

УДК 534.8; 621.3.082.4

На правах рукописи

МАДВАЛИЕВ УМАРХОН

**Разработка новых методов
фотоакустической спектроскопии
конденсированных сред**

Специальности:

01.04.01 - приборы и методы экспериментальной физики,

01.04.06 – акустика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Москва – 2007

Работа выполнена в Физико-техническом институте им. С.У. Умарова
Академии наук Республики Таджикистан

Научные консультанты:

доктор физико-математических наук, профессор В.В. Проклов

доктор физико-математических наук, профессор Т.Х. Салихов

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор А.И. Коробов

доктор физико-математических наук, профессор С.В. Егерев

доктор физико-математических наук, профессор Л.А. Чернозатонский

Ведущая организация: ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН

Защита состоится 19 апреля 2007 г. в 16-00 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.66 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992, Москва, ГСП-2, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, физический факультет МГУ, ауд. 5-19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2007 г.

Учёный секретарь

диссертационного совета

А.П. Ершов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Общая характеристика научного направления и его актуальность.

Оптоакустический или оптико-акустический (ОА) эффект, т.е. явление возникновения акустических волн вследствие поглощения падающего на исследуемый образец модулированного оптического излучения, был открыт в конце 19-го века Александром Беллом. Затем это явление изучалось в работах Тиндаля, Рентгена и Вейнгерова. Однако только появление в начале шестидесятых годов 20-го века лазеров дало по-настоящему мощный толчок для исследования данного эффекта. Чуть позже появился и альтернативный термин фотоакустика (ФА), ставший общепринятым в современной научной литературе. Получив свое возрождение на качественно новом уровне с появлением когерентных источников света, фотоакустика превратилась в один из наиболее быстроразвивающихся методов лазерной спектроскопии. За более чем 40-летний современный период ее развития были выявлены и изучены основные механизмы генерации ОА сигналов в конденсированных средах и разработан целый ряд экспериментальных способов регистрации и количественных измерений амплитудно-фазовых и частотных характеристик изучаемых сигналов.

Первоначально исследования в области фотоакустической спектроскопии ограничивались изучением случая линейного режима возбуждения, при котором амплитуда ФА сигналов относительно мала, а их частота совпадает с частотой модуляции оптического излучения. Несмотря на обилие публикаций, относящихся к этому режиму, многие важные вопросы линейной фотоакустики оставались до недавнего времени неясными или недостаточно исследованными. Среди них можно отдельно отметить следующие: экспериментальное изучение формирования фотоакустического сигнала в твердых телах и жидкостях, учет влияния теплового расширения и теплового насыщения на величину ФА сигнала и форму фотоакустических спектров, исследование механизмов образования ФА сигнала в порошкообразных средах с учетом сильного рассеяния света и сложного

механизма тепловой диффузии, определение абсолютных характеристик теплофизических и оптических характеристик веществ по измерению величин ФА сигнала, сравнение методов ФА спектроскопии с традиционными методами спектроскопии. Именно этот пробел в существующих знаниях и восполняется исследованиями автора настоящей диссертационной работы.

Другой важный аспект фотоакустических явлений состоит в том, что при трансформации большого количества световой энергии в тепловую происходит существенное повышение температуры освещаемой области среды. Из-за пространственного распределения света в оптическом луче возникает новое - пространственно неоднородное, термодинамическое состояние среды. В результате теплофизические и оптические параметры среды становятся зависящими от температуры, и возникает своеобразная «тепловая нелинейность». Очевидно, что такая тепловая нелинейность будет влиять на процесс формирования ОА сигнала. Это влияние может проявляться двояким образом. Во-первых, оно может быть искажающим фактором. Тогда обработка результатов экспериментов, основанная на существующих «линейных» представлениях, становится проблематичной. Во-вторых, из-за тепловой нелинейности могут генерироваться высшие гармоники ОА сигнала, экспериментальное изучение которых может служить дополнительным независимым источником информации. Такие нелинейные фотоакустические явления легко наблюдаемы в эксперименте и они являются второй важной составляющей предмета изучения в настоящей работе.

Актуальность обсуждаемого научного направления связана, с одной стороны, с его широкими и перспективными приложениями в технике и в экспериментальной физике при разработке приборов и устройств для исследования оптических характеристик веществ, для ФА микроскопии оптических и тепловых неоднородностей, а также для послойного анализа этих неоднородностей по глубине. Дело в том, что методы ФА спектроскопии являются бесконтактным и надежным способом измерения

теплофизических и оптических параметров в широком диапазоне их изменения, пригодным для самых разнообразных материалов. Поэтому фотоакустика оказывается незаменимой при исследовании конденсированных сред в различных формах их фазового состояния. Здесь уместно отметить и общую тенденцию усиления материаловедческой направленности, наблюдаемую в последние годы в физических исследованиях. С другой стороны, возбуждение ФА сигналов представляет собой комплексный процесс взаимодействия физических полей различной природы – акустического, оптического и теплового, который может происходить в разнообразных конденсированных средах, что делает этот круг явлений весьма обширной и интересной областью для разнообразных физических исследований. Отмеченные факторы показывают, что фотоакустика является актуальным направлением современной физики, важным как для практических приложений, так и для развития фундаментальных научных знаний.

Основная цель работы заключается в разработке новых методов и создании усовершенствованных фотоакустических экспериментальных установок для исследования оптических и теплофизических характеристик конденсированных сред, в демонстрации их возможностей при изучении свойств материалов в различном агрегатном состоянии и в проведении комплекса экспериментальных и теоретических исследований закономерностей формирования фотоакустического сигнала в конденсированных средах с различной температурной зависимостью теплофизических и оптических параметров.

Основными задачами работы являются:

1. Исследование особенностей формирования ФА сигнала в таких «неудобных» для традиционной спектрофотометрии объектах, как растворы высокой концентрации и порошки с различным размером частиц. Выявление

зависимости параметров ФА сигнала от теплофизических, оптических свойств образцов и подложки, а также геометрии ФА ячейки. Экспериментальное определение абсолютной величины коэффициента оптического поглощения для растворов высокой концентрации, а также изучение возможности обнаружения малого количества сильнопоглощающей компоненты в двухкомпонентных смесях. Разработка методики повышения чувствительности и разрешающей способности ФА метода с применением в качестве источников оптического излучения перестраиваемых лазеров.

2. Разработка и создание сканирующего ФА микроскопа с использованием газомикрофонной схемы регистрации сигнала, изучение возможности обнаружения с его помощью поверхностных и подповерхностных неоднородностей.

3. Исследование механизма формирования ФА сигнала в порошковых средах с учетом сильного рассеяния света и сложного механизма тепловой диффузии. Применение ФА метода для химического анализа сорбентов, включающего исследование концентрационной зависимости ФА сигнала в сорбентах, адсорбированных на кремнеземе.

4. Экспериментальное обнаружение и исследование методом газомикрофонной регистрации особенностей влияния тепловой нелинейности на параметры ФА сигнала, генерируемого в сильнопоглощающих и низкотеплопроводящих системах.

5. Создание теории, описывающей влияние температурной зависимости теплофизических и оптических параметров среды на процесс формирования ФА сигнала и его зависимость от интенсивности и частоты модуляции падающего луча, а также теории возбуждения второй гармоники ФА сигнала в сильнопоглощающих и низкотеплопроводящих средах.

Научная новизна работы

1. Методом ФА спектроскопии исследованы спектры поглощения света для одного и того же вещества в различных его агрегатных состояниях (твердое

тело, порошок и жидкий раствор) и проведено их сравнение со спектрами, полученными методами спектрофотометрии. Такие исследования проведены на примере перманганата калия, ряда полупроводников и солей редкоземельных элементов. Предложен метод определения абсолютной величины коэффициента оптического поглощения различных растворов высокой концентрации.

2. Впервые обнаружен эффект “инверсии” ФА спектров. Исследование эффекта инверсии доказывает, что ФА спектр не всегда соответствует (тождественен) спектру оптического поглощения в исследуемом веществе. Дано объяснение этому факту.

3. В режиме «теплового насыщения» экспериментально изучено влияние теплофизических свойств исследуемого образца и подложки, а также характера теплового контакта образца с подложкой на величину ФА сигнала.

4. Впервые экспериментально показана возможность исследования ФА спектров методом диффузного отражения слабопоглощающих дисперсных сред (порошков), полностью заполняющих ФА ячейку. Установлено, что для образцов подобного рода основной вклад в формирование ФА сигнала вносит периодическое тепловое расширение внутреннего газа.

5. Разработаны и реализованы фотоакустическая ячейка для одновременного измерения спектров поглощения и рассеяния и ячейка для измерения световых потерь в волоконных световодах.

6. Методом газомикрофонной регистрации исследовано влияние тепловой нелинейности на зависимость амплитуды ФА сигнала от интенсивности падающего луча, а также предложен механизм её проявления в эксперименте. Представлена эмпирическая зависимость, описывающая нелинейность, обусловленную тепловыми параметрами среды.

7. Получено решение стационарной задачи пространственного распределения температуры в трёхслойной одномерной модели ФА ячейки с учетом тепловой нелинейности. Показано, что с ростом интенсивности излучения

зависимость температуры от интенсивности не подчиняется линейному закону.

8. Сформулирована нелинейная модель для нестационарного температурного поля в ФА ячейке, которая решена численно. Результаты расчёта показали, что учёт тепловой нелинейности приводит к занижению значения температуры во всех точках ФА ячейки.

9. Развита нелинейная теория ФА эффекта при регистрации сигнала газомикрофонным способом, основанная на линейной аппроксимации температурных зависимостей теплоёмкости и теплопроводности образца и буферного газа. Показано, что тепловая нелинейность исследуемой среды приводит к генерации второй гармоники при газомикрофонной регистрации сигнала. Определены основные особенности сигнала на удвоенной частоте, который может использоваться для определения теплофизических параметров среды.

10. Теоретически исследовано влияние тепловой нелинейности, связанной с температурной зависимостью теплофизических и оптических параметров, на процесс формирования и параметры нелинейного ФА отклика в конденсированных средах.

Новизна предложенных в работе методов подтверждается четырьмя полученными авторскими свидетельствами на изобретения.

Достоверность полученных результатов основана на следующих фактах.

При экспериментальных измерениях наблюдалась статистическая повторяемость результатов, а ошибки измерений, как показал их анализ, были значительно меньше самих измеряемых величин и их интегральных изменений в процессе эксперимента. Калибровка приборов и усреднение результатов измерений проводилось по стандартным для физических экспериментов методикам, что служило гарантией надежности получаемых результатов. Наблюдаемое соответствие ФА спектров, измеренных независимым образом, подтверждало действенность и достоверность

используемых и разрабатываемых методов измерений. Достоверность результатов измерений при слабых интенсивностях света подтверждалось также их общим согласием с существующей теорией ФА явлений. В теоретической части работы использовались надежные, общепринятые методы аналитических и численных расчетов, а также стандартные общие представления исходных уравнений и граничных условий. Этот факт наряду с совпадением предсказаний развиваемой нелинейной теории и существующей линейной теории в пределе слабой интенсивности света позволяет автору быть уверенным в достоверности представляемых результатов.

