

РАСЧЕТ СПЕКТРОВ МНПВО НА ОСНОВЕ СЛОЕВОЙ МОДЕЛИ

Л. Н. Кураева и В. М. Золотарев

С помощью спектроскопии МНПВО исследована природа резонансного взаимодействия неоднородной световой волны с регулярной структурой цилиндрических волокон. Эксперимент выполнен на основной полосе поглощения 1100 см^{-1} плавленного кварца для волокон диаметром 10 и 50 мкм. На основе моделирования волокон с помощью слоевой модели, что позволило применить для обработки эксперимента обобщенные уравнения Френеля, показана интерференционная природа обнаруженного резонансного взаимодействия, возникающего в условиях, когда регулярная структура волокон из сильно поглощающего вещества взаимодействует с электромагнитной волной, распространяющейся вблизи границы полного внутреннего отражения.

В работе [1] была предложена слоевая модель для расчета спектров МНПВО порошков и волокон. Расчет результирующего коэффициента отражения, согласно модели, выполняется на основе формул Френеля путем аддитивного сложения световых пучков, отраженных от отдельных плоскопараллельных ступенек, которыми моделируется поверхность объекта. Число таких ступенек определяется глубиной проникновения светового пучка в менее плотную исследуемую среду. Для цилиндрических волокон измеряемый коэффициент отражения R есть среднее арифметическое значений отражения для всех ступенек

$$R = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m R_k,$$

где m — число ступенек, k — порядковый номер ступенек, R_k — коэффициент отражения k -й ступеньки, определенный по формулам Френеля с учетом оптических свойств трех граничащих сред: элемент МНПВО — промежуточная среда (воздух) — волокно.

Первая ступенька совпадает с плоскостью элемента МНПВО. При расчете R_k предполагается идентичность оптических свойств ступенек.

Развитый в [1] модельный подход накладывает ограничения на экспериментальные параметры: угол падения $\Theta \gg \Theta_{\text{кр}}$ и диаметр волокна $\varnothing \gg \lambda_{\text{эфф.}} = \lambda_{\text{вакуум}}/n_1 \cos \Theta$, где n_1 — показатель преломления элемента МНПВО.

В настоящее время существующая дифракционная теория позволяет описывать взаимодействие света с регулярными решетками, образованными элементами с высокой проводимостью (металлические решетки) [2]. Однако строгое описание взаимодействия световой волны в условиях внутреннего отражения с регулярными структурами из поглощающих диэлектрических материалов встречает большие трудности. Поэтому модельный подход, в котором используются сравнительно простые уже разработанные приемы расчета, на сегодня представляется наиболее доступным для практики. Проверка модели была выполнена в [1] на порошках, которые имели большую вариацию размеров и огранки. В связи с этим появляется необходимость строгой проверки слоевой модели на

объектах с точно выдержанными размерами и хорошо известными оптическими постоянными. Проверка работы модели представляется тем более необходимой, что метод МНПВО становится в настоящее время основным приемом изучения спектров в области основных колебательных полос полимерных волокон [3]. Попутно следует отметить, что метод пропускания в принципе не позволяет количественно получать спектры волокон $\varnothing \geq 10$ мкм в областях интенсивных колебательных полос из-за полного поглощения света в толще волокна. Наблюдаемые в эксперименте с многослойной укладкой волокон полосы обусловлены прохождением света через соприкасающиеся участки соседних волокон (шейки).

По-видимому, идеальным объектом в эксперименте, связанном с проверкой слоевой модели, могут быть цилиндрические волокна плавленного кварца, которые не деформируются при укладке и для которых значения оптических постоянных измерены с высокой степенью точности. Для модельных расчетов использовались значения $n_3 = n_3 - i\kappa_3$ плавленного кварца из работ [4, 5]. Эксперимент выполнен с кварцевыми волокнами $\varnothing 50$ и 10 мкм, полученными вакуумно-компрессионным методом во ВНИИ стеклопластиков и стекловолокон и содержащих 99.99% SiO_2 [6]. Следует ожидать, что оптические свойства волокон в области основной полосы связи $\text{Si}-\text{O}$ (1060 см^{-1}) будут аналогичными кварцевому стеклу. Согласно данным [5], сферы из плавленного кварца $\varnothing 300 \text{ \AA}$ по своим оптическим свойствам ничем не отличались от массивных образцов кварцевого стекла [4].

Из сравнения расчета и эксперимента, который выполнен на серийном ИК спектрофотометре с приставкой МНПВО-3 [7], (поляризатор — решетка 1200 штр./мм на подложке из стекла ИКС-25) (рис. 1) видно, что наилучшее согласие сравниваемых контуров полос наблюдается для s -поляризации, причем данные почти не зависят от размеров волокна. Для p -поляризации в эксперименте детали на контуре полосы не проявляются так четко, как в расчетном спектре. Лучшее совпадение расчета и эксперимента наблюдается для волокон меньшего диаметра.

