

УДК 535.36

ОСОБЕННОСТИ АНОМАЛЬНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ДВУХФАЗНОМ НАТРИЕВО-БОРОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ

© 2013 г. М. П. Шепилов*, канд. физ.-мат. наук; О. С. Дымшиц*, канд. хим. наук;
А. А. Жилин*, канд. хим. наук; А. Е. Калмыков**, канд. физ.-мат. наук;
Г. А. Сычева***, канд. хим. наук

* ОАО “Научно-исследовательский и технологический институт оптического матери-
аловедения Всероссийского научного центра “Государственный оптический институт
им. С. И. Вавилова”, Санкт-Петербург

** Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

*** Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург

E-mail: m.shep@mail.ru

Работа посвящена изучению светорассеяния в неоднородных стеклах. Экспери-
ментально изучено спектральное поведение коэффициента экстинкции исходного
натриево-боросиликатного стекла и двух стекол, полученных при его термообработ-
ке. Установлено, что коэффициент экстинкции термообработанных стекол в видимой
области спектра определяется рассеянием света. Экспериментальные данные по ано-
мальной спектральной зависимости коэффициента экстинкции стекла, прошедшего
более длительную термообработку, сопоставляются с результатами расчетов, прове-
денных в рамках различных моделей рассеяния на основе литературных данных о
структуре этого стекла, представляющего собой ликвационные сферические частицы
в матрице. Показано, что наблюдавшиеся ранее эффекты упорядочения во взаимном
расположении частиц играют важную роль в светорассеянии. Отмечено, что для тео-
ретического описания рассеивающих свойств системы полидисперсных частиц не-
обходимо знание парной корреляционной функции частиц, зависящей от размеров
частиц в паре.

Ключевые слова: *рассеяние света частицами, аномальное рассеяние света, интер-
ференционное приближение, парная корреляционная функция, структурный фак-
тор, эффекты упорядочения, полидисперсные частицы.*

Коды OCIS: 290.0290, 290.2200, 290.5820, 290.5850, 290.7050.

Поступила в редакцию 04.06.2013.

Введение

Изучение рассеяния света в стеклах и в дру-
гих оптических материалах является важной
задачей оптического материаловедения. Если
оптический материал предназначен для изго-
товления прозрачных оптических элементов,
светорассеяние является негативным факто-

ром и должно быть минимизировано. В других
случаях (изготовление стандартов диффузно-
го отражения, диффузных отражателей и т.п.)
рассеяние является характерным свойством,
определяющим применение материала. Дан-
ные по рассеянию света могут быть полезны и
при обсуждении вопроса о структуре рассеива-
ющего материала.

Причиной рассеяния света является неоднородность структуры материала. Типичными представителями неоднородных стекол являются ликвировавшие (фазово-разделенные) стекла. Ликвировавшие стекла характеризуются аномальным светорассеянием, изучение которого имеет длинную историю [1]. Отметим, что ранние исследования, начатые в ГОИ Д.И. Левиным [2] и М.М. Гуревичем [3], продолженные А.И. Колядиным [4] и Н.А. Войшвилло [5, 6], проводились на натриево-боросиликатных стеклах.

Явление аномального рассеяния заключается в преимущественном рассеянии назад (т.е. под углами, превосходящими 90°) и в спектральной зависимости коэффициента рассеяния от длины волны вида λ^{-p} , где $p > 4$ [1], тогда как в случае рэлеевского рассеяния (некогерентное рассеяние частицами, размеры которых значительно меньше длины волны и относительный показатель преломления невелик) $p = 4$ и индикатриса рассеяния симметрична относительно угла рассеяния $\theta = 90^\circ$ [7].

Аномальное рассеяние стеклом, претерпевшим ликвацию нуклеационного типа (бинодальное фазовое разделение) и состоящим из частиц выделяющейся фазы в матрице, интерпретировали как результат интерференции волн, рассеянных разными частицами (межчастичная интерференция) [8]. Эта интерпретация основывалась на идее, высказанной ранее А.И. Колядиным [4].

Позже исследовали применимость такого подхода, названного интерференционным приближением, к расчету коэффициента экстинкции (рассеяния) мутной среды, представляющей собой систему частиц в однородной матрице [9]. Рассматривались однородные монодисперсные сферические частицы, идентичные друг другу, а при описании их взаимного пространственного расположения использовалась парная корреляционная функция (ПКФ), рассчитанная в приближении Перкуса-Йевики [10]. Использование ПКФ позволяет учесть корреляции во взаимном расположении частиц. Авторы [9] нашли границы применимости интерференционного приближения в расчетах коэффициента экстинкции среды и показали, что при выполнении условий применимости использование интерференционного приближения приводит к результатам, которые хорошо согласуются с результатами более строгих расчетов и с экспериментальными данными, полученными для взвеси частиц латекса в воде.

Далее мы ограничимся рассмотрением ситуаций, в которых поглощением света можно пренебречь в сравнении с рассеянием. В этих случаях ослабление света определяется рассеянием и коэффициент экстинкции равен коэффициенту рассеяния. Поэтому мы будем говорить о коэффициенте экстинкции ε , который может быть определен из экспериментов по пропусканию.

В работах [11, 12] интерференционное приближение использовали при теоретическом обсуждении вопроса о коэффициенте экстинкции системы одинаковых сферических частиц в случае, когда рассеяние отдельной частицей является рэлеевским. Показано, что возможное отличие спектрального поведения коэффициента экстинкции системы от рэлеевского ($\varepsilon \propto \lambda^{-4}$) связано с характером спектрального поведения структурного фактора, который определяется ПКФ частиц, т.е. структурой системы. Отмечено, что структурный фактор, использованный в работе [8], получен на основе ПКФ, которая противоречит экспериментальным данным. Рассмотрено несколько примеров систем с разными ПКФ. Показано, что использование в расчетах ПКФ Дебая [13], описывающей случайное расположение взаимонепроницаемых сферических частиц в пределе малой объемной доли, не приводит к заметным отличиям поведения коэффициента экстинкции $\varepsilon \propto \lambda^{-p}$ от рэлеевского ($p \approx 4$). При использовании ПКФ Перкуса-Йевики [10] могут иметь место небольшие отличия спектрального поведения коэффициента экстинкции от рэлеевского – например, в одном из рассчитанных вариантов было получено значение $p = 4,55$. Иными словами, в этом случае имеются признаки аномального поведения рассеяния. И наконец, использование в расчетах ПКФ, полученной для натриево-боросиликатного стекла на основе экспериментальных данных [14, 15] и свидетельствующей о наличии существенных корреляций (элементов упорядочения) в расположении частиц, привело к зависимости рассчитанного коэффициента экстинкции от длины волны вида $\varepsilon \propto \lambda^{-p}$, где $p = 5,5-6,0$, т.е. к выраженному аномальному поведению. Таким образом, в примерах, рассмотренных в работах [11, 12], величина p попадает в интервал от 4 до 6. В работе поставлены вопросы, ответы на которые позволили бы выяснить, почему полученные в расчете значения p не достигают верхней границы $p_{\max} \approx 8-9$ значений, зарегистрированных экспериментально для рассеяния в натриево-боросиликатных стеклах [3, 5].