Практическая значимость работы.

Разработан и изготовлен в 1986 г. первый в СССР автоматизированный ФА спектрометр, позволяющий исследовать спектральные характеристики конденсированных сред в спектральном диапазоне $2 \times 10^2 \div 2 \times 10^3$ нм. По решению Государственного комитета по науке и технике спектрометр передан в НПО «Химавтоматики» Минхимпрома СССР для дальнейших применений при решении задач аналитической химии. Разработанные и изготовленные новые ФА ячейки расширяют возможности существующих ФА спектрометров для изучения спектральных характеристик рассеивающих сред.

Развита методика исследования спектров поглощения различных образцов: твердых тел, порошков, растворов, различных красителей и сорбентов. Предложен метод определения теплофизических свойств различных сред на основе ФА спектроскопии с газомикрофонной схемой регистрации полезного сигнала. Развита методический подход к изучению формирования ФА сигнала в дисперсных и порошкообразных образцах.

ФА метод апробирован для определения состояния красителей на поверхности кремнезема. Метод может использоваться в задачах

аналитической химии, например, для разработки высокочувствительных твердотельных сенсоров.

Создан усовершенствованный ФА микроскоп с газомикрофонной схемой регистрации сигнала, представляющий интерес для диагностики твердотельных образцов различной природы.

Полученные экспериментальные результаты и созданная теория ФА эффекта для сильнопоглощающих и низкотеплопроводящих систем с учетом тепловой нелинейности может служить основой для определения границ применимости линейной зависимости ФА сигнала от мощности падающего излучения и обратимости тепловых процессов, проходящих в областях поглощения световой энергии. Разработанная теория генерации второй гармоники ФА сигнала позволяет использовать эту гармонику в качестве источника независимой дополнительной информации о теплофизических параметрах исследуемых сред, находящихся в ФА ячейке.

Нелинейная теория формирования ФА сигнала с учётом температурных зависимостей оптических и теплофизических величин служит основой для реализации удобного и простого способа определения температурных коэффициентов различных параметров сильнопоглощающих сред путем газомикрофонной регистрации ФА сигнала.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих научных встречах: 2-ом Всесоюзном симпозиуме по оптоакустической спектроскопии (Ташкент, 1977), 3-ей Всесоюзной конференции по аналитической химии (Минск, 1979), Всесоюзном семинаре «Аналитические методы исследования материалов и изделий электронной техники» (Киев, 1983), Республиканской школе-семинаре «Фотоакустический эффект и его применения» (Душанбе, 1984), 5-ой Всесоюзной конференции «Методика и техника ультразвуковой спектроскопии» (Вильнюс, 1984), XIII Всесоюзной конференции по акустоэлектронике и квантовой акустике (Черновцы, 1986), Всесоюзной школе-семинаре «Лазерное оптическое и спектральное

приборостроение» (Минск, 1986), Научно-технической конференции «Акустоэлектрические и фотоакустические методы исследования полупроводников» (Киев, 1987), XIV Всесоюзной конференции по акустоэлектронике и физической акустике твердого тела (Кишинев, 1989), Международном симпозиуме «Фотоакустические и термоволновые явления» (США, Балтимор, 1989), Всесоюзной школе-семинаре «Фотоакустическая спектроскопия и микроскопия» (Душанбе, 1989), Международном симпозиуме по физической акустике (Бельгия, Кортрейк, 1990), 2-ом Международном симпозиуме по акустике (Китай, Нанкин, 1990), Международной конференции по физике конденсированного состояния (Душанбе, 2001; 2004), Международной конференции по современным проблемам физико-химических свойств конденсированных сред (Таджикистан, Худжанд, 2002), Международной конференции «Старение и стабилизация полимеров» (Душанбе, 2002), Международной конференции «Спектроскопия и ее специальные применения» (Киев, 2003), IX Международной школе-семинаре по люминесценции и лазерной физике (Иркутск, 2004), XXX Международной зимней школе физиков-теоретиков «Кауровка-2004», (Челябинск, 2004), 12-ой, 13-ой и 14-ой Международных конференциях по фотоакустике и фототепловым явлениям (Канада, Торонто, 2002; Бразилия, Рио-де-Жанейро, 2004; Египет, Каир, 2007), Международной конференции «Физика конденсированного состояния и нелинейные явления» (Махачкала, 2005), Международной конференции Пакистанского Института Физики (Лахор, Пакистан, 2006), Международной конференции по физике конденсированного состояния и экологических систем (Душанбе, 2006).

Вклад автора. Определяющий вклад в получение результатов настоящей работы был внесен ее автором как при постановке рассматриваемых задач, так и при разработке методов их решения и реализации. Под руководством автора как организатора и руководителя лаборатории фотоакустики в Физико-техническом институте им. С.У. Умарова Таджикской АН в течение многих лет выполнялись многочисленные научно-исследовательские работы

с использованием метода ФА спектроскопии и микроскопии конденсированных сред с газомикрофонной схемой регистрации. Подавляющее большинство работ опубликовано в последние годы в соавторстве с профессором Т.Х. Салиховым и учениками автора, а также в сотрудничестве с ведущими учеными - коллегами из Российской Федерации: В.Е. Лямовым, В.В. Прокловым, А.А. Карабутовым и другими. Под руководством автора по теме диссертации защищены две кандидатские диссертации: А.М. Ашуровым на тему «Фотоакустический эффект в порошкообразных и твердотельных образцах при газомикрофонной схеме регистрации» (1991) и Д.М. Шарифовым на тему «Тепловая нелинейность при газомикрофонной регистрации фотоакустического сигнала в сильпоглощающих средах» (2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано в журналах и сборниках более 60 печатных работ. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Ее общий объем составляет 295 страниц, включая 103 рисунка, 4 таблицы и 301 библиографическую ссылку.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы предмет исследования и цели работы, определена научная и практическая значимость проведенных исследований, представлена информация об апробации и вкладе автора, приведены основные положения, выносимые на защиту, а также кратко изложено содержание диссертации по главам.

В первой главе приведен краткий анализ теоретических и экспериментальных работ по линейной и нелинейной фотоакустической спектроскопии и микроскопии конденсированных сред. Этот анализ, в

основном, опирается на линейную теорию ФА спектроскопии, которая на данный момент стала уже классической. Основные механизмы формирования и генерации ФА сигнала и различные методы его генерации и детектирования, а также аналитические основы его применения при исследовании конденсированных сред изложены в **разделе 1.1**. Там же подчёркиваются широкие возможности применения обсуждаемого бесконтактного метода для определения теплофизических и оптических параметров конденсированных сред в тех случаях, когда другие методы оказываются малоэффективными. Рассматриваются возможности проведения анализа химического состава различных сред ФА методом и другими родственными ему методами. Анализируются преимущества ФА микроскопов, позволяющих выявлять неоднородности и слоистые структуры исследуемых сред. Здесь же вкратце описаны оптоакустические механизмы генерации поверхностных (рэлеевских) волн и их использование для исследования полупроводниковых материалов.

Теоретические основы ФА спектроскопии при газомикрофонном способе регистрации сигнала изложены в **разделе 1.2**. Этот анализ, основанный на классической теории Розенцвейга-Гершо (РГ), показывает ее преимущества и недостатки, условия и границы применимости при исследовании конденсированных сред. Проводится также анализ и других работ, дополняющих теорию РГ с учетом различных механизмов формирования ФА сигнала с газомикрофонной схемой регистрации. В **разделе 1.3** рассматриваются особенности ФА исследования мелкодисперсных сред и порошков. Отмечается, что ФА исследование подобных объектов важно и в интересах фундаментальной науки, и с точки зрения технических и технологических применений, например, при производстве пигментов и красителей, контроле смоговых явлений, при биомедицинских исследованиях, в производстве двигателей внутреннего сгорания, при контролировании сгорания угля, проведении экологического мониторинга, а также во многих других областях. В случае с

порошкообразными образцами важную роль в формировании ФА сигнала играет диаметр (размер) зерен порошка и наличие газа между зернами. Изменение диаметра зерен порошка или расширение газа между ними приводит к изменению оптических и тепловых свойств образца и ФА сигнала. С учетом этих факторов, механизм образования ФА сигнала для порошкообразных, дисперсных, пористых и других подобных сред существенно усложняется как при его теоретическом описании, так и при интерпретации полученных экспериментальных данных.

В разделе 1.4 более подробно обсуждаются физические причины появления тепловых нелинейностей в ФА спектроскопии. Анализируются результаты теоретических и экспериментальных работ, полученные в этом направлении. Обсуждаются факторы, определяющие вклад нелинейности в параметры ФА сигнала. Отмечается, что вторая гармоника ФА сигнала, обусловленная наличием температурной зависимости коэффициента теплопроводности среды, была зарегистрирована и частично исследована при помощи мираж-эффекта и радиометрического способа. Проведен анализ работ последних лет, в которых решалась нелинейная термоволновая задача. Этот анализ показывает, что проблема учёта тепловой нелинейности при газомикрофонном способе регистрации ФА сигнала еще далека от своего решения.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных установок, с помощью которых проводились ФА исследования конденсированных сред с газомикрофонной схемой регистрации. Описание лабораторного макета ФА спектрометра представлено в **разделе 2.1**. Показана блок-схема спектрометра (в классическом варианте), когда источником излучения служит ксеноновая лампа высокого давления (ДСКШ-1000). ФА ячейка, особенности конструкции которой приведены в **разделе 2.2**, приспособлена в основном для исследования твердотельных сред. Для решения спектроскопических задач использовалась нерезонансная ФА ячейка из нержавеющей стали. Ее основные размеры: длина столба газа - $l_g=0,5$ см, диаметр рабочей камеры -

0,8 см; диаметр канала, соединяющего микрофон с рабочей камерой - 0,2 см; длина канала - 0,4 см; объем камеры - $V=2,25 \text{ см}^3$. В разделе 2.3 показан разработанный автоматизированный промышленный ФА спектрометр, в котором система управления и обработки данных осуществлялась на базе микроЭВМ. Он был изготовлен в двух вариантах. Первый вариант включал в себя следующие основные компоненты: микро-ЭВМ, цифро-аналоговый преобразователь (ЦАП) и аналого-цифровой преобразователь (АЦП). В этом варианте электрический сигнал с выхода усилителя подается на вход блока АЦП. В нем происходит преобразование сигнала в цифровой код, обрабатываемый посредством микро-ЭВМ, которая также осуществляет управление сканированием монохроматора, усреднение, хранение и обработку ФА сигнала. Вывод обработанных спектров производится с помощью блока ЦАП на самописец. В целом этот вариант обработки данных приемлем для использования в фотоакустическом спектрометре. Однако относительно грубый шаг квантования использованного АЦП (4мВ), а также стремление к простоте управления и обслуживания спектрометра привели ко второму варианту, отличающемуся от первого использованием серийного промышленного вольтметра, принтера, дисплея и связанного с этим оборудованием программного обеспечения на базе комплекса КСВУ. Для данного ФА спектрометра были разработаны специальная программа и методика испытаний.