Отсутствие деталей для контура полосы волокон $\varnothing 50$ мкм объясняется более значимым вкладом в результирующий коэффициент отражения по сравнению с расчетом участков волокон, граничащих с поверхностью элемента МНПВО. В расчете принималось контактирование по образующей цилиндра (линия), в эксперименте контакт происходит по площадкам в силу отступления реальных поверхностей от идеальных. Совпадение положения основного максимума (1060 см^{-1}) в расчете и эксперименте убедительно свидетельствует в пользу такого объяснения.

Полосы $1060, 1150 \text{ см}^{-1}$ относятся соответственно к объемным и поверхностным (поляритон) колебаниям плавленного кварца [1]. Следует отметить отсутствие влияния регулярности укладки волокон на вид спектра. Полученные результаты подтверждают работоспособность модели [1].

Нарушение условия $\varnothing \gg \lambda_{\text{эфф.}}$, при котором каждое волокно в рамках модели [1] рассматривается в виде элемента, индивидуально взаимодействующего со световой волной, приводит к появлению интересных эффектов. Изменение величины $\lambda_{\text{эфф.}}$, которая пропорциональна глубине проникновения света в исследуемую среду (система из уложенных волокон), может быть осуществлено за счет вариации свойств диэлектрика, в котором находятся волокна или путем выбора элемента МНПВО с меньшим значением n_1 . Нами были осуществлены оба способа отдельно и в комбинации.

Все они привели качественно к одному результату: в спектре МНПВО кварцевого волокна $\varnothing 10$ мкм при $880, 935$ и 975 см^{-1} появились резкие экстремумы (рис. 2, а). В то же время в спектрах волокон $\varnothing 50$ мкм, полученных в аналогичных условиях, этот эффект выражен существенно слабее (при 930 см^{-1} появляется диффузная полоса). С целью изучения природы полос варьировались условия эксперимента (угол падения,

глубина проникновения и др.). При этом наблюдались сдвиги указанных полос на $15 \div 20 \text{ см}^{-1}$, а также изменение их относительной интенсивности. Количество и положение полос существенно не зависели от рода поляри-

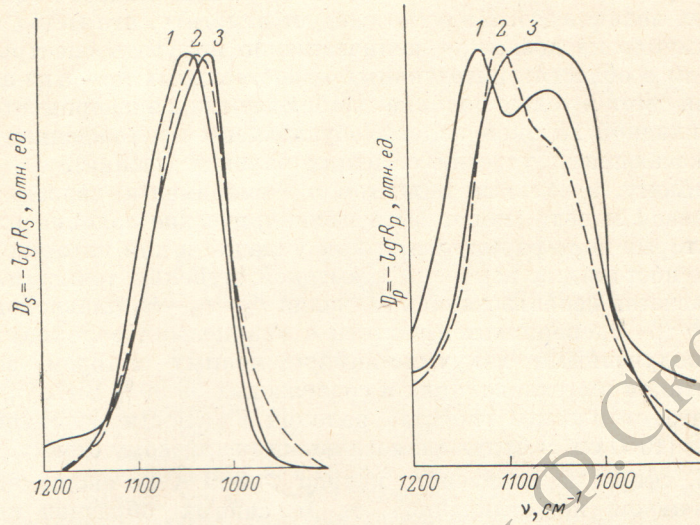


Рис. 1. Спектры МНВО плотно упакованных волокон.

1 — расчет по слоевой модели, 2 — эксперимент ($\varnothing 10 \text{ мкм}$), 3 — эксперимент ($\varnothing 50 \text{ мкм}$); данные получены для элемента Ge, $\theta = 45^\circ$.

зации. Для волокон были дополнительно получены спектры пропускания, в которых присутствовали только две полосы поглощения 1100 и 800 см^{-1} , соответствующие колебаниям Si—O-группы. Таким образом,

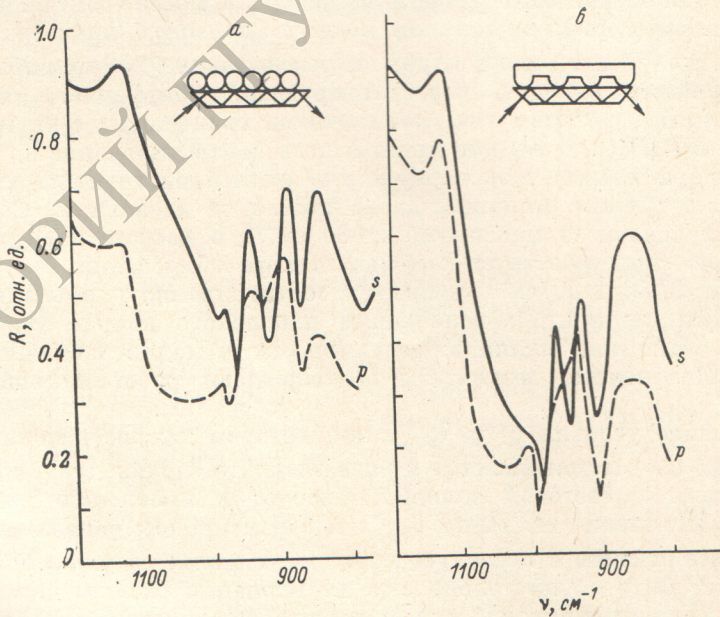


Рис. 2. Экспериментальные спектры МНВО плотно упакованных волокон $\varnothing 10 \text{ мкм}$ (элемент КРС-5, $\theta = 45^\circ$, $N = 6$) (а) и результаты расчета спектров МНВО на основе модифицированной слоевой модели (б).