Из формул работ [11, 12] следует, что коэффициент рассеяния, рассчитанный с учетом интерференционных эффектов, меньше, чем коэффициент для независимых рэлеевских рассеивателей, причем даже в тех случаях, когда его спектральная зависимость близка к рэлеевской [16].

В рамках интерференционного приближения проводилось и теоретическое рассмотрение влияния полидисперсности системы рэлеевских сферических частиц на коэффициент экстинкции [17]. В предположении о независимости ПКФ частиц от их размеров показано, что интерференционные эффекты уменьшаются и рассеяние увеличивается при увеличении степени полидисперсности частиц.

За годы интенсивного изучения аномально-го рассеяния света в стеклах накоплен большой экспериментальный материал (см. обзор [1]). Однако однозначная интерпретация экспериментальных данных, с нашей точки зрения, невозможна, поскольку данные по рассеянию получены для стекол, структура которых экспериментально не изучалась. В данной работе данные по аномальному рассеянию в стеклах впервые обсуждаются на основе результатов детального экспериментального изучения структуры этих стекол.

Методика эксперимента

Исходное стекло G0 состава $13,9\text{Na}_2\text{O} \cdot 36,0\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 50,1\text{SiO}_2$ (мол.% по анализу) было приготовлено в результате варки расплава объемом 180 л при температуре 1250 °С, его охлаждения в течение 70 ч до 500 °С и выдержки 8 ч при этой температуре, после чего температура понижалась до комнатной со скоростью 4 °С/ч. Термообработка образцов исходного стекла проводилась при температуре 610 °С в течение 5 ч (стекло G1) и 10 ч (стекло G2).

Структуру стекол G1 и G2 изучали методами стереологии на основе данных, полученных при математической обработке электронно-микроскопических изображений углеродных реплик шлифов образцов. Детали получения реплик и их изображений, процедура обработки изображений, использованные стереологические методы и результаты изучения структуры стекол подробно описаны в [18]. По мере необходимости результаты изучения структуры будут использованы ниже. Здесь упомянем два качественных вывода о структуре изучен-

ных стекол. Во-первых, структура каждого из двух стекол представляет собой систему полидисперсных сферических частиц в матрице. Во-вторых, для каждого из стекол имеют место эффекты упорядочения во взаимном расположении частиц. По нашим сведениям, вывод об эффектах упорядочения во взаимном расположении частиц в стеклах, основанный на прямом (стереологическом) изучении структуры, был впервые сделан в работе [14] и подтвержден в работе [15] для стекла G2. Результаты исследования эффектов упорядочения в стеклах G1 и G2 представлены в работах [19, 20].

Спектры светопропускания образцов стекол измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV 3600 в диапазоне длин волн 300–1200 нм. Образцы представляли собой плоскопараллельные полированные пластины. Для исходного и термообработанных стекол было изготовлено по два образца разной толщины: 1,01 и 20,00 мм (G0), 0,99 и 15,97 мм (G1), 0,48 и 10,00 мм (G2). Измерив светопропускание образцов двух толщин на заданной длине волны, можно вычислить коэффициент экстинкции ϵ и показатель преломления (ПП) n на этой длине волны по формуле (2.76) из [21].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исходное стекло G0 является практически прозрачным в области длин волн $\lambda > 400$ нм. Коэффициент экстинкции оценивается как $\epsilon \approx 0,015 \text{ см}^{-1}$ при $\lambda = 400$ нм и уменьшается с увеличением длины волны ($\epsilon \approx 0,005 \text{ см}^{-1}$ при $\lambda = 550$ нм). Из-за большой относительной ошибки измерения малых оптических плотностей зависимость коэффициента экстинкции от длины волны, полученная по результатам одного измерения для каждой из толщин, заметно “шумит”. Например, при шаге измерения 2 нм зависимость немонотонна и становится монотонной только при шаге приблизительно 20 нм. Аппроксимация этой зависимости, усредненной по нескольким измерениям оптической плотности, выражением

$$\epsilon(\lambda) = a\lambda^{-p} \quad (1)$$

в области длин волн 420–540 нм приводит к оценке степенного показателя

$$p = 4,1 \pm 0,4, \quad (2)$$

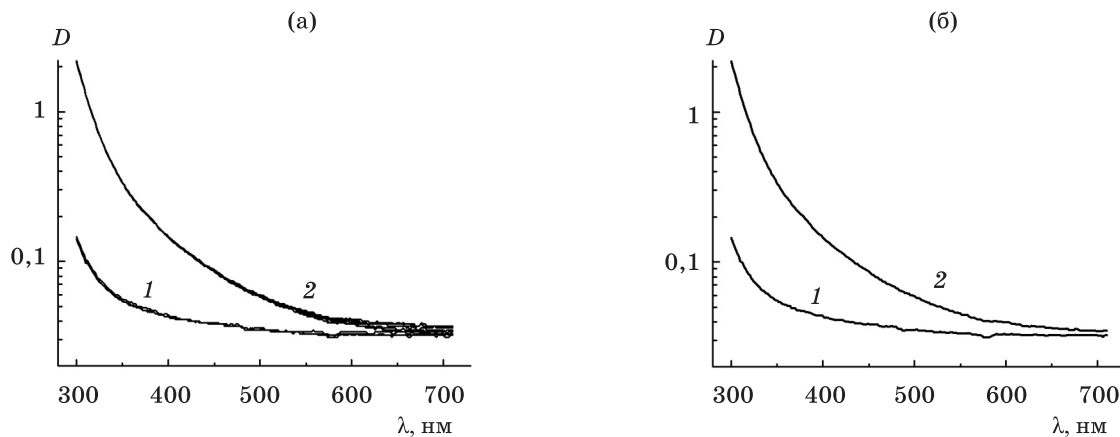


Рис. 1. Экспериментальные данные по оптической плотности D тонкого (толщина $h_1 = 0,48$ мм) (1) и толстого ($h_2 = 10,00$ мм) (2) образцов стекла G2. Для каждого образца представлены результаты измерений, снятых с разных его частей, (а) и усредненные результаты (б).