В разделе 2.4 описан ФА микроскоп (ФАМ) с оптической системой сканирования на базе пьезодефлекторов и с системой формирования изображения. Для контроля обеими системами ФАМ создан блок управления. Основными элементами ФАМ являются системы пространственного сканирования, регистрации, обработки и формирования изображения. Зачастую управление этими системами в фотоакустических микроскопах осуществляется с помощью мини-ЭВМ, применение которой требует использования дополнительных устройств и программного обеспечения. В разделе 2.5 показаны способы приготовления образцов

(твердотельных, порошкообразных, а также растворов) и методика проведения их исследования. В разделе 2.6 приводятся результаты изучения возможности измерения световых потерь в волоконных световодах фотоакустическим методом. Для этого была разработана конструкция специальной ФА ячейки с различными вариантами размещения волоконного световода. Предложенная фотоакустическая ячейка позволяет проводить измерения без разрушения световодов и, в принципе, с разделением основных составляющих полных потерь света - поглощения и рассеяния. Кроме того, он значительно проще в реализации, чем известный калориметрический метод.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию оптических характеристик различных веществ. Основными параметрами, влияющими на формирование величины ФА сигнала, в общем случае являются толщина образцов l_s и длина тепловой диффузии $\mu_s = (2\chi_s / \omega)^{1/2}$, где χ_s - коэффициент температуропроводности вещества, а $\mu_\beta = \beta^{-1}$ - длина оптического поглощения, β - коэффициент поглощения света. Соотношение этих величин определяет характер зависимости величины ФА сигнала от частоты модуляции. Когда выполняется условие $\mu_s < \mu_\beta$, зависимость величины ФА сигнала от ω подчиняется степенному закону $\omega^{-3/2}$. При этом величина ФА сигнала зависит как от оптических, так и от тепловых свойств веществ. Таким образом, при выполнении вышеуказанных условий ФА методом можно получить информацию и об оптических и о теплофизических характеристиках вещества. Если в процессе эксперимента теплофизические характеристики не меняются, то информацию об оптических характеристиках вещества можно получить в широком спектральном диапазоне. В этой главе описаны результаты эксперимента по применению ФА метода для исследования оптических характеристик таких материалов как монокристаллы, различные порошки и растворы высокой концентрации. Показана возможность измерения абсолютной величины коэффициента

поглощения растворов высокой концентрации. Также изложены некоторые особенности применения лазеров в ФА спектроскопии конденсированных сред.

Особенности ФА исследований отдельных твердотельных образцов и растворов, в качестве которых были выбраны монокристаллы и порошки полупроводника CdS, соли редкоземельных элементов Nd и Pr, порошки и растворы KMnO_4 и т.д., приведены в **разделе 3.1**. Измерения проводились на ФА спектрометрах, описанных в **разделах 2.1 и 2.3**. В **разделе 3.2** описан ФА спектрометр, разработанный для одновременного измерения спектров поглощения и рассеяния.

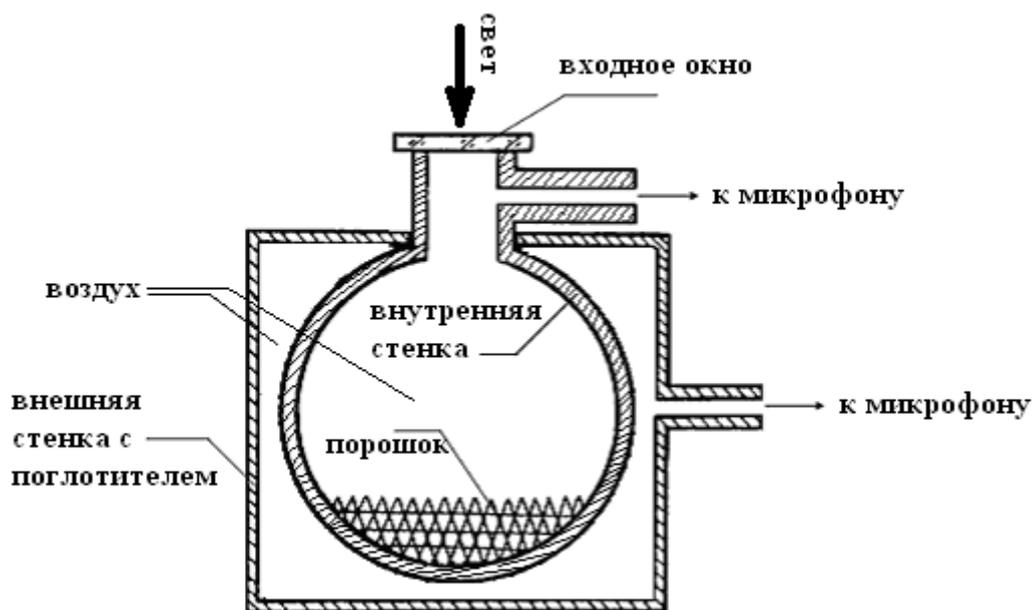


Рис.1. Поперечное сечение ФА ячейки, предназначенной для одновременного измерения спектров поглощения и рассеяния.

Предлагаемая конструкция (Рис.1) позволяет проводить одновременные измерения спектров поглощения и рассеяния. Такие измерения этих спектров значительно повышают точность результатов, поскольку они дают отдельную информацию о том, какая часть излучения поглощается, а какая часть рассеивается.

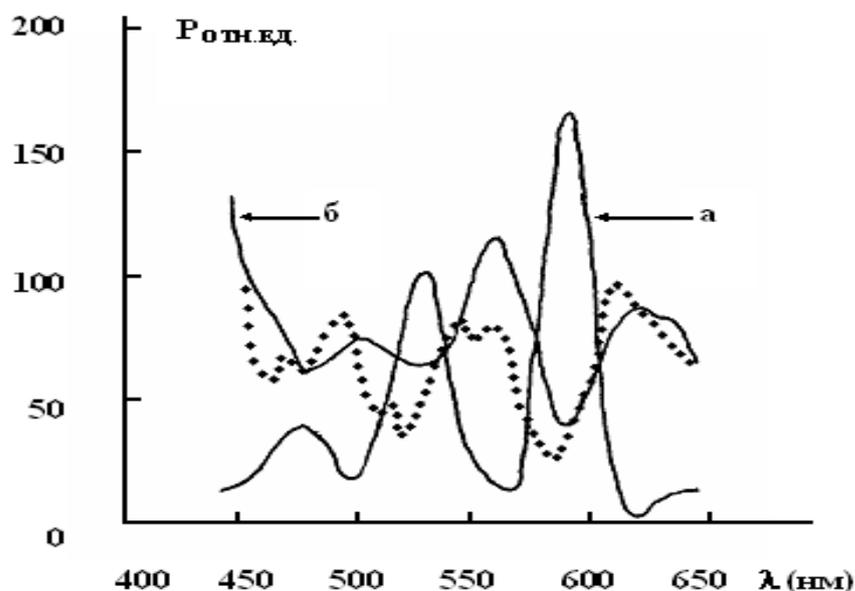


Рис.2. Фотоакустические спектры порошка $\text{Pt}(\text{NO}_3)_3$:

а) поглощения, б) отражения. Пунктирная линия - спектр отражения, полученный методом диффузного отражения.

P - акустическое давление, λ - длина волны оптического излучения.

Возможность одновременного измерения спектров поглощения и рассеяния ФА методом демонстрируется на рис. 2 на примере соли редкоземельного элемента Pr .

Большой интерес представляет исследование растворов высоких концентраций в области максимального поглощения для выяснения границы применения основного закона светопоглощения, а также для определения концентрации растворов. Для определения абсолютной величины коэффициента поглощения растворов и зависимости ФА сигнала от величины концентрации растворов, исследованию которого посвящен **раздел 3.3**, в качестве образцов были выбраны растворы KMnO_4 и $\text{Ru}(\text{III})$. При этом в качестве источника излучения был использован аргоновый лазер с длиной волны 515 нм, соответствующей одному из максимумов поглощения. Концентрация раствора KMnO_4 изменялась от $c = 8,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ до $c = 3,9 \cdot 10^{-1} \text{ м}$, а для $\text{Ru}(\text{III})$ от $c = 1,83 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ до $c = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ м}$. Для расчета абсолютной величины

коэффициента поглощения β сначала была определена абсолютная величина акустического давления в ячейке (значение ФА сигнала), а затем по ее зависимости от концентрации согласно теории Розенцвейга-Гершо (РГ) и теории Макдональда – Ветсела (МВ) с учетом теплового расширения и «теплового насыщения» было определено и абсолютное значение β .

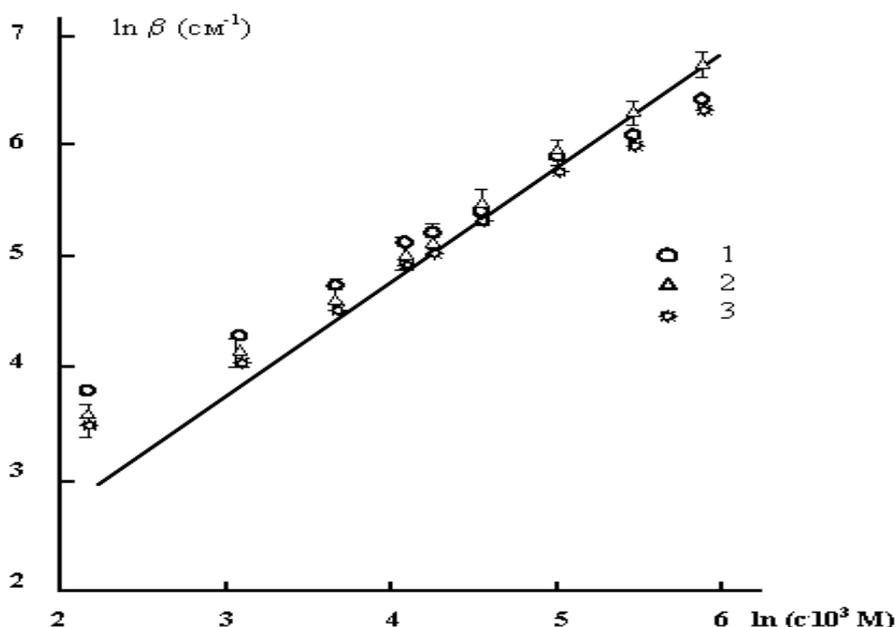


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения света в растворе KMnO_4 от концентрации c : сплошная линия – теоретическая зависимость, 1 - экспериментальная зависимость, вычисленная согласно теории РГ; 2 - экспериментальная зависимость, вычисленная согласно теории МВ с учетом поправки на тепловое расширение; 3 - экспериментальная зависимость, вычисленная с учетом поправок на «тепловое насыщение», при $\lambda = 515 \text{ нм}$ и $f = 637 \text{ Гц}$.

