А. Ю. Поповский*, С.В. Кириян*, Б.А Алтоиз**, А.Ф. Бутенко**

Одесская национальная морская академия *, Одесский национальный университет**

Методика исследования оптической анизотропии неоднородных микронных прослоек

Описана методика исследования «щелевым световодом переменной толщины» двулучепреломления в микронных прослойках жидкости, содержащих оптически анизотропные слои. Проанализированы основные факторы, определяющие погрешности измерений.

В ряде случаев на фазовых границах немезогенных органических жидкостей возникают полимолекулярные ориентационно упорядоченные (как и в термотропных мезофазах) эпитропные жидкокристаллические (ЭЖК) слои [1], влияющие на процессы тепло- и массообмена в дисперсных системах [2]. В микронных прослойках смазки эти же слои играют существенную - антифрикционную роль в процессах граничного и полусухого трения [3] в триадах трения. В последних управление (например, введением сурфактантных добавок) свойствами ЭЖК слоев позволяет влиять на противоизносную способность смазочного материала. Поэтому установление наличия ЭЖК слоев и определение их параметров актуальны для решения прикладных задач в физике дисперсных систем и для анализа работы узлов трения [4]. Из экспериментальных методик исследования ЭЖК отметим калориметрические [5], реологические [3], а также наиболее информативные - спектральные [6] (измерение дихроизма электронных полос - собственных или «гостя»). Однако, упомянутые методики непригодны экспресс анализа ввиду сложности в аппаратном обеспечении и трудоемкости.

Выгодно отличаются в этом отношении методы анализа двулучепреломления. Так, об ориентации анизотропных элементов в поверхностных слоях полимеров и об особенностях организации там пространственно ограниченного ориентационно упорядоченного состояния можно судить методом анализа характеристик поляризованного света, проходящего через пленку под углом [7]. Нормальная геометрия падения света позволяет получать информацию о структуре пристенных слоев методом «щелевого световода переменной толщины», что подробно описано в [8]. Роль «световода» в поляриметрической установке выполняет прослойка с ЭЖК слоями, которая вследствие ориентационной молекулярной упорядоченности последних, оптически анизотропная. Структурные свойства ЭЖК определяются по изменению величины двулучепреломления (ДЛП) Δn с толщиной прослоек. Измерение ДЛП для изучения структурных свойств материалов благодаря высокой чувствительности в настоящее время широко применяется [9]. Однако, стандартные поляриметрические устройства непригодны для изучения характеристик анизотропии неоднородных микронных прослоек влияния на них различных факторов. Поэтому вопрос о методической обеспеченности и, в частности, погрешностей измерений «щелевым световодом» достаточно актуален.

Описание микрополяриметрической установки. Метод основан на том, что с толщиной прослойки препарата изменяется относительная доля содержащихся в прослойке ЭЖК слоев общей толщиной d_s и, соответственно, величина Δn . Последняя определяется функцией пространственного распределения параметра порядка S(z). С точностью до постоянного множителя, связанного с эффектом анизотропии локального поля на длине волны тестирующего светового зонда λ , можно записать:

$$\Delta n \sim \frac{1}{d_s} \cdot \int_0^{d_s} S(z) dz,$$

где ось z предполагается ориентированной перпендикулярно подложке.

Для экспериментального измерения ДЛП образец в микрополяриметрической установке ориентируется так, что его оптическая ось составляет некоторый угол с направлением светового вектора. Препарат освещается плоско поляризованным светом, который, после прохождения через исследуемую прослойку, преобразуется в эллиптически поляризованный. При этом степень эллиптичности (сдвиг фаз бу между обыкновенным и необыкновенным световыми лучами) прямо пропорциональна величине оптической анизотропии. В случае если главная оптическая ось (ГОО) образца перпендикулярна направлению светового вектора (что обычно и реализуется в экспериментальных условиях) справедливо соотношение:

$$\Delta n = \frac{\lambda}{2\pi d_s} \cdot \delta \psi$$

Из него следует, что метод позволяет установить такую структурную характеристику ЭЖК слоя как комплекс $\Delta n d_s$. Величина сдвига фаз $\delta \psi$ может быть с большой точностью измерена методом вращающегося компенсатора Сенармона (пластинки ¹/₄ λ).