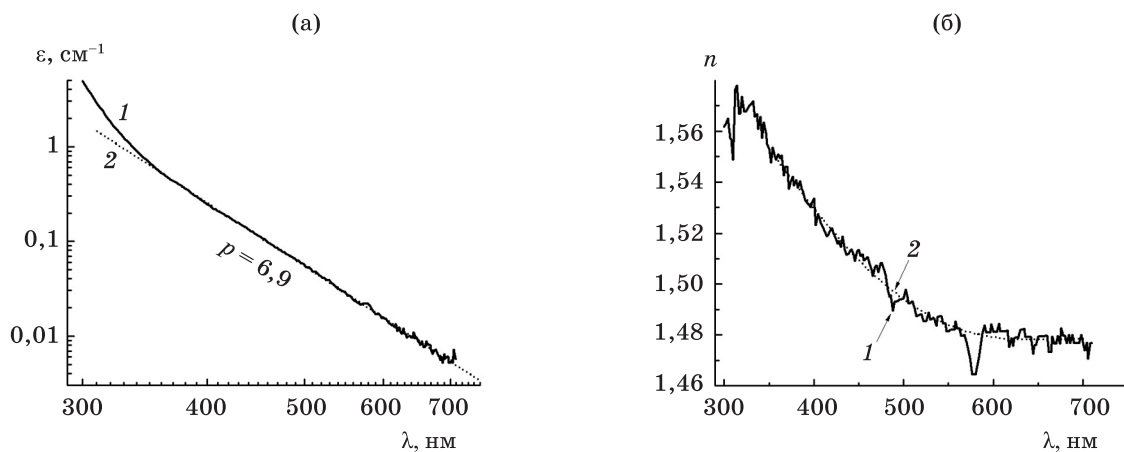


Рис. 2. Коэффициент экстинкции $\epsilon(\lambda)$, изображенный в двойном логарифмическом масштабе, (а, кривая 1) и показатель преломления $n(\lambda)$ (б, кривая 1) стекла G2. Линейный участок зависимости $\lg \epsilon$ от $\lg \lambda$ аппроксимирован прямой с наклоном $p \approx 6,9$ (а, прямая 2), а зависимость $n(\lambda)$ – полиномом четвертой степени (б, кривая 2).

которая близка к значению $p = 4$ для рэлеевского рассеяния. Большое значение погрешности определения p связано не только с большой относительной ошибкой измерения малых оптических плотностей, но и с неоднородностью образцов стекол. Так как данные о наличии неоднородностей в структуре стекла G0 отсутствуют, обсуждение поведения экстинкции не представляется возможным.

Стекло G1, содержащее сферические частицы со средним радиусом 20,7 нм и объемной долей 0,047 [18], рассеивает свет в 4–5 раз сильнее, чем исходное стекло G0. Коэффициент экстинкции стекла G1 составляет $\epsilon \approx 0,08$ см⁻¹ при $\lambda = 400$ нм и уменьшается с ростом длины волны до значения $\epsilon \approx 0,019$ см⁻¹ при $\lambda = 550$ нм. Аппроксимация зависимости $\epsilon(\lambda)$ выражением (1) в интервале длин волн 395–535 нм приводит к значению

$$p = 4,8 \pm 0,2, \quad (3)$$

которое заметно превосходит значение (2), полученное для стекла G0. Таким образом, рассеяние света в стекле G1 имеет аномальный характер. Этот вывод качественно согласуется с выводом о наличии элементов упорядочения во взаимном расположении рассеивающих частиц в стекле G1 [18], что должно повлечь за собой аномальное рассеяние света [11, 12]. Количественная интерпретация зависимости $\epsilon(\lambda)$ для стекла G1 в настоящий момент невозможна.

количественная интерпретация зависимости $\epsilon(\lambda)$ для стекла G1 в настоящий момент невозможна.

на, поскольку для ее реализации необходимы данные о структурном факторе системы частиц в стекле G1, которые отсутствуют в литературе.

Стекло G2 содержит сферические частицы со средним радиусом 33,8 нм и объемной долей $v = 0,065$ [18]. Оптические плотности тонкого (толщина $h_1 = 0,48$ мм) и толстого ($h_2 = 10,00$ мм) образцов стекла G2 показаны на рис. 1. На рис. 1а для каждого образца представлены результаты измерений, полученных с разных его частей (3 спектра для тонкого образца и 6 для толстого), а на рис. 1б – усредненные результаты. Усредненные результаты использовались для расчета спектральной зависимости коэффициента экстинкции, представленной на рис. 2а в двойном логарифмическом масштабе, и спектральной зависимости ПП (рис. 2б) стекла G2. Коэффициент экстинкции оценивается как $\varepsilon \approx 0,25, 0,029, 0,005 \text{ см}^{-2}$ при $\lambda = 400, 550, 700$ нм соответственно. Для $\lambda = 400$ нм коэффициент экстинкции стекла G2 в 17 раз больше, чем у стекла G0, и в 3 раза больше, чем у стекла G1, причем с увеличением длины волны это отличие уменьшается. Увеличение коэффициента экстинкции при переходе от стекла G1 к стеклу G2 связано с увеличением светорассеяния, что соответствует наблюдаемому усилению опалесценции и объясняется увеличением размеров и объемной доли частиц. При $\lambda > 700$ нм полученная зависимость $\varepsilon(\lambda)$ сильно флуктуирует, что связано с большой относительной ошибкой измерения малых оптических плотностей. В интервале длин волн 360–700 нм зависимость $\varepsilon(\lambda)$, построенная в двойном логарифмическом масштабе (рис. 2а), аппроксимируется прямой с наклоном

$$p = 6,9 \pm 0,1. \quad (4)$$

Таким образом, рассеяние света в стекле G2 имеет ярко выраженный аномальный характер. Значение p для стекла G2 значительно больше, чем для стекла G1, и это соответствует тому, что эффекты упорядочения частиц в стекле G2 выражены сильнее, чем в случае стекла G1 [18].