Полученные результаты позволяют при исследовании высококонцентрированных растворов произвести корректировку с учетом особенности возбуждения ФА сигнала в среде и определить более точно зависимость коэффициента поглощения от концентрации раствора. В разделе 3.4 приводятся результаты исследования и обнаружения малого

количества сильнопоглощающего компонента в двухкомпонентных средах. Для выяснения возможности применения ФА метода для количественного анализа многокомпонентных смесей были сняты спектры поглощения смеси порошков арсеназо (III) и непоглощающего в видимой области глинозема Al_2O_3 при различном содержании первого компонента. Выявлено минимально определяемое, абсолютное количество поглощающей компоненты в смеси.

Экспериментальное исследование зависимости ФА сигнала от радиуса светового пучка (лазерного луча), проведенное в **разделе 3.5**, а также анализ полученных результатов показали, что величина ФА сигнала для всех образцов за исключением эбонита не зависит от радиуса пучка при постоянной мощности излучения. Для образца из эбонита обнаружено монотонное возрастание величины ФА сигнала с уменьшением радиуса пучка на поверхности образца. В **разделе 3.6** описана блок-схема экспериментальной установки ФА спектрометра, где в качестве источника света, возбуждающего ФА сигнал, использован изготовленный по специальному заказу перестраиваемый лазер непрерывного действия на органическом красителе с устройством перекачки раствора красителя на базе ионно-аргонового лазера непрерывного действия ЛГН-502. Показано, что применение перестраиваемых лазеров в качестве источника излучения, повышает чувствительность ФА спектрометрии и улучшает разрешение спектров.

Получение частотной зависимости амплитуды (или фазы) в фотоакустике связано с изменением частоты модуляции, последующими процессами стабилизации ФА сигнала, перестройкой аппаратуры, что требует значительного времени. Однако для получения частотных зависимостей можно использовать и гармоники светового потока, появляющиеся при несинусоидальной модуляции светового излучения. Исследованию этих гармоник и посвящен **раздел 3.7**. В результате

предложен экспресс-метод определения частотной зависимости ФА сигнала от частоты модуляции.

Четвертая глава работы посвящена экспериментальному исследованию влияния теплофизических параметров исследуемого образца и подложки на величину ФА сигнала. Приведены результаты экспериментальных исследований зависимости величины ФА сигнала от частоты модуляции излучения при различных условиях формирования ФА сигнала, т.е. при различных соотношениях параметров для исследуемых образцов. В **разделе 4.1** рассмотрены результаты экспериментального исследования формирования фотоакустического сигнала в режиме «теплового насыщения» для образцов монокристаллов *CdSe*, *Ge* и *Si*. Важным показателем для выявления этого режима является зависимость амплитуды сигнала от частоты модуляции, которая, как показано экспериментально, соответствует теоретически предсказанной и имеет вид ω^{-1} . Представляет интерес экспериментальное исследование влияния тепловых свойств подложки на величину ФА сигнала. При проведении эксперимента выбирались условия, при которых длина тепловой диффузии была больше или меньше, чем толщина образца, т.е. тепловой поток мог достигать подложку или, наоборот, ее не достигал. Реализация этих условий осуществлялась с помощью изменения частоты модуляции. В качестве исследуемого образца был выбран монокристалл *Si* толщиной 0,2 мм. Использовались различные подложки: эбонит, латунь, монокристалл *Si*, вода. Наблюдалось качественное совпадение экспериментальной зависимости с теоретической. Небольшое отклонение экспериментальных значений от теоретических можно объяснить наличием воздуха в зазоре между образцом и подложкой, который приводит к появлению дополнительных акустических поршней и увеличению сигнала. Как отмечается в **разделе 4.2**, эффективность генерации ФА сигнала в основном зависит от величины объёмной плотности выделившейся энергии в исследуемом образце и от режима её выделения. Влияние теплофизических свойств исследуемых

образцов на форму ФА сигнала изучается в этом разделе. На примере раствора $KMnO_4$ показано, что в режиме теплового насыщения возникают искажения фотоакустических спектров.

В **разделе 4.3** обсуждается исследование поверхностного и подповерхностного состояния непрозрачных твердотельных образцов (тест - объектов) с помощью ФА-микроскопа с оптическим сканированием, характеристики которого были описаны в **разделе 2.4**. Показано, что при исследовании поверхностной неоднородности оптического типа характер ФА топограммы поверхности от частоты модуляции не зависит. При исследовании неоднородностей, находящиеся под поверхностью непрозрачных объектов, по изменению частоты модуляции, т.е. изменению длины тепловой диффузии, можно выявлять неоднородности на различных глубинах.

Результаты исследований влияния различных факторов на формирование ФА сигнала в мелкодисперсных средах - порошках представлены в **пятой главе**. Дано описание экспериментальной установки, изложены особенности и методика проведения эксперимента по определению величины ФА сигнала в различных порошках. Приведены результаты исследования влияния внутренних пор на величину ФА сигнала в порошках и результаты анализа влияния геометрии частиц порошка на характер ФА сигнала. Рассматриваются вопросы влияния характера рассеяния света на величину ФА сигнала, а также другие вопросы, связанные с особенностью формирования ФА сигнала в порошках. В **разделе 5.1** рассматривается влияние «внутреннего газа» (газ внутри пор) на формирование ФА сигнала при исследовании порошкообразных образцов. Для изучения формирования ФА-сигнала в выбранных порошкообразных образцах и оценки вклада расширения внутреннего газа в зависимости от коэффициента поглощения образца была использована стандартная ФА установка, описанная в **главе 2**. В качестве образцов использован краситель трифенилметанового ряда - малахит зеленый (МЛЗ), адсорбированный на

поверхности макропористого кремнезема марки Силохром-80 со средним диаметром зерен 50 нм и удельной поверхностью 78 мм²/г. Концентрация красителя на поверхности кремнезема с диаметрами зерен от 10 до 360 мкм менялась от $2,5 \times 10^{-9}$ М/г до $2,5 \times 10^{-4}$ М/г. В порошкообразных образцах немаловажную роль в формировании ФА сигнала играет диаметр зерен порошка. Изменения этого параметра в общем случае меняют как оптические, так и тепловые свойства образца. Экспериментально показано, что с использованием полностью заполненной порошком ячейки в порошкообразных образцах величина ФА сигнала формируется за счет двух механизмов: теплопередачи от поверхности образца к приграничному газу и теплового расширения внутреннего газа. Причем каждый из этих механизмов может быть определяющим в формировании ФА сигнала в зависимости от расположения теплового источника в образце.

В разделе 5.2 рассматривается влияние геометрических параметров образца и подложки на формирование ФА сигнала. Проведено исследование зависимости ФА сигнала от размера зерен, частоты модуляции, глубины засыпки порошка в ячейке при различных соотношениях длины оптического поглощения и размера зерен порошка. Определены условия, при которых метод ФАС является эффективным инструментом для исследования оптических характеристик порошков.

Наиболее важными направлениями по применению ФА эффекта в химико-аналитических задачах является определение концентрации красителей, поглощающих примесей, а также изучение состояния отдельных соединений на поверхности сорбента. Раздел 5.3 посвящен исследованию зависимости ФА сигнала от концентрации органических красителей на поверхности кремнезема с использованием в качестве экспериментальных образцов красителей малахита зеленого, адсорбированного на порошке SiO_2 . Полученная нелинейная экспериментальная зависимость от концентрации красителя связана с нелинейными зависимостями констант поглощения и рассеяния от поглощающей способности вещества. Применение теории

Гуревича-Кубелки-Мунка, связывающей константы поглощения и рассеяния с диффузным отражением приводит к выпрямлению экспериментальной зависимости в областях больших концентраций. Наблюдаемые отклонения от линейности в области максимального для эксперимента содержания красителя могут быть связаны с их агрегацией на поверхности адсорбата, что проявляется в уширении ФА спектра. В **разделе 5.4** изложены вопросы исследования поверхности и поверхностных явлений, связанных главным образом с решением фундаментальных проблем химического взаимодействия на границе раздела твердое тело – жидкость и газ. Методом ФА спектроскопии изучено состояние родаминовых и трифенилметановых красителей на поверхности некоторых сорбентов (кремнезема, модифицированного алкилсиланами). Наблюдаемые в ФА спектрах уширение спектров и смещение максимумов поглощения указывает на изменение характера взаимодействия при очень больших концентрациях красителя, что свидетельствует о больших возможностях ФА метода. Исследование окрашенных порошкообразных образцов методами ФА спектрометрии и диффузного отражения и сравнение полученных результатов проведены в **разделе 5.5**.

В фотоакустике дисперсных сред наиболее сложным является учет вклада рассеянного образцом света, зависящий от размеров зерен порошка, качества поверхности зерен и упаковки образца. Влияние рассеянного света в ФА спектрах появляется в области «фонового сигнала», полосы которого обычно появляются между полосами поглощения. Как было отмечено в предыдущих разделах, при определенных условиях ФА спектр определяется параметрами рассеянного в порошке света. Это условие было выявлено при полностью заполненной ячейке. Однако изменения условий рассеяния можно достичь также и при постоянных геометрических характеристиках ячейки за счет изменения толщины засыпки в нее порошка. В **разделе 5.6** приводятся результаты исследований влияния рассеянного света на форму ФА спектров дисперсных сред. В качестве исследуемых образцов были использованы

порошок дидимового стекла, солей редкоземельных элементов, имеющих характерные полосы поглощения в видимой области спектра, а также краситель, адсорбированный на кремнеземе. Впервые наблюдалась инверсия ФА спектра, т.е. превращение спектра поглощения порошка в спектр рассеяния. Дано качественное объяснение этому явлению.