Модель прослойки с двумя пристенными анизотропными слоями в ней толщиной d_s каждый и схема метода измерения оптической анизотропии, вносимая ими, представлена на рис.1. Как видно из рисунка, оптическая система состоит из «скрещенных» анализатора и поляризатора (расположенных под углом 90°). Между ними размещаются вращающийся компенсатор Сенармона (вносящий сдвиг фаз в $\delta\psi=\pi/4$) и анизотропный препарат. Им является симметрично ограниченная двумя твердыми подложками (из диэлектрика с проницаемостью ε^* или металла) прослойка жидкости (с проницаемостью ε) и анизотропными (с тензором ε_{ik}) ЭЖК слоями d_s, образованными на поверхностях подложек. Существующий в прослойке сдвиг фаз $\delta\psi$ зависит не только свойств ЭЖК слоя (ε_{ik} и d_s), но также от толщины прослойки и ее размера l в направления луча. Препарат ориентирован так, что направление его ГОО должно составлять угол $\varphi = \pi/4$ с направлениями пропускания компенсатора и анализатора.



Рис.1. Схема структуры исследуемой анизотропной прослойки (а) и микрополяриметрической установки (б) по измерению индуцированной подложкой оптической анизотропии. 1 – источник света, 2 – поляризатор, 3- прослойка в щелевом световоде, 4 – компенсатор Сенармона с гониометром, 5 – анализатор, 6 – ФЭУ.

Стандартные компенсаторы Сенармона рассчитаны на проведение поляриметрических измерений на длинах волн D-линии натрия (589 нм) или на зеленой линии ртути (534 нм). Вносимая им величина сдвига фаз в $\pi/2$ определяется его толщиной, которая для компенсаторов – пластинок слюды, предназначенных для работы на D-линии натрия, составляет $h_k = 36$ мкм. Недостатком применяемого ранее [8] в описанном поляриметре в качестве источника осветителя (ртутная лампа со светофильтром) являлось то, что, начиная с толщины прослойки менее 10 мкм, интенсивность прошедшего через препарат света недостаточна для получения надежных результатов. Использование лазера приводит к необходимости изготовления нестандартного компенсатора. Например, для лазера с длиной волны света $\lambda = 640$ нм, соответствующая толщина слюдяной пластинки должна составлять $h_k = 39,1$ мкм [10].

Использование компенсатора толщиной $h = h_k + \Delta h$ или освещении исследуемого образца монохроматическим светом другой длины волны обуславливает наличие систематической погрешности в расчете величины сдвига фаз в образце по формуле.

Из других факторов, влияющих на систематическую погрешность определения степени эллиптичности проходящего света, отметим погрешности, обусловленные «позиционированием» исследуемого образца, а также погрешности, возникающие при измерениях как сдвига фаз вращающимся компенсатором, так и угла азимута гашения. Рассмотрим более подробно эти элементы.

Поляризованный свет попадает на компенсатор Сенармона, ГОО которого расположена под произвольным углом φ (см. рис.2а) к плоскости световой волны (вектор Е). После прохождения компенсатора свет разбивается на два луча – обыкновенный – Е' и необыкновенный Е". Первый луч с модулем напряженности Е' = $\mathbf{E} \cdot \sin(\varphi)$ совершает колебания в направлении ГОО компенсатора (К) и фаза его не изменяется. У второго же луча с модулем $\mathbf{E}'' = \mathbf{E} \cdot \cos(\varphi)$ колебания происходят в плоскости перпендикулярной направлению ГОО компенсатора (\perp К) и потому эта волна приобретает дополнительный сдвиг фаз – $\pi/2$. Здесь и далее одним штрихом будем обозначать о-компоненту световой волны, а двумя штрихами её е-компоненту.