ПП более чувствителен к небольшим ошибкам измерения оптической плотности, что ведет к заметным флуктуациям зависимости ПП от длины волны во всем исследованном интервале длин волн (рис. 2б, кривая 1). В дальнейшем мы будем игнорировать эти флуктуации, аппроксимируя экспериментальную зависимость гладкой кривой $n(\lambda)$ в интервале длин

волн 360–700 нм (рис. 2б, кривая 2). Полученные значения ПП можно сопоставить со значениями, представленными в литературе [22, стр. 277–284] для однородных стекол близких составов. В [22] приводятся, как правило, значения ПП n_D на длине волны 589,29 нм и значения величины $\Delta = (n_F - n_C) \times 10^5$ (где n_F и n_C – ПП на длинах волн 479,99 и 656,27 нм соответственно), характеризующей среднюю дисперсию ПП ($n_F - n_C$). Например, для стекла $13,3\text{Na}_2\text{O} \cdot 33,3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 53,4\text{SiO}_2$ (мол.% по синтезу) $n_D = 1,5014$, $\Delta = 770$, а для стекла $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 40\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 45\text{SiO}_2$ (мол.% по синтезу) $n_D = 1,505$, $\Delta = 783$ [22, стр. 284]. Для стекла G2 ПП $n_D \approx 1,482$ несколько меньше, а дисперсия $\Delta \approx 2400$ значительно больше, чем у упомянутых выше однородных стекол.

Объяснить наблюдаемый ПП стекла G2 на основе простых соображений не представляется возможным. Действительно, двухфазное стекло G2 состоит из частиц, обогащенных двуокисью кремния, [18] и соответственно матрицы, обедненной двуокисью кремния по отношению к исходному стеклу, причем это обеднение незначительно в силу малости объемной доли частиц $v = 0,065$. На основе справочных данных [22, стр. 277–292] можно заключить, что ПП частиц, обогащенных двуокисью кремния, не может быть меньше ПП кварцевого стекла $n_D = 1,458$, тогда как ПП матрицы, близкой по составу к исходному стеклу, оценивается как $n_D > 1,5$. Используя эти значения ПП матрицы и частиц с объемной долей $v = 0,065$ в формуле Максвелла-Гарнетта [21, формула (8.50)] или в формуле Браггемана [21, формула (8.51)], можно получить оценку ПП двухфазного стекла G2 $n_D > 1,497$, которая заметно больше экспериментального значения $n_D \approx 1,482$. В качестве наиболее вероятной причины такого расхождения следует назвать отличие ПП матрицы от справочного значения ПП стекла того же состава, которое может быть обусловлено отличием в термической истории и наличием напряжений в стекле матрицы. В последующих расчетах мы будем использовать зависимость $n(\lambda)$, которая получается при аппроксимации полученных нами экспериментальных данных гладкой кривой.

Перейдем к сравнению полученной экспериментальной зависимости $\varepsilon(\lambda)$ для стекла G2 с результатами расчетов, проводимых в рамках той или иной модели рассеяния света веществом при использовании имеющихся данных о структуре стекла G2. Во всех вариантах

расчета в качестве ПП матрицы n_m будет использоваться ПП образца $n(\lambda)$, что является хорошим приближением в силу того, что объемная доля частиц мала, а их ПП n_p , как будет показано ниже, близок к ПП матрицы. В то же время точное значение отношения ПП частиц и матрицы $m = n_p / n_m \approx n_p / n(\lambda)$ (или разности $\Delta n = n_p - n_m \approx n_p - n(\lambda)$) неизвестно. Для каждой из моделей мы выбираем значение m (или Δn) отдельно исходя из того, что коэффициент экстинкции, рассчитанный на длине волны 450 нм для значения $n_m = n(450 \text{ нм}) = 1,5094$, совпадает с экспериментальным $\varepsilon(450 \text{ нм}) = 0,115 \text{ см}^{-1}$ и считаем, что величина m (или Δn) не зависит от длины волны. Отметим, что такой метод определения m (или Δn) не позволяет ответить на вопрос о том, является ли значение m больше или меньше единицы (или о том, отрицательно или положительно значение Δn). Не зная точные составы фаз, невозможно ответить на этот вопрос и на основе справочных данных [22], тем более что ПП матрицы отличается от справочного значения, как это отмечалось в предыдущем абзаце. Тем не менее, справочные данные [22] свидетельствуют о том, что для стекол близких составов показатель ПП уменьшается при увеличении содержания кремнезема (см., например, ПП для двух составов, приведенные двумя абзацами выше). Если так, то ПП частиц должен быть меньше, чем у матрицы, т.е.

$$\Delta n < 0, m < 1 \quad (5)$$

и именно такой случай мы рассматриваем ниже. Следует отметить, что рассмотрение противоположного случая ($\Delta n > 0, m > 1$) не приводит к изменению выводов, сделанных в данной работе.

Начнем с простейшего случая – модели рассеяния света системой независимых полидисперсных рассеивателей в рэлеевском приближении (модель 1). В этом случае коэффициент экстинкции, обусловленной рассеянием, имеет вид (см., например, [17])

$$\varepsilon_{\text{ex},1}(\lambda) = \frac{2^7 \pi^5}{3} \left(\frac{m_1^2 - 1}{m_1^2 + 2} \right)^2 \left(\frac{n(\lambda)}{\lambda} \right)^4 N \langle R^6 \rangle, \quad (6)$$

