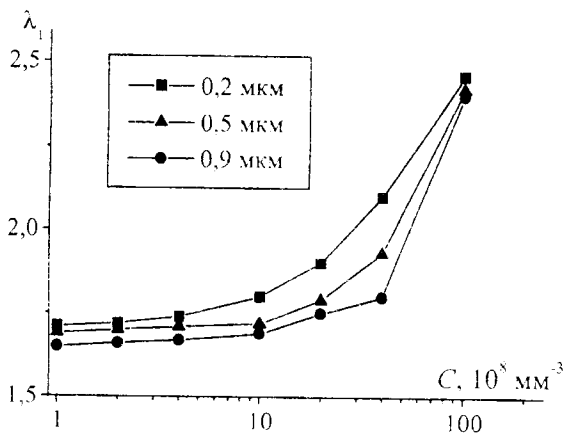


Рис.4. Залежність λ_1 від концентрації для частинок розміром 0,2; 0,5 і 0,9 мкм.

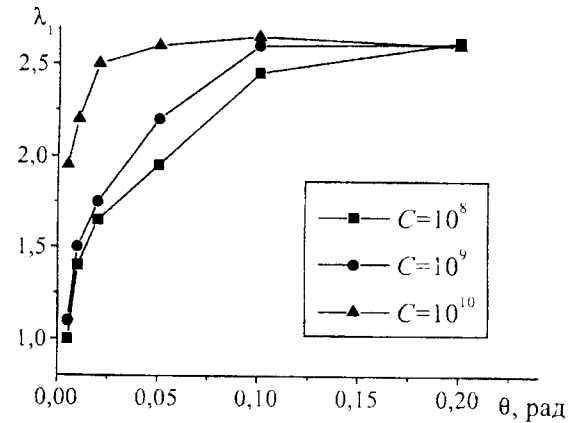


Рис.5. Залежності λ_1 від кута розсіяння θ для трьох концентрацій: 10^8 , 10^9 і 10^{10} частинок на мм^3 .

Досить сильно на поведінку λ_1 впливає збільшення кута розсіяння. На рис.5 зображені залежності максимального показника Ляпунова від кута розсіяння θ для трьох концентрацій: 10^8 , 10^9 і 10^{10} частки на мм^3 . Спостерігається зростання λ_1 з ростом θ і подальшим його насиченням. Причому для більших концентрацій насичення процесу відбувається швидше.

Комп'ютерне моделювання дозволило розглянути ситуації, які проблематично реалізувати в фізичному експерименті. За допомогою комп'ютерного моделювання було встановлено, що розкид броунівських частинок за розмірами на хід показника Ляпунова суттєво не впливає. Дисперсія нормального розподілу за розмірами змінювали від 0 до 0,1 мкм для середнього розміру частинок $\bar{R}=0,3$ мкм.

Висновки

У результаті проведення комп'ютерного і фізичного моделювання світлорозсіяння системою броунівських частинок встановлено, що максимальний показник Ляпунова часових флуктуацій інтенсивності поля розсіяного випромінювання додатний, тобто вони хаотичні.

Стохастичні параметри поля практично не залежать від розміру частинок.

Збільшення концентрації броунівських частинок і зростання кута розсіяння приводить до збільшення хаотизації часових флуктуацій інтенсивності поля розсіяного випромінювання.

Знайдено емпіричні діагностичні зв'язки максимального показника Ляпунова та уширення спектру часових флуктуацій інтенсивності, що дозволило розширити діапазон концентрацій і підвищити точність визначення розмірів броунівських частинок.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Vikram C.S.* Particle Field Holography. - Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
2. *Syvitski P.M.* Principles, methods and application of particle size analysis. - Cambridge: Cambridge University Press, 1991.
3. *Горелик Г.С.* О возможности малоинерционного фотометрирования и демодуляционного анализа света // ДАН СССР. - 1947. - **58**, №1. - С.45-47.
4. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов / Под ред. Г.Камминса и Э.Пайка. - М.: Мир, 1978.
5. *Дубнищев Ю.Н., Ринкевичюс Б.С.* Методы лазерной доплеровской анемометрии. - М.: Наука, 1982.
6. *Brown R.* On the existence of active molecules in organic and inorganic bodies // Phil. Mag. - 1828. - **4**. - P.162-173.
7. *Федер Е.* Фракталы. - М.: Мир, 1991.
8. *Неймарк Ю.И., Ланда П.С.* Стохастические и хаотические колебания. - М.: Наука, 1987.
9. *Einstein A.* Über von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen // Ann. Phys. - 1905. - **322**. - P.549-560.
10. *Van de Хюлст Г.* Рассеяние света малыми частицами. - М.: ИЛ, 1961.
11. *Asano S., Sato M.* Light scattering by randomly oriented spheroidal particles // J.Appl.Opt. - 1980. - **19**, №6. - P.962-974.
12. *Шифрин К.С., Зельмонович И.Л.* Таблицы по светорассеиванию. - Ленинград: Гидрометиздат, 1968.
13. *Келли С.* Молекулярная нелинейная оптика. - М.: Наука, 1981.
14. *Van de Хюлст Г.* Рассеяние света малыми частицами. - М.: ИЛ, 1961.
15. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. - М.: Химия, 1982.
16. *Rosenstein M.T., Collins J.J., Luca Carlo J. De.* A practical method for calculating largest Lyapunov exponents from small data sets // MA 02215. - Boston University, 1992. - 65 p.