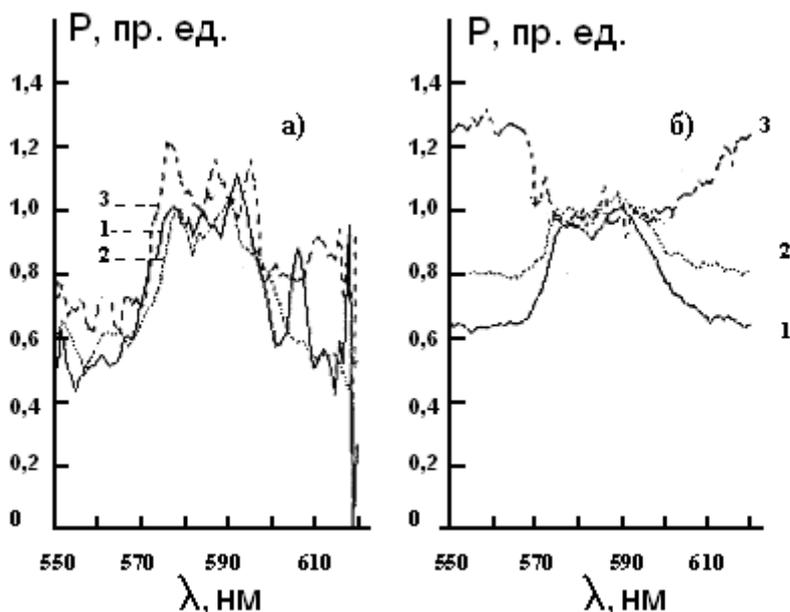


Рис. 4. ФА спектры порошка дидимового стекла с различным диаметром зерен d при частоте модуляции 600 Гц: а - монослой; б – полислой;
 1) $d < 60$ мкм, 2) $60 \text{ мкм} < d < 100 \text{ мкм}$, 3) $400 \text{ мкм} < d < 500 \text{ мкм}$.

Шестая глава посвящена экспериментальному и теоретическому изучению влияния тепловой нелинейности (ТН), обусловленной температурной зависимостью теплофизических и оптических параметров среды, на характеристики ФА сигнала. Ввиду сложности построения теории нелинейного ФА отклика сильнопоглощающих сред и его составляющих - основной и второй гармоник - сначала рассматриваются вклады ТН, обусловленной теплофизическими параметрами, а затем учитывается температурная зависимость оптических величин.

Раздел 6.1 посвящен экспериментальному исследованию особенностей проявления тепловой нелинейности в сильнопоглощающих и

низкотеплопроводящих средах, где в трёх подразделах поэтапно рассматриваются все особенности проявления ТН. В подразделе 6.1.1 рассматривается начальная стадия проявления тепловой нелинейности в зависимости амплитуды ФА сигнала от интенсивности излучения, и приводятся результаты экспериментальных исследований с использованием He-Ne лазера и эбонита (сильнопоглощающего и низкотеплопроводящего материала) в качестве образца. Далее в подразделе 6.1.2 исследуется более общая картина проявления ТН с использованием аргонового лазера. Результаты экспериментальных исследований, иллюстрируемые рис. 5, показывают, что режим тепловой нелинейности для исследуемого образца эбонита имеет место почти при всех используемых значениях интенсивности оптического излучения.

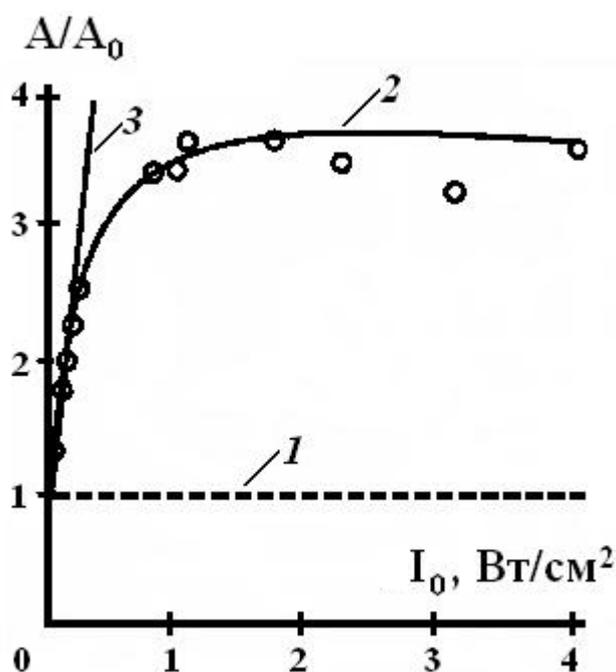


Рис. 5. Зависимость нормированного значения амплитуды ФА сигнала A/A_0 на частоте 173 Гц от интенсивности излучения I_0 : светлые кружки – результаты измерений для эбонита, 1 - результаты измерений для стали, 2 - найденная эмпирическая зависимость для эбонита, 3 - линейная аппроксимация зависимости для эбонита.

Разлагая эмпирически полученную функцию $A/A_0 = 1 + K_0(1 + \exp(-bI_0))$ в степенной ряд по интенсивности освещения I_0 , можно выделить линейный член в зависимости амплитуды ФА сигнала $A(I_0)$: $A/A_0 = K = 1 + K_0 b I_0$, где $K_0 = 2,6$ и $b = 3,131 \text{ см}^2/\text{Вт}$. Показано, что при значениях интенсивности падающего луча $I_0 > 1 \text{ Вт/см}^2$ ускоряется процесс термической деструкции образца, а при $I_0 > 5 \text{ Вт/см}^2$ происходит его полное разложение. В этой связи были выполнены масс-спектрометрическое и теплофизическое исследования образцов, результаты которых приведены в **подразделе 6.1.3**.

В последующих разделах данной главы рассматривается теоретическое описание влияния ТН на формирование ФА сигнала с учетом различных вкладов (в основном теплофизических и оптических параметров) в формирование ТН. В этой связи в **разделе 6.2** теоретически исследованы особенности проявления тепловой нелинейности, обусловленной температурной зависимостью только теплофизических параметров среды, когда оптические величины считаются не зависящими от температуры. Предложена теория возмущений, позволяющая провести вычисление нелинейного вклада в ФА сигнал, регистрируемого газомикрофонным способом. Таким образом, в **подразделе 6.2.1** рассматривается математическая модель нелинейной задачи, исходя из трехслойной и одномерной модели ФА камеры, состоящей из газового слоя (g), образца (s) и подложки (b). При этом изменения температур ограничивались областью, далекой от фазовых переходов и термической деструкции образца. Температурные зависимости изобарной теплоемкости единицы объема $C(T) = \rho(T)C_p(T)$, где ρ - плотность, а C_p - изобарная теплоемкость единицы массы системы, и теплопроводности $\kappa_i(T)$ для всех слоев выражаются линейными зависимостями вида $C_i = C_i^{(0)}(1 + \delta_i T')$, $C_{pi} = C_{pi}^{(0)}(1 + \delta_{pi} T')$, $\kappa_i = \kappa_i^{(0)}(1 + \delta_{2i} T')$, где $i = g, s, b$, T' - приращение температуры, $\delta_i, \delta_{pi}, \delta_{2i}$ - температурные коэффициенты теплофизических величин, $\delta_i = \delta_{1i} - \beta_{Ti}$, β_{Ti} -

коэффициент теплового расширения. В **подразделе 6.2.2** рассматривается влияние ТН на стационарное температурное поле в ФА ячейке при учете наличия тепловой нелинейности в коэффициенте теплопроводности. Проведенный литературный поиск показал, что даже для линейного случая, когда теплофизические и оптические величины исследуемой среды являются постоянными, нестационарное тепловое поле для ФА камеры, приспособленной для измерения параметров ФА сигнала микрофонным способом, до настоящего времени не рассматривалось. Теоретическому исследованию такого поля в линейной постановке задачи посвящен **подраздел 6.2.3**. В случае нелинейной модели эта задача решается численно в **подразделе 6.2.4**. Численные расчеты, проведенные в **подразделах 6.2.2 и 6.2.4**, показали, что нагрев поверхности подложки, контактирующей с низкотеплопроводящим образцом, в 30-50 раз меньше нагрева поверхности образца, контактирующего с газовым слоем. Этот факт позволяет считать, что в данном случае влияние ТН на параметры ФА сигнала, обусловленного теплофизическими параметрами подложки, пренебрежимо мало. Все последующие вычисления проведены именно для этого случая.

Как уже подчеркивалось, ввиду сложности проблемы учета влияния ТН на параметры ФА сигнала целесообразно ее упрощенное рассмотрение в тех частных случаях, когда вклад некоторых факторов можно исключить. В следующем **подразделе 6.2.5** принимается во внимание лишь температурная зависимость теплофизических величин, а оптические величины считаются не зависящими от температуры. Развита теория возмущения, которая позволила определить нелинейную составляющую акустического давления $\delta p_{1N}(\omega)$.

Для суммарного возмущения давления на основной частоте $\delta p_{1F} = \delta p_L + \delta p_{1N}$ получено выражение

$$\delta p_{1F} = \delta p_L K_{1N} \exp(-i\psi_{1N}), \quad (1)$$

где δp_L - линейная составляющая возмущения давления, K_{1N} и ψ_{1N} - соответственно коэффициент нелинейности и сдвиг фазы первой гармоники,

связанные с ТН, которые являются сложными функциями параметра $\mu_s\beta$, интенсивности подающего луча I_0 и температурных коэффициентов теплофизических величин.

Результаты численного расчета характеристик нелинейного ФА сигнала показывают, что частотные зависимости этих величин довольно сложны. Асимптотические выражения, соответствующие низким и высоким частотам относительно характерной частоты $\omega_c = 2\chi\beta^2$ (χ - коэффициент температуропроводности), имеют вид

$$\delta p_F / \delta p_L = K_{1N(0)} = 1 + 0,5\Theta_0((\delta_{2g} + \beta_{Tg} - \delta_{1g}) - (\delta_{1s} - \beta_{Ts} + \delta_{2s})) \text{ при } \omega \ll \omega_c \quad (2)$$

$$\delta p_F / \delta p_L = K_{1N(\infty)} = 1 + 0,5\Theta_0((\delta_{2g} + \beta_{Tg} - \delta_{1g}) - 2(\delta_{1s} - \beta_{Ts})) \text{ при } \omega \gg \omega_c. \quad (3)$$

Отсюда следует, что при $\mu_s\beta \ll 1$ температурная зависимость коэффициента теплопроводности образца, определяемая коэффициентом δ_{2s} , не влияет на амплитуду нелинейной составляющей ФА сигнала.

На рис. 7 представлена зависимость коэффициента нелинейности $K_{1N(0)}$ от интенсивности падающего света для полимера ПММА, полипропилена и оксида циркония. Как видно из рисунка, коэффициенты K_{1N} могут быть больше или меньше единицы для разных материалов, т.е. увеличение интенсивности падающего излучения может приводить как к увеличению, так и к уменьшению вклада ТН в ФА сигнал.

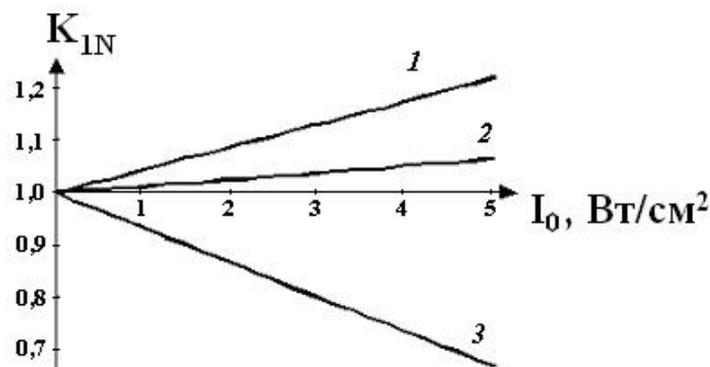


Рис 7. Зависимость коэффициента тепловой нелинейности ФА сигнала $K_{1N(0)}$ от интенсивности падающего луча I_0 для ZrO_2 - 1, полипропилена - 2, и полимера ПММА - 3.