где N – число частиц в единице объема, $\langle R^6 \rangle$ – среднее значение шестой степени радиуса частиц и нижний индекс “1” обозначает модель 1. Из результатов структурного исследования стекла G2 [18] следует

$$N = 3,8 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}, R_a = 33,8 \text{ нм}, \quad (7)$$

$$\langle R^3 \rangle = 1,096 R_a^3, \langle R^6 \rangle = 1,518 R_a^6,$$

где приведено также среднее значение куба радиуса частиц $\langle R^3 \rangle$, используемое ниже, и величины $\langle R^3 \rangle$ и $\langle R^6 \rangle$ выражены в терминах среднего радиуса частиц R_a при использовании плотности вероятности распределения радиусов частиц. Варьируя m_1 , можно подогнать теоретическое значение (6) к экспериментальному значению экстинкции для $\lambda = 450 \text{ нм}$ и затем построить теоретическую зависимость $\varepsilon_{\text{ex},1}(\lambda)$ с найденным значением $m_1 = \text{const}$ (модель 1, вариант I). Полученная таким образом зависимость $\varepsilon_{\text{ex},1}(\lambda)$ хорошо аппроксимируется выражением (1) в интервале длин волн 360–700 нм (рис. 3, кривая 1), а найденные значения параметров составляют

$$m_1 = 0,99572, p_{1,I} = 4,28. \quad (8)$$

Отличие значения параметра p от рэлеевского значения $p = 4$ и незначительная нелинейность зависимости $\varepsilon_{\text{ex},1}(\lambda)$, построенной в двойном логарифмическом масштабе, связаны с наличием дисперсии $n(\lambda)$. Второй вариант расчета (II) был проведен для постоянного значения $\Delta n_1 = -0,00646$, обеспечивающего совпадение теории и эксперимента при длине волны 450 нм ($\Delta n_1 = (m_1 - 1)n(450 \text{ нм})$). Во втором варианте $p_{1,II} = 4,14$.

Следует отметить, что размеры частиц не являются достаточно малыми для оправданного применения рэлеевского приближения. Применение теории Ми к независимым полидисперсным рассеивателям [23, формула (80)] привело к уменьшению указанных выше значений p примерно на 0,4.

Полученные при использовании модели независимых рэлеевских рассеивателей значения p существенно меньше наблюдаемых экспериментально, что можно было ожидать, поскольку для стекла G2 наблюдаются [14, 18] существенные корреляции (элементы упорядочения) во взаимном расположении частиц, которые не учитываются в модели независимых рассеивателей.

Как отмечалось во введении, корреляции в расположении частиц при расчете коэффициента экстинкции учитываются путем использования ПКФ в интерференционном приближении [9]. Для системы одинаковых сферических рэлеевских частиц интерференционное приближение приводит к выражению [11, 12] (модель 2)

$$\varepsilon_{\text{ex},2}(\lambda) = 4\pi^4 v D^3 \left(\frac{m_2^2 - 1}{m_2^2 + 2} \right)^2 \left(\frac{n(\lambda)}{\lambda} \right)^4 S(\lambda). \quad (9)$$

Здесь нижний индекс “2” обозначает модель 2, v и D – объемная доля и диаметр частиц и

$$\begin{aligned} \bar{S}(\lambda) &= \frac{3}{8} \int_0^\pi d\theta \sin\theta (1 + \cos^2\theta) S(4\pi n(\lambda) D \sin(\theta/2) / \lambda) = \\ &= \int_0^\pi d\theta \sin\theta (1 + \cos^2\theta) S(4\pi n(\lambda) D \sin(\theta/2) / \lambda) / \\ &\quad / \int_0^\pi d\theta \sin\theta (1 + \cos^2\theta), \end{aligned} \quad (10)$$

где интегрирование проводится по углу рассеяния θ , а структурный фактор системы частиц

$$\begin{aligned} S(\mu) &= 1 + 24v \int_0^\infty [g(\rho) - 1] \frac{\sin(\mu\rho)}{\mu\rho} \rho^2 d\rho, \\ \rho &\equiv r / D, \end{aligned} \quad (11)$$

как функция модуля безразмерного вектора рассеяния μ , выражается в терминах ПКФ частиц $g(\rho)$, зависящей от безразмерного расстояния ρ между центрами частиц. Как отмечено в [17], величина $\bar{S}(\lambda)$ имеет смысл структурного фактора, усредненного по углу рассеяния θ с весовым множителем $(1 + \cos^2\theta)$, который отвечает индикатрисе рассеяния естественного света (или усредненной по углу ϕ индикатрисе рас-

сеяния линейно поляризованного света). Для случайного расположения частиц $g(\rho) = 1$, $S(\mu) = 1$ и выражение (9) после интегрирования сводится к выражению, характерному для рэлеевского рассеяния (см., например, формулу (6) для частного случая монодисперсной системы, т.е. при $\langle R^6 \rangle = (D/2)^6$). ПКФ $g(\rho)$ для стекла G2, рассчитанная стереологическим методом в приближении монодисперсной системы на основе электронно-микроскопических данных, полученных с плоского сечения образца, впервые представлена в [14] и наиболее детально обсуждалась в [18]. Эта ПКФ существенно отличается от единицы и демонстрирует элементы упорядочения во взаимном расположении частиц. Рассчитанный на ее основе структурный фактор $S(\mu)$ для стекла G2 представлен в [11, 12] и воспроизведен на рис. 4. Используя этот структурный фактор и экспериментальные значения [18] объемной доли $v = 0,065$ и среднего диаметра частиц $2R_a = 67,6$ нм (7) в качестве диаметра D , мы варьировали m_2 , чтобы подогнать теоретическое значение (9) к экспериментальному значению экстинкции для $\lambda = 450$ нм, а затем построили теоретическую зависимость $\varepsilon_{\text{ex},2}(\lambda)$ с найденным значением $m_2 = \text{const}$ (рис. 3, кривая 2). Полученная зависимость $\varepsilon_{\text{ex},2}(\lambda)$ хорошо аппроксимируется выражением (1) в интервале длин волн 360–700 нм, а найденные значения параметров составляют

$$m_2 = 0,99306, \quad p_{2,1} = 5,78 \quad (12)$$

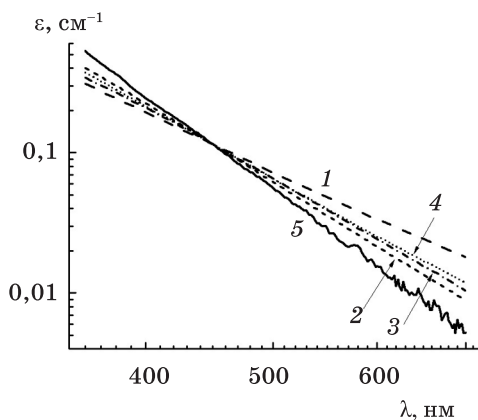


Рис. 3. Результаты расчетов коэффициента экстинкции в моделях 1–4 (кривые 1–4 соответственно) в сравнении с результатами эксперимента (кривая 5) для стекла G2 в двойном логарифмическом масштабе.