Каждый из двух лучей, направления колебаний светового вектора в которых происходит вдоль **E**' и **E**", испытывает двулучепреломление в исследуемом анизотропном объекте (рис.2б). Вследствие этого оба луча разбиваются на два луча – обыкновенные (**E**'₁ и **E**'₂) и необыкновенные (**E**''₁ и **E**''₂), колебания в которых совершаются вдоль направлений вдоль ГОО объекта (Об) и перпендикулярно этому направлению (\perp Об). При этом волна, соответствующая необыкновенным лучам, приобретает дополнительный сдвиг фаз бу.



Рис. 2. К расчету амплитуд и фаз компонентов светового вектора при расположении исследуемого объекта и компенсатора между скрещенными николями.

Далее световая волна проходит через анализатор, действие которого соответствует проецированию всех четырех векторов (\mathbf{E}'_1 , \mathbf{E}'_2 , \mathbf{E}''_1 и \mathbf{E}''_2) на его направление пропускания (Ан), как это показано на рис. 2в. При этом колебания представленные каждым из этих четырех векторов сохраняют свою фазу, кроме вектора \mathbf{e}_{22} , для которого (как это видно из рис. 2в) соответствующее колебание характеризуется появлением дополнительного сдвига фаз в π .

Интенсивность световой волны, прошедшей через образец, определяется как:

$$\mathbf{I}(\phi, \psi) = (\mathbf{e}_{11x} + \mathbf{e}_{12x} + \mathbf{e}_{21x} + \mathbf{e}_{22x})^2 + (\mathbf{e}_{11y} + \mathbf{e}_{12y} + \mathbf{e}_{21y} + \mathbf{e}_{22y})^2, \quad (1)$$

где значения соответствующих х- и у-компонентов вычисляются на основе выражений для модулей и фаз векторов, сведенных в таблице.

Процедура измерений предусматривает нахождение угла поворота ϕ_1 компенсатора, которое соответствует минимуму интенсивности проходящего света (т.н. азимут гашения). Для такого положения, очевидно, выполняется условие

$$\left(dI(\phi,\psi)/d\phi \right) \Big|_{\phi=\phi_1} = 0, \qquad (2)$$

соответствующее тригонометрическому уравнению, решение которого устанавливает взаимосвязь углов ϕ_1 и ψ .

Модуль		Фаза
$\begin{bmatrix} e_{11} \\ e_{12} \\ e_{21} \\ e_{22} \end{bmatrix} = E\cos(\frac{\pi}{4}) \cdot$	$\left[\sin(\phi)\cdot\cos(\frac{\pi}{4}-\phi)\right]$	
	$\sin(\varphi) \cdot \sin(\frac{\pi}{4} - \varphi)$	Ψ
	$\cos(\phi) \cdot \sin(\frac{\pi}{4} - \phi)$	π/2
	$\left[\cos(\varphi)\cdot\cos(\frac{\pi}{4}-\varphi)\right]$	$\left\lfloor \pi/2 + \pi + \psi \right\rfloor$

Таблица. Модули и фазы световых векторов на выходе исследуемой системы

Для рассмотренного случая это решение может быть получено в простой аналитической форме:

$$\psi = \arctan(2\sin(2\varphi_1)), \qquad (3)$$

что отвечает (для малых углов азимута гашения) практически линейной зависимости, график которой представлен на рис. 3.

Очевидно, что величина абсолютной погрешности величины ϕ_1 определяет (при малых ϕ_1) учетверенную погрешность величины ψ . Статистическая оценка величины $\Delta \phi_1$, связанная с ошибкой отсчета по градусному лимбу гониометра микрополяриметрической установки, снабженной нониусом, совместно со статистической оценкой погрешности случайного разброса составляет ~ $\pm 0, 1^0$. Поэтому оценка величины $\Delta \psi$ составляет ~ $\pm 0, 4^0$.



Рис. 3. Зависимость сдвига фаз от азимута гашения.

Оценим факторы, влияющие на систематическую погрешность определения степени эллиптичности проходящего света.