Анализ и поиск работ, которые могли бы иметь отношение к теории генерации второй гармоники тепловых волн, выполненный в **разделе 1.4** применительно к газомикрофонному способу регистрации ФА сигнала, показал отсутствие каких-либо публикаций по этому вопросу. Восполнению этого пробела и посвящен **подраздел 6.2.6**. Как и раньше, здесь учитывается ТН, связанная только с температурной зависимостью теплофизических величин. Для акустического давления на второй гармонике ФА сигнала получено выражение

$$\delta p_{2N}(\omega, t) = \frac{\gamma p_0 A_0^2 I_0^2 \mu_{2g} \mu_s^2}{32\sqrt{2} l_g T_0 (\kappa_s^{(0)})^2} K_2(\omega) \exp [i(2\omega t - \Psi_2)], \quad (4)$$

где коэффициент $K_2(\omega)$ является функцией параметра $\mu_s \beta$, интенсивности падающего луча I_0 и термических коэффициентов теплофизических величин; Ψ_2 - фаза второй гармоники.

Выражение (4) показывает, что зависимость амплитуды ФА сигнала на второй гармонике от интенсивности падающего луча, как и следовало ожидать, является квадратичной, а частотные зависимости амплитуды и фазы являются довольно сложными и могут быть рассчитаны лишь численно. В асимптотических случаях $\omega \ll \omega_c$ и $\omega \gg \omega_c$ из (4) получим

$$\delta p_{2(0)}(2\omega, t) = \frac{\gamma p_0 A_0^2 I_0^2 \mu_s^2 \mu_{2g}}{32\sqrt{2} l_g T_0 (\kappa_s^{(0)})^2} K_{2(0)} \exp[i(2\omega t - 3\pi/4)], \quad (5)$$

$$\delta p_{2(\infty)}(2\omega, t) = \frac{\gamma p_0 A_0^2 \beta^2 I_0^2 \mu_s^4 \mu_{2g}}{32\sqrt{2} l_g T_0 (\kappa_s^{(0)})^2} K_{2(\infty)} \exp[i(2\omega t - 5\pi/4)], \quad (6)$$

где $K_{2(0)} \approx (1 + 1/\sqrt{2})^{-1} |2\delta_{2g} - \delta_g - \sqrt{2}\delta_s - 2\delta_{2s}|$ и $K_{2(\infty)} = (2 + \sqrt{2})^{-1} |2\delta_{2g} - \delta_g - (2 + \sqrt{2})\delta_s|$ - комбинации термических коэффициентов теплофизических величин газа и образца. Из (5) следует, что при низких частотах $\delta p_{2N(0)}(2\omega) \sim \omega^{-3/2}$, в то время как $\delta p_L(\omega) \sim \omega^{-1}$. Запаздывание фазы в этом случае составляет $\Psi_{2(0)} = 3\pi/4$, а для основной гармоники $\Psi_1 = \pi/2$. При высоких частотах согласно (6)

$\delta p_{2N(\infty)}(2\omega) \sim \omega^{-5/2}$, хотя $\delta p_L(\omega) \sim \omega^{-3/2}$; для фазы $\Psi_{2(\infty)} = 5\pi/4$, тогда как $\Psi_1 = 3\pi/4$.

Для получения полной картины частотных зависимостей амплитуды и фазы второй гармоники ФА сигнала необходимо проведение численных расчетов. Такая зависимость для амплитуды, как следует из (4), определяется только коэффициентом $K_2(\omega)$. Результаты численного расчета зависимости $K_2(\omega)$ для ПММА, полипропилена и оксида циркония приведены на рис. 8. Частотная зависимость фазы этого ФА сигнала для тех же систем представлена на рис. 9.

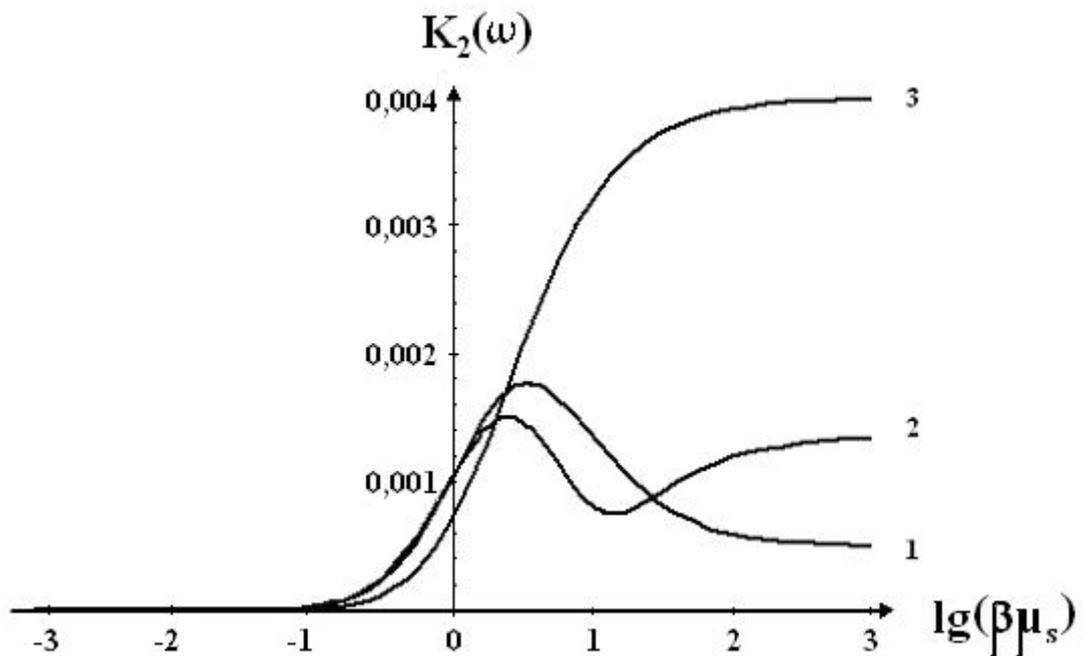


Рис. 8. Зависимости $K_2(\omega)$ от параметра $\beta\mu_s$ для ПММА - 1, полипропилена - 2, и оксида циркония - 3.

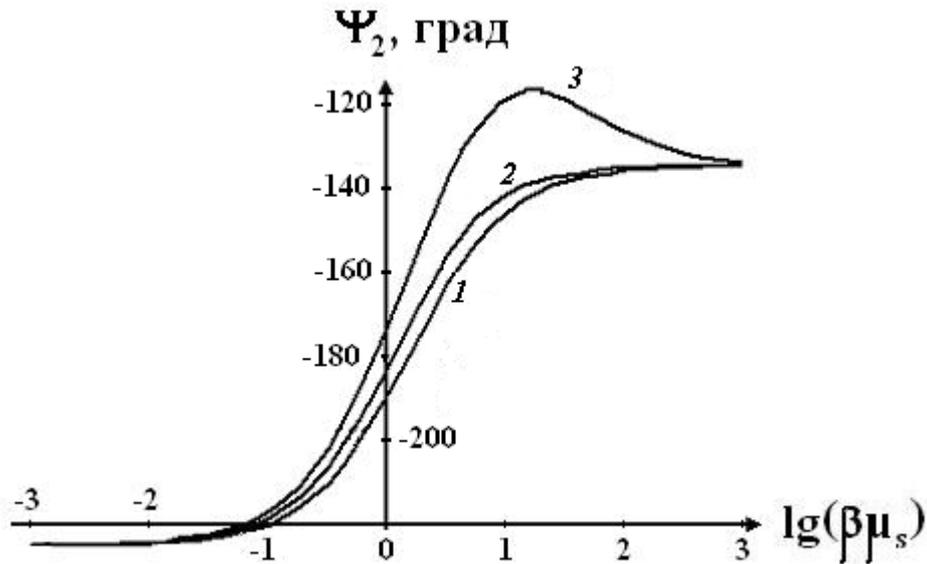


Рис. 9. Зависимости фазы второй гармоники ψ_2 от параметра $\mu_s\beta$ для оксида циркония - 1, эбонита – 2, и ПММА - 3.

Раздел 6.3 работы является логическим продолжением предыдущего и посвящен построению теории формирования нелинейного ФА отклика с дополнительным учетом температурной зависимости поглощающей способности среды $A(T)$. В математической модели задачи при стационарном тепловом поле (**подраздел 6.3.1**) температурную зависимость $A(T)$, как и зависимости для теплоемкости C_p и теплопроводности κ , считаем линейной, т.е. имеющей вид $A(T) = A_0(1 + \delta_3 T')$, где $A_0 = A(T_0)$, δ_3 - температурный коэффициент. В частности, для температурного поля освещенной поверхности образца такая линейная аппроксимация дает

$$\Theta_0 = \{[(1 - b_1\delta_3)^2 + 2b_1\delta_{2s}]^{1/2} - (1 - b_1\delta_3)\}\delta_{2s}^{-1}, \quad (7)$$

где $b_1 = lI_0A_0/2\kappa_s^{(0)}$, l - толщина образца. Результаты численного расчета зависимости Θ_0 от I_0 для кварцевого стекла и ПЭВД показали, что с ростом I_0 искомая зависимость постепенно переходит к степенной $\Theta_0 \sim I_0^{1/2}$.

Решение задачи о влиянии температурной зависимости теплофизических и оптических величин на параметры основной гармоники

ФА сигнала представлено в подразделе **6.3.2**. Для отношения полной амплитуды ФА сигнала $\delta p_F = \delta p_L + \delta p_N$ к линейной получено выражение

$$\left| \frac{\delta p_F}{\delta p_L} \right| - 1 = K_{1N(T,O)} \Theta_0, \quad (8)$$

где $K_{1N(T,O)} = 2\delta_3 - 0,5(\delta_{1s} + \delta_{2s} + \delta_{1g} - \delta_{2g} - \beta_{Ts} - \beta_{Tg})$ - комбинация термических коэффициентов теплофизических и оптических величин, являющаяся эффективным коэффициентом нелинейности, характеризующим соответствующие вклады в генерируемый ФА сигнал на основной частоте. Зависимость $\delta p_F / \delta p_L$ от интенсивности падающего луча I_0 аналогична зависимости Θ_0 от I_0 , описанной в подразделе 6.3.1.