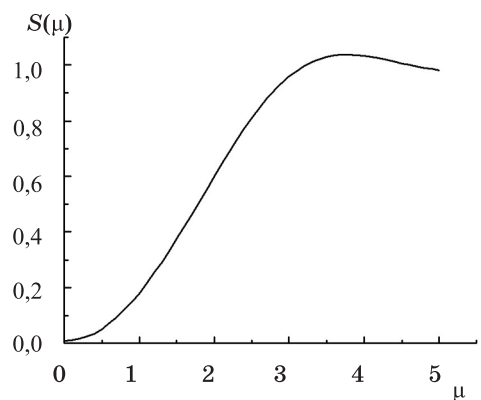


Рис. 4. Структурный фактор $S(\mu)$ (11), рассчитанный для системы частиц в стекле G2 в приближении монодисперсной системы (по работе [11]) и использованный при расчете коэффициента экстинкции в моделях 2–4.

Второй вариант расчета для модели 2 был проведен для постоянного значения $\Delta n_2 = -0.01048$, обеспечивающего совпадение теории и эксперимента при длине волны 450 нм ($\Delta n_2 = (m_2 - 1)n(450 \text{ нм})$). Во втором варианте $p_{2,\text{II}} = 5,64$.

Как уже отмечалось, индивидуальное рассеяние света частицами рассматриваемых размеров (7) только в первом приближении можно считать рэлеевским. Использование теории Ми и интерференционного приближения в расчете коэффициента экстинкции ансамбля монодисперсных сферических частиц приводит к формуле [9]¹ (модель 3)

$$\varepsilon_{\text{ex},3}(\lambda) = \frac{3v}{2D} \left\{ Q_{\text{ex}} - Q_{\text{sc}} \int_0^\pi d\theta \sin\theta p(\theta) \times \right. \\ \left. \times [1 - S(4\pi n(\lambda)D \sin(\theta/2)/\lambda)] \right\}, \quad (13)$$

где Q_{ex} , Q_{sc} , $p(\theta)$ – фактор эффективности ослабления, фактор эффективности рассеяния и индикатриса рассеяния ($\int_0^\pi d\theta \sin\theta p(\theta) = 1$) отдельной частицы [21]. В рассматриваемом нами случае непоглощающих частиц значения факторов эффективности ослабления и рассеяния равны, а их величина определяется диаметром частиц, ПП матрицы и ПП частиц (или относительным ПП)

$$Q_{\text{ex}}(D, n(\lambda), m_3) = Q_{\text{sc}}(D, n(\lambda), m_3). \quad (14)$$

На основе формул (13), (14) были проведены расчеты, аналогичные тем, которые проводили по формуле (9). Полученная в первом варианте расчета зависимость $\varepsilon_{\text{ex},3}(\lambda)$ представлена кривой 3 на рис. 3. Кривая 3 более заметно отличается от прямой, чем кривые 1, 2, 4. А именно, абсолютное значение наклона кривой 3 уменьшается от значения $p = 5,43$ при $\lambda = 680$ нм до значения $p = 4,70$ при $\lambda = 380$ нм. Уменьшение наклона обусловлено тем, что с уменьшением длины волны происходит переход от режима рэлеевского рассеяния к рассеянию Ми, для которого характерны более низкие значения p (см., например, “Введение” в работе [11]). Значение m_3 и значение $p_{3,\text{I}}$, полученное в резуль-

тате аппроксимации кривой 3 прямой линией по методу наименьших квадратов в интервале длин волн 360–700 нм, составляют

$$m_3 = 0,99204, \quad p_{3,\text{I}} = 5,33. \quad (15)$$

Во втором варианте расчета по формулам (13), (14) $\Delta n_3 = -0,01201$ и $p_{3,\text{II}} = 5,19$.

В вариантах интерференционного приближения, использованных выше (формулы (9), (13)), рассматривается система монодисперсных частиц. В то же время система частиц в стекле G2 является существенно полидисперсной [18]. Например, стандартное отклонение радиуса частиц от среднего значения (7) составляет 6 нм, т.е. 18% [18, табл. 1]. В работе [17] интерференционное приближение использовалось для расчета коэффициента экстинкции системы полидисперсных рэлеевских сферических частиц. В предположении, что ПКФ $g(r)$ не зависит от размеров частиц в паре, была получена формула (модель 4)

$$\varepsilon_{\text{ex},4}(\lambda) = 4\pi^4 \left(\frac{m_4^2 - 1}{m_4^2 + 2} \right)^2 \left(\frac{n(\lambda)}{\lambda} \right)^4 \times \\ \times v \langle R^3 \rangle \left\{ S(\lambda) + \left[\frac{\langle R^6 \rangle}{\langle R^3 \rangle^2} - 1 \right] \right\}, \quad (16)$$

где усредненный структурный фактор $S(\lambda)$ определяется выражениями (10), (11). $\langle R^3 \rangle$ и $\langle R^6 \rangle$ представляют собой средние значения куба и шестой степени радиуса частиц. В качестве $S(\lambda)$ в модели 4 был использован усредненный структурный фактор, использованный в модели 2 и рассчитанный на основе ПКФ, которая найдена для стекла G2 стереологическим методом в приближении монодисперсной системы и не зависит от размеров частиц. Значения $\langle R^3 \rangle$ и $\langle R^6 \rangle$ для системы частиц в стекле G2 задаются формулами (7). На этой основе для модели 4 были проведены расчеты по формуле (16), аналогичные тем, которые проводили по формуле (9). Полученная в первом варианте расчета зависимость $\varepsilon_{\text{ex},4}(\lambda)$ (кривая 4 на рис. 3) хорошо аппроксимируется выражением (1) в интервале длин волн 360–700 нм, а найденные значения параметров составляют

$$m_4 = 0,99455, \quad p_{4,\text{I}} = 5,22. \quad (17)$$

Во втором варианте расчета по формуле (16), $\Delta n_4 = -0,00822$ и $p_{4,\text{II}} = 5,08$.

¹ Отметим, что эта формула в работе [9] содержит очевидную опечатку – вместо знака “плюс” перед слагаемым, содержащим интеграл по углу рассеяния, должен быть знак “минус” (см., например, формулу (3) в более поздней работе [24] того же автора).

Отметим, что расчет коэффициента экстинкции полидисперсной системы в интерференционном приближении с использованием теории Ми в настоящий момент не представляется возможным в силу отсутствия необходимой теоретической базы.