Учет отклонения реального сдвига фаз, вносимого компенсатором от номинального. Величина систематической погрешности определения степени эллиптичности проходящего света может быть оценена на основании следующих соображений:

Выражение для интенсивности световой волны, прошедшей через образец рассчитывается по формуле (1), однако выражения для фаз компонентов световых векторов с₁ и с₂ изменяются, сравнительно с исходным случаем и составляют теперь значения $\upsilon(h)=\pi/2\cdot(h/h_k)$ для e_{11} и $\upsilon(h)+\pi+\psi$ для e_{12} В этом случае уравнение (2) допускает лишь численное решение.



Рис.4. Зависимость величины индуцированного сдвига фаз ψ от азимута гашения для различных значений толщины пластинки компенсатора d при измерениях на длине волны 640 нм. d, мкм = 1 – 46; 2 – 43,3; 3 – 39,3; 4 – 35,3; 5 – 31,3.

На рис. 4 представлены графики этого решения, полученные в предположении различной толщины компенсатора. Очевидно, что величина абсолютной погрешности определения угла сдвига фаз ψ зависит от экспериментально определенного угла азимута гашения и толщины пластинки компенсатора. Эту зависимость в виде графика трехмерной поверхности представляет рис. 5а, а сечения этой поверхности для постоянных значений углов φ_1 и постоянных значений толщины компенсатора изображены на рис. 5б и 5в.

Заметим, что в то же время относительная погрешность определения величины ψ зависит практически только от толщины пластинки компенсатора, что иллюстрирует рис.6.



Рис. 5. Зависимость погрешности определения величины индуцированного сдвига фаз Δψ от азимута гашения и толщины пластинки компенсатора d.

а – график трехмерной поверхности, б, в – сечения поверхности для: б – постоянных значений азимута гашения $\phi_{1:}$ 1– 1⁰; 2 – 3⁰, 3 – 5⁰; в – постоянных значений толщины компенсатора d, мкм: 1 – 31,3; 2 – 35,3; 3 – 43,3; 4 – 47,3.

Учет погрешности «позиционирования» образца. В силу различных причин при размещении в поляриметре образца направление его ГОО может отклоняться (ошибка «позиционирования») от биссектрисы угла между скрещенными николями на некоторый угол dy. При этом возникает систематическая погрешность определения величины сдвига фаз $\delta \psi$ и, соответственно, величины измеряемого структурного параметра препарата d_s Δ n. В этом случае выражения для модулей световых векторов на выходе системы будут описываться выражениями (4), при сохранении прежних значений их фаз, указанных в табл. 1.

$$\begin{bmatrix} e_{11} \\ e_{12} \\ e_{21} \\ e_{22} \end{bmatrix} = E \cos(\frac{\pi}{4} + d\gamma) \cdot \begin{bmatrix} \sin(\varphi) \cdot \cos(\frac{\pi}{4} - d\gamma - \varphi) \\ \sin(\varphi) \cdot \sin(\frac{\pi}{4} - d\gamma - \varphi) \\ \cos(\varphi) \cdot \sin(\frac{\pi}{4} - d\gamma - \varphi) \\ \cos(\varphi) \cdot \cos(\frac{\pi}{4} - d\gamma - \varphi) \end{bmatrix}.$$

$$(4)$$

Рис.6. Зависимость относительной погрешности определения величины индуцированного сдвига фаз от толщины пластинки компенсатора

С учетом (4) выражение для интенсивности световой волны (1) приводит к модифицированному уравнению минимума (2), которое допускает лишь численное решение. Графики зависимости угла сдвига фаз ψ от величины азимута гашения при различных углах отклонения ГОО образца от направления биссектрисы показаны на рис. 7. Как видно из рис.7, угол отклонения dy вызывает почти параллельное смещение графика вдоль оси ординат на угол примерно в 2dy.



Рис. 7. Зависимость угла сдвига фаз от азимута гашения для различных случаев ошибки позиционирования образца определяемого величиной dy: 1 – -3°; 2 – -1°; 3 – 0° (точное позиционирование), 4 – 1°; 5 – 3°.