В подразделе **6.3.3** рассматривается влияние температурной зависимости оптических величин на параметры второй гармоники ФА сигнала. Для акустического давления второй гармоники ФА сигнала получено выражение

$$\delta p_{2N}(2\omega) = \frac{I_0^2}{B} K_{2N(T_0)} \exp[i(\omega t - 3\pi/4)], \quad (9)$$

где $B = 16l_g T_0 (\kappa_s^{(0)})^2 / [(A^{(0)})^2 \mu_s^2 \mu_{2g}]$, а $K_{2N(T_0)} = \sqrt{2}\delta_3 + (2 + \sqrt{2})^{-1} [2\delta_{2g} - \delta_g - \sqrt{2}\delta_s - \delta_2]$ - коэффициент нелинейности, вызванный тепловой нелинейностью теплофизических и оптических величин.

Результаты численного расчета относительной амплитуды сигнала на удвоенной частоте δp_{2N} в зависимости от интенсивности падающего оптического излучения для кварцевого стекла и ПЭВД при частоте $\omega = 10^2$ Гц показаны на рис. 10.

Таким образом, из выражения (9) следует, что ФА сигнал на частоте 2ω может быть генерирован только благодаря ТН, и при этом зависимость его амплитуды от интенсивности является квадратичной, а частотная зависимость имеет вид $\delta p_{2N}(2\omega) \sim \omega^{-3/2}$, в то время как для линейной составляющей $\delta p_L(\omega) \sim \omega^{-1}$.

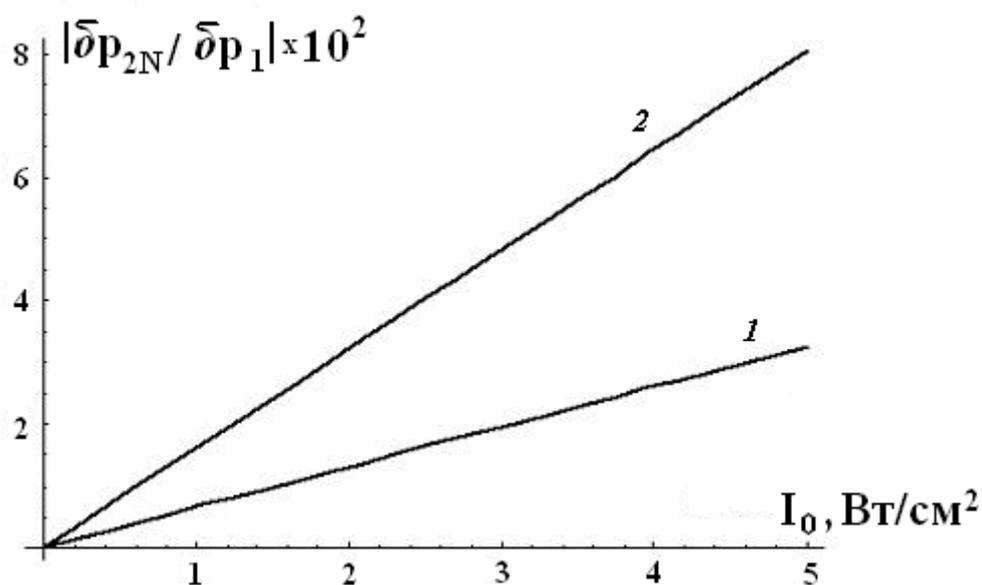


Рис. 10. Зависимость $|\delta p_{2N} / \delta p_1|$ от интенсивности падающего луча I_0 для кварцевого стекла - 1 и ПЭВД - 2 при $\omega = 10^2 \text{ с}^{-1}$.

Основные результаты и выводы работы.

1. Разработаны и реализованы новые фотоакустические экспериментальные установки с использованием газомикрофонной схемы регистрации, на основе которых созданы лабораторный и промышленный варианты ФА спектрометров с монохроматическими источниками света и перестраиваемыми лазерами. Предложены новые методики проведения ФА экспериментов, существенно повышена чувствительность создаваемого экспериментального оборудования, расширены его возможности и области применения, а также автоматизированы процессы измерения, что обеспечивает проведение экспресс-анализов. Разработаны и изготовлены фотоакустические ячейки для одновременного измерения спектров оптического поглощения и отражения веществ и определения световых потерь в световодах.

2. Исследована зависимость фотоакустического сигнала от частоты модуляции в режиме «теплового насыщения» для полупроводниковых кристаллов Si , Ge , $CdSe$, а также влияние подложки из эбонита, кремния, латуни на величину фотоакустического сигнала в кремнии. Предложен метод определения теплофизических свойств веществ по ФА сигналу в режиме «теплового насыщения».
3. Экспериментально исследованы особенности формирования ФА сигнала в таких «неудобных» для традиционной спектрофотометрии объектах, как растворы высоких концентраций, порошки с различным размером частиц, красители, сорбенты.
4. Экспериментально ФА методом определены абсолютные величины коэффициента оптического поглощения растворов высокой концентрации $KMnO_4$ и $Ru(III)$. Показана возможность обнаружения по ФА спектрам малого количества сильнопоглощающей компоненты арсеназо (III) в двухкомпонентных смесях порошков арсеназо (III) + Al_2O_3 .
5. Разработан и изготовлен ФА микроскоп с оптическим сканированием с использованием газомикрофонной схемы регистрации сигнала. Обнаружены и исследованы поверхностные и подповерхностные неоднородности в ряде твердотельных образцов. Предложен экспресс-метод определения частотной зависимости параметров ФА сигнала с использованием несинусоидальной модуляции оптического излучения.
6. Экспериментально исследован механизм формирования ФА сигнала в порошкообразных образцах с различными оптическими и геометрическими параметрами. На основе исследований процессов формирования ФА сигнала в окрашенных соединениях показано, что при умеренно низких коэффициентах поглощения ($\beta < 1 \text{ см}^{-1}$) основной вклад в величину сигнала вносит тепловое расширение внутреннего газа. При более высоких коэффициентах поглощения ($\beta > 10 \text{ см}^{-1}$) доминирующую роль играет тепловой поток от образца к приграничному слою газа в ФА ячейке. Впервые экспериментально показана возможность исследования спектров диффузного

отражения слабопоглощающих порошкообразных образцов с помощью специальной, полностью заполненной порошком ячейки.

7. Проанализированы концентрационные зависимости ФА сигнала в сорбентах, адсорбированных на кремнеземе. Разработаны методические основы исследования окрашенных соединений. На основе модельных экспериментов установлено, что на поверхности кремнезема при низких степенях заполнения поверхности красителем образуются их димерные молекулярные агрегации. Показано, что агрегация молекул красителя происходит в основном в порах сорбента, а на его поверхности молекулы красителя могут находиться в мономерном состоянии.

8. Экспериментально впервые обнаружено и исследовано влияние тепловой нелинейности, обусловленной температурной зависимостью теплофизических и оптических параметров сильнопоглощающих и низкотеплопроводящих сред типа эбонит, что в свою очередь приводит к зависимости амплитуды ФА сигнала от интенсивности падающего луча. Выявлено, что эту зависимость по диапазону изменения интенсивности I_0 условно можно разделить на три области. В первой области при $I_0 \leq 0,5 \text{ Вт/см}^2$ справедлива зависимость $\delta P_{NL} \sim I_0^2$. Во второй переходной области $0,5 \text{ Вт/см}^2 < I_0 < 1 \text{ Вт/см}^2$ существенно возрастает тепловая нелинейность, обусловленная температурной зависимостью коэффициента отражения. В третьей области при $I_0 \geq 1 \text{ Вт/см}^2$ скорость термической деструкции в образце сильно возрастает, и при значениях $I_0 \geq 5 \text{ Вт/см}^2$ происходит полное разрушение облучаемой поверхности. Установлено, что зависимость нормированной амплитуды ФА сигнала K от интенсивности подчиняется эмпирической зависимости $K = 1 + K_0(1 - e^{-bI_0})$.

9. В линейном приближении получены аналитические выражения, описывающие нестационарное температурное поле в одномерной модели трехслойной фотоакустической ячейки. Эта же задача решена численно для нелинейного случая, когда теплофизические величины всех слоев внутри ФА

ячейки являются функциями температуры. Из решения стационарной задачи с учетом тепловой нелинейности следует, что линейная зависимость температуры поверхности образца от интенсивности освещения постепенно переходит к степенной. Показано, что нагрев поверхности подложки, контактирующей с сильно поглощающим и низкотеплопроводящим образцом, в нелинейном режиме как минимум на порядок слабее, чем нагрев облучаемой поверхности образца. Это позволяет при построении нелинейной теории ФА эффекта для сильнопоглощающих сред в подобной геометрии роль подложки не учитывать.

10. Развита теория возмущений для расчета нелинейной компоненты ФА сигнала δp_{1N} , обусловленной влиянием теплофизической составляющей тепловой нелинейности в сильнопоглощающих и низкотеплопроводящих системах. В предельных случаях $\mu_s \beta \ll 1$ и $\mu_s \beta \gg 1$ вклад нелинейности в амплитуду ФА сигнала дается простыми аналитическими выражениями, удобными для определения теплофизических параметров исследуемых сред. Выявлено существование двух нелинейных режимов, отличающихся различной степенной зависимостью нелинейного ФА сигнала от интенсивности освещения. Получено выражение для сдвига фазы ФА сигнала из-за тепловой нелинейности теплофизических величин, представляющего собой дополнительный информационный параметр для изучения ФА явлений.

11. Проведено теоретическое рассмотрение влияния тепловой нелинейности, обусловленной температурной зависимостью теплофизических и оптических величин, на параметры ФА сигнала основной гармоники в термически толстых, непрозрачных средах. Показано, что зависимость амплитуды нелинейной составляющей сигнала от интенсивности освещения определяется увеличением температуры поверхности образца. Показано, что, в зависимости от эффективного коэффициента нелинейности, нелинейный ФА сигнал может как возрастать, так и убывать с ростом интенсивности

света. Его амплитуда обратно пропорциональна частоте модуляции освещения, на фазу сигнала интенсивность освещения не влияет.