Результаты расчета спектральной зависимости коэффициента экстинкции (рис. 3, кривые 1–4) можно сопоставить с экспериментальными результатами (рис. 3, кривая 5). В соответствии с процедурой выбора значения относительного показателя преломления m_i в модели i все зависимости пересекаются в одной точке – при длине волны 450 нм. В то же время каждая модель характеризуется своим типом спектральной зависимости коэффициента экстинкции (в терминах рис. 3 – своим наклоном p). Наибольшие отличия от экспериментальных результатов демонстрирует модель независимых рассеивателей (модель 1, кривая 1). Учет интерференционных эффектов в рассеянии (модели 2–4, кривые 2–4) существенно улучшает согласие теории и эксперимента.

Отметим, что использование строгой теории Ми (модель 3, кривая 3 на рис. 3) приводит к несколько меньшему значению p (15), чем использование приближения Рэлея (модель 2, кривая 2 на рис. 3, формула (12)). Этот факт особенно важен, если использование теории Ми по тем или иным причинам является невозможным или затруднительным.

Сравнение результатов расчетов, проведенных в интерференционном приближении для систем монодисперсных (модель 2, кривая 2 на рис. 3, формула (12)) и полидисперсных (модель 4, кривая 4 на рис. 3, формула (17)) рэлеевских частиц, показывает, что учет полидисперсности уменьшает значение p , т.е. снижает интерференционные эффекты в рассеянии. При этом ухудшается и согласие результатов расчета с экспериментальными результатами.

Следует иметь в виду, что вывод о снижении интерференционных эффектов при учете полидисперсности не является безоговорочным. Дело в том, что этот вывод основан на принятом в модели 4 предположении о том, что ПКФ полидисперсной системы частиц не зависит от их размеров. Для системы частиц, образующихся в результате нуклеационного фазового разделения, такое предположение представляется неправомерным. Действительно, частицы “собирают” материал за счет обеднения окружающей матрицы выделяющимся компонентом, поэтому нахождение двух больших частиц на

малом расстоянии является значительно менее вероятным, чем близкое расположение частиц малых размеров. Иными словами, ПКФ должна зависеть от размеров частиц в паре.

Зависящая от размеров частиц ПКФ полидисперсной системы в принципе может быть найдена стереологическим методом на основе данных, получаемых с плоского сечения образца, путем решения интегрального уравнения, выведенного в работе [25]. Однако, как отмечено в [25], практическая реализация такой процедуры в настоящее время невозможна по двум причинам. Во-первых, ее проведение требует разработки метода численного решения интегрального уравнения. Во-вторых, в данном случае необходим значительно больший объем экспериментальных данных, чем в случае не зависящей от размеров ПКФ системы монодисперсных частиц.

Поскольку в настоящее время экспериментальное определение зависящей от размеров частиц ПКФ полидисперсной системы является нереальным, для теоретического анализа влияния полидисперсности частиц на коэффициент экстинкции остается один путь – использовать интерференционное приближение с теми или иными модельными ПКФ, зависящими от размеров частиц в паре. Для реализации этого пути необходимо разработать новые или выявить имеющиеся в литературе модели нуклеационного фазового разделения, которые могут быть использованы для расчета зависящих от размеров ПКФ полидисперсных частиц, рассчитать эти ПКФ и использовать их при реализации интерференционного приближения для полидисперсной системы [17]. При этом желательно исходить не только из рэлеевского рассеяния, как это было сделано в [17], но и из рассеяния Ми. Если говорить о представленных в литературе моделях нуклеационного фазового разделения, которые позволяют рассчитать ПКФ, зависящие от размеров частиц в паре, можно упомянуть модели с мгновенным [26] и непрерывным [27] зарождением частиц новой фазы.

Таким образом, вопрос о влиянии степени полидисперсности частиц на коэффициент экстинкции материала при наличии интерференционных эффектов остается открытым.

Как отмечено выше, учет интерференционных эффектов в рассеянии (модели 2–4, кривые 2–4 на рис. 3) существенно улучшает согласие теории и эксперимента. Тем не менее, имеет место заметная разница в спектральной зависимости рассчитанных и экспериментального

коэффициента экстинкции. В качестве возможных причин такого расхождения могут быть названы: 1) неадекватный учет полидисперсности частиц, обсуждавшийся выше, 2) спектральная зависимость относительного ПП частиц m , который в расчетах предполагался не зависящим от длины волны, 3) наличие концентрационных градиентов и, соответственно, градиентов показателя преломления вокруг частиц в стекле G2, для которого имеет место стадия перекоагуляции (Ostwald ripening) [18].

Заключение

Экспериментально изучено спектральное поведение коэффициента экстинкции исходного стекла состава $13,9\text{Na}_2\text{O}\cdot 36,0\text{B}_2\text{O}_3\cdot 50,1\text{SiO}_2$ (мол. %) (стекло G0) и стекол, полученных термообработкой исходного стекла при температуре 610°C в течение 5 ч (стекло G1) и 10 ч (стекло G2).

Исходное стекло G0 практически прозрачно в видимой области спектра, а его коэффициент экстинкции характеризуется степенной зависимостью от обратной длины волны со значением показателя степени p , близким к 4, что характерно для потерь за счет рэлеевского рассеяния.

Сопоставление результатов, полученных для стекол G1 и G2, показывает, что с увеличением времени термообработки коэффициент экстинкции в видимой области спектра растет, а аномалии в его спектральной зависимости усиливаются: $p \approx 4,8$ для стекла G1 и $p \approx 6,9$ для стекла G2. Такое поведение коэффициента экстинкции связано с рассеянием света и качественно соответствует представленным в литературе результатам экспериментальных исследований структуры стекол G1 и G2. Согласно этим исследованиям структура обоих стекол представлена сферическими частицами новой фазы в ма-

трице (ликвационные структуры бинадального типа). Простота структуры этих стекол делает их модельными объектами для изучения связи структуры и светорассеяния. Объемная доля и средний радиус частиц в стекле G2 больше, чем в стекле G1, поэтому и коэффициент экстинкции у стекла G2 больше. Наблюдавшиеся ранее экспериментально эффекты упорядочения во взаимном расположении частиц для стекла G2 больше, чем для стекла G1, и, соответственно, интерференционные эффекты в рассеянии и отклонение p от значения 4 для стекла G2 больше (значение 4 реализуется при случайном расположении рэлеевских рассеивателей).