Результат, представленный на рис. 7, позволяет определить алгоритм коррекции получаемых экспериментальных результатов по измеряемым зависимостям $\phi_1 = f(1/d)$, где d – толщина зазора между подложками (см. рис.1). Если данная зависимость при больших d асимптотически не линеаризуется в прямую, проходящую через начало координат, то очевидно, что имеет место погрешность, вызванная ошибкой позиционирования.

В общем случае график функции δψ (поверхности абсолютной погрешности определения величины сдвига фаз) от угла азимута гашения и ошибки позиционирования представлен на рис. 8.



Рис. 8. Зависимость погрешности вычисления угла сдвига фаз от азимута гашения и ошибки позиционирования.

Литература

- 1 Дерягин Б.В., Поповский Ю.М., Алтоиз Б.А. Открытие СССР "Явление образования гомогенной граничной жидкокристаллической фазы немезогенной жидкости". Диплом N388. // Открытия и изобретения – 1991. – №12. – С.1.
- 2 Алтоиз Б.А., Дадонова Е.Ю., Дейнега В.Т., Макуха Е.В. Измерение параметров граничного слоя теплоносителя, влияющих на интенсивность теплообмена. // Научно-технический сборник «Тепловые режимы и охлаждение радиоэлектронной аппаратуры». Одесса: 2003. – Вып.1. – С.15-18.
- 3 Алтоиз Б. А., Асланов С. К., Бутенко А.Ф.. Реологические свойства прослоек с пристенными структурированными слоями // Физика аэродисперсных систем. – 2005.– С.53-62
- 4 Алтоиз Б. А., Пыжов Е. В., Народицкая Т. В., Ханмамедов С. А. Трибологические особенности граничных смазочных слоев судовых топлив и масел // Судовые машины и механизмы. – 2003. – № 8. – С. 45-49.
- 5 Popovskii A.Yu., Popovskii Yu.M., Mikhailenko V.I. Two component model of orientationally ordered wall adjacent layers// Advances in Colloid and Interface Science 104 (2003) P.285-292.
- 6 Дерягин Б.В., Поповский Ю.М. Термодинамические характеристики фазового перехода граничная фаза - объемный нитробензол// Докл. АН СССР.-1967.- Т.175.- №2.- С.385-389.

- 7 Грищенко А.Е., Черкасов А.Н. Ориентационный порядок в поверхностных слоях полимерных материалов // Успехи физических наук. 1997. Т.167, №3. С. 269-285.
- 8 Алтоиз Б.А., Поповский Ю.М. Физика приповерхностных слоев. Одесса: Астропринт, 1995.–153 с.
- 9 Мельникова С.В., Карташев А.В.и др. Исследование реконструктированого фазового перехода между метастабильной (α) и стабильной (β) модификациями кристалла NH₄LiSO₄ // Физика твердого тела – 2003. – Т.45, вып.8. – С.1497-1502;
- 10 С.В.Мельникова, А.В.Карташев и др. Поиск и исследование фазового перехода в некоторых представителях семейства APb₂X₅// Физика твердого тела. - 2006. – Т.48, вып.11. – С.2032-2036.
- 11 Д. Стронг. Техника физического эксперимента. Л.: Газетно-журн. и книжное изд-во. 1948. 662 с.

О. Ю. Поповській, С. В.Кіріян, Б. А. Алтоіз, А. Ф. Бутенко

Методика дослідження оптичної анізотропії неоднорідних мікронних прошарків

АНОТАЦІЯ

Описується методика дослідження щілинним світловодом змінної товщини двопромінезаломлення у мікронних прошарках рідини, які містять оптично анізотропні шари. Проаналізовані основні фактори, що впливають на точність експериментів.

A.Yu. Popovskii, S. V. Kirian, B.A. Altoiz, A. F. Butenko

SUMMARY

The variable thickness plane light-guide method of light birefringence investigation in microns liquid interlayers, which consist of optically anisotropic wall-adjacent layers, is described. The main factors that determine the accuracy of measurements are analyzed.