12. Предложена теория генерации второй гармоники ФА сигнала, обусловленной температурной зависимостью оптических и теплофизических величин. Обнаружено, что зависимость амплитуды второй гармоники от интенсивности квадратична, а зависимость от частоты модуляции имеет вид $\sim \omega^{-3/2}$. Сдвиг фазы второй гармоники ФА сигнала относительно сигнала модуляции освещения оказался равным $(3\pi/4)$. Измерения ФА сигнала на второй гармонике в подобных системах позволяют получить независимую информацию об их теплофизических и оптических свойствах.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах

1. *Лямов В.Е., Мадвалиев У., Шихлинская Р.Э.* Фотоакустическая спектроскопия твердых тел // Акуст. журн. 1979. Т. 25. № 3. С. 428-433.
2. *Мадвалиев У., Шихлинская Р.Э., Шпигун О.А.* Использование метода фотоакустической спектроскопии для анализа растворов высокой концентрации. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по аналитической химии. Ч. II. Минск. 1979 г.
3. *Мадвалиев У., Шихлинская Р.А., Шпигун А.А.* Применение метода фотоакустической спектроскопии для исследования спектральных характеристик твердых веществ в растворах // Журн. анал. хим. 1980. Т. 35. № 1. С. 12-17.
4. *Мадвалиев У.* Эффект инверсии фотоакустического спектра в порошках $\text{Pr}(\text{NO})$ // ЖТФ. 1980. № 4. С. 880-882.
5. *Мадвалиев У., Шихлинская Р.Э.* Исследования оптических спектров поглощения растворов высокой концентрации методом фотоакустической спектроскопии // Опт. и спектр. 1980. Т. 49. № 2. С. 250-254.
6. *Захаров А.В., Мадвалиев У., Эргашев Ш.* Фотоакустическая спектроскопия веществ. Тезисы 5-ой Всесоюзной конференции «Методика и техника ультразвуковой спектроскопии». Вильнюс. 1984. С. 68.

7. *Захаров А.В., Мадвалиев У., Слепченко Г.Н.* Фотоакустический эффект при несинусоидальной модуляции света // *Опт. и спектр.* 1986. Т. 60. № 5. С. 1023-1025.
8. *Захаров А.В., Мадвалиев У., Слепченко Г.Н.* Лазерный фотоакустический спектрометр слабопоглощающих материалов. Материалы Всесоюзной школы-семинара «Лазерное оптическое и спектральное приборостроение». Минск. 1986. С. 191-193.
9. *Захаров А.В., Ландман М.И., Мадвалиев У., Слепченко Г.Н.* Фотоакустический спектрометр конденсированных сред на основе перестраиваемого лазера. Материалы Всесоюзной школы-семинара «Лазерное оптическое и спектральное приборостроение». Минск. 1986. С. 194-196.
10. *Захаров А.В., Мадвалиев У., Слепченко Г.Н., Чаморовский Ю.К., Цейтлин М.Н.* Устройство для определения потерь в волоконных световодах. Авторское свидетельство №1448323. 1986.
11. *Ашууров А.М., Мадвалиев У., Проклов В.В.* Исследование влияния параметров лазерного излучения на сигнал в фотоакустической микроскопии // *Изв. АН Тадж. ССР.* 1987. № 1. С. 77-79.
12. *Ашууров А.М., Мадвалиев У., Проклов В.В., Эргашев Ш.* Автоматизированный фотоакустический спектрометр для исследования спектров поглощения конденсированных сред // *Сборник «Акустоэлектронные и фотоакустические методы исследования веществ».* Киев. 1989. С. 59-60.
13. *Мадвалиев У., Слепченко Г.Н., Захаров А.В., Ландман М.И., Проклов В.В.* Особенности ФАС мелкодисперсных сред. // *Доклады АН Тадж. ССР.* 1987. № 4. С. 223-225.
14. *Ашууров А. М., Мадвалиев У., Слепченко Г.Н., Проклов В.В., Эргашев Ш.* Автоматизированный фотоакустический спектрометр. // *ПТЭ.* 1988. № 5. С. 236-237.

15. *Ашуров А.М., Мадвалиев У., Проклов В.В., Эргашев Ш., Беремжанов А.М., Жаворонков А.А.* Автоматизация процесса получения фотоакустических спектров поглощения конденсированных сред. // Доклады АН Тадж. ССР. 1988. Т. 31. № 3. С. 176-178.
16. *Ашуров А.М., Мадвалиев У., Проклов В.В., Беремжанов А.М., Жаворонков А.А.* Фотоакустический микроскоп с оптическим сканированием // ПТЭ. 1988. № 2. С. 154-157.
17. *Ашуров А.М., Мадвалиев У., Проклов В.В., Рунов В.К.* Фотоакустическая спектроскопия красителей, адсорбированных на кремнеземе. XIV Всесоюзная конференция по акустоэлектронике и физической акустике твердого тела. Кишинев. 1989. Тезисы докладов. Ч. II. С. 79-80.
18. *Захаров А.В., Мадвалиев У., Слепченко Г.Н.* Фотоакустический приемник излучения. Авторское свидетельство №4391470. 1989.
19. *Ашуров А.М., Мадвалиев У., Проклов В.В., Рунов В.К.* Исследование влияния оптических и геометрических параметров порошкообразных образцов и ячейки спектрометра на амплитуду фото акустического сигнала. ЖПС. 1991. Т. 54. С. 503-506.
20. *Ashurov A.M., Madvaliev U., Proklov V.V., Runov V.K.* Photoacoustic spectroscopy of dyes adsorbed by silica powder. International symposium on photoacoustic and photothermal. Abstract. Baltimor. USA. 1989.
21. *Ашуров А.М., Мадвалиев У., Проклов В.В., Рунов В.К.* Фотоакустическая спектроскопия органических красителей адсорбированных на кремнеземе. // ДАН Тадж. ССР. 1990. Т. 32. № 7. С. 26-30.
22. *Мадвалиев У., Искандаров З.Б., Слепченко Г.Н.* Способ определения длины волны отсечки моды одномодового волоконного световода. Авторское свидетельство СССР №157153. 1990.
23. *Мадвалиев У., Болибеков У., Азимов З.А., Шоборонов Ш., Эргашев Ш.* Способ подготовки и хранения сельскохозяйственной продукции. Авторское свидетельство СССР №1386900. 1990.

24. *Madvaliev U., Proklov V.V., Ashurov A.M.* Investigation of photoacoustic signals in powders // Physical acoustics: Fundamentals and application. Plenum press. New York and London. 1991. P. 485-488.
25. *Мадвалиев У., Слепченко Г.Н.* Влияние рассеяние света на форму фотоакустических спектров порошка дидимового стекла. ЖПС. 1992. Т. 56. № 5-6. С. 857-858.
26. *Карабутов А.А., Мадвалиев У., Шарифов Д.М.* Влияние тепловой нелинейности на величину сигнала в фотоакустической ячейке. Докл. АН РТ. 1993. № 4-5. С. 271-276.
27. *Искандаров З.Б., Мадвалиев У., Карабутов А.А., Шарифов Д.М.* Тепловая нелинейность в фотоакустической спектроскопии конденсированных сред. Докл. АН РТ. 1995. Т. 38. № 7-8. С. 51-54.
28. *Мадвалиев У., Салихов Т.Х., Шарифов Д.М., Табаров С.Х.* Термодеструкция эбонита из натурального каучука. ДАН РТ. 2001. Т. 44. № 9-10. С. 68-72.
29. *Мадвалиев У., Негматов А. Салихов Т.Х., Шарифов Д.М.* Теплоемкость эбонита в зависимости от температуры. Тезисы докладов международной Конференции по физике конденсированных систем. Душанбе. 2001. С. 185-187.
30. *Мадвалиев У., Салихов Т.Х., Шарифов Д.М.* Влияние тепловой нелинейности на тепловое поле в фотоакустической камере. ДАН РТ. Т. 45. № 9. 2002. С. 41-46.
31. *Мадвалиев У., Салихов Т.Х., Шарифов Д.М.* Нестационарное температурное поле фотоакустической камеры. ДАН РТ. 2002. Т. 45. № 10. С. 63-71.
32. *Мадвалиев У., Салихов Т.Х., Шарифов Д.М.* Нелинейный фотоакустический отклик в сильнопоглощающих твёрдых телах. Теоретическое описание. ДАН РТ. 2002. Т. 45. № 10. С. 116-122.
33. *Мадвалиев У., Салихов Т.Х., Шарифов Д.М.* Математическая модель тепловой нелинейности в фотоакустике сильнопоглощающих сред.

Материалы международной конференции «Старение и стабилизация полимеров». Душанбе. 2002. С. 108-111.

34. *Мадвалиев У., Салихов Т.Х., Шарифов Д.М.* Нелинейный фотоакустический отклик в сильнопоглощающих твердых телах. Возбуждение второй гармоники. ДАН РТ. 2003. Т. XLVI. № 9. С. 47-51.

35. *Мадвалиев У., Салихов Т.Х., Шарифов Д.М.* Тепловая нелинейность в фотоакустической камере // ЖТФ. 2004. Т. 74. № 2. С. 17-23.

36. *Мадвалиев У., Салихов Т.Х.* Нелинейный фотоакустический отклик в сильнопоглощающих твердых телах. Учет температурной зависимости оптических величин. ДАН РТ. 2004. Т. XLVII. № 9-10. С. 31-38.

37. *Мадвалиев У., Салихов Т.Х.* Влияние температурной зависимости оптических величин на параметры второй гармоники фотоакустического сигнала. ДАН РТ. 2004. Т. XLVII. № 9-10. С. 39-43.

38. *Мадвалиев У., Салихов Т.Х.* Вклад температурной зависимости оптических величин на характеристики второй гармоники фотоакустического сигнала сильнопоглощающих сред. Тезисы докладов Международной конференции по физике конденсированного состояния и экологических систем. Душанбе. 2004. С. 18.

39. *Мадвалиев У., Салихов Т.Х.* Вклад температурной зависимости оптических величин в нелинейный фотоакустический отклик сильнопоглощающих конденсированных сред. Тезисы докладов, Международной конференции по физике конденсированного состояния и экологических систем. Душанбе. 2004. С. 20.

40. *Мадвалиев У., Салихов Т.Х., Шарифов Д.М.* Теория генерации второй гармоники фотоакустического сигнала в сильнопоглощающих и низкотеплопроводящих средах. Тезисы XXX-ой Международной зимней школы физиков-теоретиков «Кауровка-2004». Челябинск. 2004. С. 68.

41. *Мадвалиев У., Салихов Т.Х., Шарифов Д.М.* Нелинейный фотоакустический отклик при газомикрофонной регистрации сигнала. Международная конференция "Фазовые переходы, критические и

нелинейные явления в конденсированных средах". (Сборник трудов). Махачкала. 2005. С. 182-183.

42. *Мадвалиев У., Салихов Т.Х., Шарифов Д.М.* Влияние тепловой нелинейности сильнопоглощающих сред на параметры фотоакустического сигнала при газомикрофонной регистрации. Основная и вторая гармоники. // Журнал технической физики. 2006. Т. 76. № 6. С. 87-97.

43. *Мадвалиев У., Салихов Т. Х., Шарифов Д. М., Хан Н. А.* Нелинейный фотоакустический отклик непрозрачных сред при газомикрофонной регистрации сигнала. // Журнал прикладной спектроскопии. 2006. Т. 73. № 2. С. 170-176.

44. *Мадвалиев У., Салихов Т.Х., Шарифов Д.М., Одилов О.Ш.* Исследование генерации второй гармоники фотоакустического сигнала в сильнопоглощающих конденсированных средах. Материалы Международной конференции по физике конденсированного состояния и экологических систем. Душанбе. 2006. С. 53-54.