можно считать установленным, что появление полос в области $880 \div 1000 \text{ см}^{-1}$ обусловлено не структурно-химическим составом материала волокон, а интерференционно-дифракционными явлениями, которые возникают в силу особенностей взаимодействия неоднородной световой волны

с участками волокон, находящимися в контакте между собой. Если волокна $\varnothing 10$ мкм раздвинуть на расстояние $\geq 2\varnothing$, то спектры, получаемые в этих условиях, будут подобны тем, которые характеризуют плотно уложенные волокна $\varnothing 50$ мкм (рис. 3). В дальнейшем была промоделирована расчетным путем ситуация, возникающая в случае плотно уложенных волокон $\varnothing 10$ мкм при увеличении глубины проникновения света в исследуемую среду. Система плотно уложенных волокон представлялась в виде периодической решетки из полуцилиндров, соединенных перемычками. Нижняя часть решетки соприкасается с элементом МНПВО, а верхняя перемычка толщиной 4–6 мкм удалена от поверхности элемента на расстояние $0.5 \varnothing$. По формулам Френеля для такой системы рассчитывался суммарный коэффициент отражения. В расчетном спектре (рис. 2, б) в области $900 \div 1000 \text{ см}^{-1}$ присутствовали три полосы с частотами, близкими к наблюдаемым. Модельный подход, развитый в настоящей работе, позволяет утверждать, что обнаруженные резонансные эффекты имеют интерференционную природу, причем резонансное взаимодействие света с объектом определяется главным образом перемычками между соприкасающимися цилиндрическими волокнами. Часть спектра $980 \div 880 \text{ см}^{-1}$, где обнаружены резонансные полосы, является для плавленого кварца областью прозрачности, но при этом показатель преломления имеет силь-

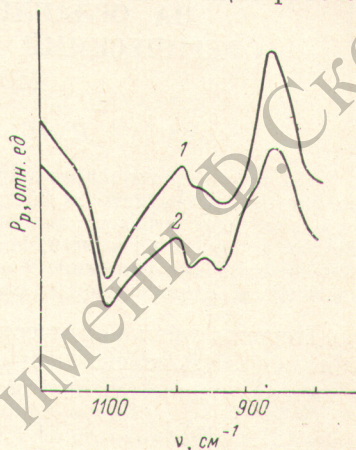


Рис. 3. Спектры МНПВО плотно упакованных кварцевых волокон $\varnothing 50$ мкм (1) и кварцевых волокон $\varnothing 10$ мкм, раздвинутых на расстояние $\geq 2 \varnothing$ (2).

ную дисперсию. Наличие углублений между соседними волокнами, сравнимых с длиной волны, при резко выраженной дисперсии материала волокон создает благоприятную возможность для проявления резонансных взаимодействий в такого рода регулярных структурах. Близкий по физической сути эксперимент был выполнен в СВЧ диапазоне [8], где также удалось наблюдать сильные резонансные эффекты в условиях преобразования поверхностных волн с помощью П-образной металлической решетки в объемные волны.

В заключение следует отметить, что для волокон полимеров, спектры которых характеризуются сравнительно слабыми полосами поглощения ($\kappa_3 \leq 0.1$), эти эффекты выражены менее значительно, что облегчает использование метода спектроскопии НПВО для задач структурного анализа волокон полимеров.

Выполненные опыты показывают значение правильного выбора условий эксперимента при изучении волокон методом НПВО.

Литература

- [1] В. М. Золотарев. Опт. и спектр., 37, 523, 1974.
- [2] В. П. Шестопапов. Дифракция волн на решетках. Изд. Харьк. ГУ, 1973.
- [3] И. Дехант. Инфракрасная спектроскопия полимеров. «Химия», М., 1976.
- [4] В. М. Золотарев. Опт. и спектр., 29, 66, 1970.
- [5] T. R. Steyer. Appl. Opt., 13, 1586, 1974.
- [6] М. С. Асланова, С. Г. Климанов. Изв. АН СССР, Неорганич. матер., 11, 890, 1975.
- [7] А. В. Демин, Л. Н. Кураева. Тез. докл. I Всесоюз. совещ. «Применение спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в народном хозяйстве», 30. Сумгаит, 1976.
- [8] С. Д. Андреевко, В. П. Шестопапов. Экспериментальные исследования преобразования поверхностных волн в объемные в миллиметровом диапазоне. Препринт ИРЕ АН УССР, Харьков, 1975.

Поступило в Редакцию 16 февраля 1977 г.