Попытка количественно объяснить спектральное поведение коэффициента экстинкции была сделана для стекла G2, для которого в литературе представлен структурный фактор системы частиц, необходимый в подобных расчетах. Расчеты показали, что модель независимых рассеивателей не в состоянии описать наблюдаемое спектральное поведение коэффициента экстинкции, тогда как учет интерференционных эффектов в рассеянии, обусловленных элементами упорядочения во взаимном расположении частиц, существенно улучшает согласие теории и эксперимента.

Отмечено, что вопрос о влиянии степени полидисперсности частиц на коэффициент экстинкции материала при наличии интерференционных эффектов остается открытым. Для решения этого вопроса необходимо знание парной корреляционной функции частиц, зависящей от размеров частиц в паре.

В данной работе впервые сделана попытка объяснить аномальное рассеяние света в стекле на основе количественных данных о реальной структуре материала.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-01289-а).

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. *Andreev N.S.* Scattering of visible light by glasses undergoing phase separation and homogenization // *J. Non-Cryst. Solids*. 1978. V. 30. № 2. P. 99–126.
2. *Левин Д.И.* Релеевское рассеяние в стеклах и структура стекла // *Строение стекла. Труды совещания по строению стекла*. М.-Л.: Издательство АН СССР, 1955. С. 198–201.
3. *Гуревич М.М.* Спектральная зависимость светорассеяния в натриево-боросиликатных стеклах // *Строение стекла. Труды совещания по строению стекла*. М.-Л.: Издательство АН СССР, 1955. С. 202–206.
4. *Колядин А.И.* Аномальное рассеяние света в стекле // *Опт. и спектр*. 1956. Т. 1. № 7. С. 907–916.
5. *Войшвилло Н.А.* Влияние тепловой обработки на рассеивающие свойства натровоборосиликатного стекла // *Опт. и спектр*. 1957. Т. 2. № 3. С. 371–376.
6. *Войшвилло Н.А.* Влияние тепловой обработки на индикатрисы рассеяния натровоборосиликатного стекла // *Опт. и спектр*. 1957. Т. 3. № 3. С. 281–288.
7. *Шифрин К.С.* Рассеяние света в мутной среде. М.-Л.: ГИТТЛ, 1951. 288 с.
8. *Андреев Н.С., Аверьянов В.И., Войшвилло Н.А.* Структурная интерпретация аномального рассеяния видимого света в натриево-боросиликатных стеклах // *ФТТ*. 1960. Т. 2. № 5. С. 1011–1021.
9. *Дик В.П., Иванов А.П.* Границы применимости интерференционного приближения для описания ослабления света в дисперсных средах с высокой концентрацией частиц // *Опт. и спектр*. 1999. Т. 86. № 6. С. 1010–1014.
10. *Percus J.K., Yevick G.J.* Analysis of classical statistical mechanics by means of collective coordinates // *Phys. Rev.* 1958. V. 110. № 1. P. 1–13.
11. *Шепилов М.П.* Проблема теоретического описания аномального рассеяния света ликвидированными стеклами, обусловленного межчастичной интерференцией // *Оптический журнал*. 2003. Т. 70. № 12. С. 61–67.
12. *Shepilov M.P.* On the problem of theoretical description of anomalous light scattering by phase separated glasses // *Phys. Chem. Glasses*. 2005. V. 46. № 2. P. 173–177.
13. *Debye V.* Über die Zerstreung von Röntgenstrahlen an amorphen Körpern // *Phys. Zs.* 1927. V. 28. № 3. P. 135–141.
14. *Калмыков А.Е., Шепилов М.П., Сычева Г.А.* Электронно-микроскопическое исследование пространственного упорядочения частиц, образующихся в процессе ликвации в натриевоборосиликатном стекле // *Физ. и хим. стекла*. 2000. Т. 26. № 2. С. 292–295.
15. *Shepilov M.P., Kalmykov A.E.* The observation of correlations in mutual spatial arrangement of phase-separated particles in glass by stereological method // *Glass Science and Technology*. 2002. V. 75 C2. P. 458–461.
16. *Shepilov M.P.* On light scattering in fluorozirconate glass-ceramics containing BaCl₂ nano-crystals // *Optical Materials*. 2008. V. 30. N 6. P. 839–846.
17. *Shepilov M.P.* Light scattering in optical material containing polydisperse spherical nano-particles // *Optical Materials*. 2008. V. 31. № 2. P. 385–390.
18. *Shepilov M.P., Kalmykov A.E., Sycheva G.A.* Liquid-liquid phase separation in sodium borosilicate glass: Ordering phenomena in particle arrangement // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. V. 353. № 24–25. P. 2415–2430.
19. *Шепилов М.П., Петровский Г.Т., Калмыков А.Е.* Электронно-микроскопическое изучение эффектов упорядочения во взаимном расположении ликвационных частиц в натриево-боросиликатном стекле // *Оптический журнал*. 2006. Т. 73. № 9. С. 34–41.
20. *Shepilov M.P., Kalmykov A.E., Sycheva G.A.* Ordering effects in spatial arrangement of particles in phase separated sodium borosilicate glass // *Phys. Chem. Glasses*. 2006. V. 47. № 4. P. 339–343.
21. *Борен К., Хафмен Д.* Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 660 с.
22. *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Т. III. Часть 1. Ленинград: Наука, Ленинградское отделение, 1977. 586 с.
23. *Deirmendjian D.* Electromagnetic Scattering on Spherical Polydispersions. New York: American Elsevier Publishing Company, Inc., 1969.
24. *Дик В.П., Лойко В.А.* Ослабление света дисперсными слоями с высокой концентрацией ориентированных анизотропных сферических частиц // *Опт. и спектр*. 2001. Т. 91. № 4. С. 655–659.
25. *Шепилов М.П., Калмыков А.Е.* Об учете полидисперсности частиц, образующихся в ходе фазового разделения в стекле, при определении их парной корреляционной функции стереологическим методом // *Физ. и хим. стекла*. 2000. Т. 26. № 5. С. 609–616.
26. *Shepilov M.P.* Calculation of kinetics of metastable liquid-liquid phase separation for the model with simultaneous nucleation of particles // *J. Non-Cryst. Solids*. 1992. V. 146. P. 1–25.
27. *Shepilov M.P.* A model for calculation of isothermal kinetics of the nucleation-and-growth type phase separation in the course of one-step heat treatment // *J. Non-Cryst. Solids*. 1996. V. 208. № 1–2. P. 64–80.