

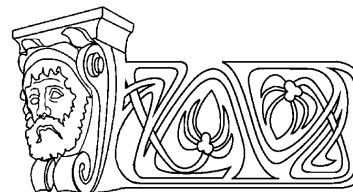


УДК 535.417, 544.034.23

## МЕТОД ЛАЗЕРНОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ ПРОЦЕССА ДИФфуЗИИ В СИСТЕМЕ ГЛИЦЕРИН–ВОДА

А.Ю. Абрамов, В.П. Рябухо, А.Б. Шиповская

Саратовский государственный университет  
E-mail: AbramovAY85@mail.ru



Методом лазерной интерферометрии изучен процесс взаимодействия в системе *глицерин–вода*. Представлены описания оптических схемных решений, методики проведения эксперимента с использованием многолучевого лазерного микроинтерферометра и методики обработки цифровых интерферограмм. Определена кинетика пространственного распределения показателя преломления среды в процессе массопереноса, определены коэффициенты диффузии.

**Ключевые слова:** лазерная интерферометрия, интерферометр, многолучевая интерференция, глицерин, диффузия.

**Laser Interferometry for Study of the Diffusion Process in Glycerol–Water System**

A.Yu. Abramov, V.P. Ryabukho, A.B. Shipovskaya

Mutual diffusion process in *glycerol–water* system was studied by laser interferometry technique. Descriptions of optical schemes, experimental technique using multi-beam laser microinterferometer and method of digital interferogram processing are presented. Kinetics of spatial distribution of the refractive index of a medium during mass transfer process is determined and diffusion coefficients are found.

**Key words:** laser interferometry, interferometer, multi-beam interference, glycerol, diffusion.

### Введение

Изучение диффузионных характеристик бинарных жидких систем имеет большое практическое значение. В частности, данная информация позволяет составлять оптимальные технологические регламенты при производстве лекарственных средств, косметики, лакокрасочных материалов, а также дает возможность моделировать различные физико-химические процессы.

В настоящее время для исследования процессов диффузии разработано достаточно большое число физико-химических методов. Среди них наиболее точными являются оптические методы, в частности интерференционные с применением лазерных источников света [1–3].

Для изучения диффузионных процессов применяется широкий круг интерферометров, в том числе и голографических [4–8].

Несмотря на это, изучение диффузионных процессов в прозрачных системах связано с рядом трудностей. Так, возникновение в системе большого градиента показателя преломления и формирование, как следствие, интерференционной картины с малым периодом полос существенно затрудняет исследование процесса диффузии и требует применения оптических систем, обладающих высоким пространственным разрешением.

В данной работе обсуждаются результаты применения метода интерференционной лазерной микроскопии для исследования процесса диффузии в системе *глицерин–вода*.

Выбор данной системы в качестве объекта исследования обусловлен тем, что в настоящее время глицерин используется в более чем 2000 отраслях производства, науки, техники, медицины и быта [9]. В частности, смеси глицерина с водой довольно широко применяются при производстве фармацевтических препаратов, косметических средств и бытовой химии. В связи с этим большое значение имеет исследование физико-химических характеристик данной системы, и в частности диффузионных. Изучению диффузии глицерина в воде посвящено достаточно большое количество работ [10–13], однако методы исследования, рассмотренные в данных работах, довольно сложны в реализации по сравнению с обсуждаемым в данной работе методом лазерной многолучевой интерферометрии с использованием микроскопа.

**Многолучевая интерференционная микроскопия  
сред с высоким градиентом оптической плотности**

В настоящей работе использовали глицерин классификации ч.д.а. и дистиллированную воду. Исследования проводили на лазерном многолучевом интерферометре на



основе прямого микроскопа (рис. 1) с микрообъективами кратностью  $3.5\times$  и  $8\times$ . Источником света служил He–Ne лазер ГН-2П (ОАО «Плазма») с длиной волны излучения  $\lambda \approx 0.63$  мкм. Использовали сборные клиновидные кюветы, состоящие из специального фиксатора и двух плоскопараллельных стеклянных пластинок, внутренние стороны которых покрыты слоем алюминия или хрома (коэффициент отражения 60–70%). Для создания оптического клина, необходимого для формирования опорных интерференционных полос [3], использовали калиброванные металлические спейсеры диаметром 100 мкм; угол клина составлял  $\alpha \approx 0.3^\circ$ . Равномерность освещения кюветы достигалась использованием рассеивателя – матового стекла в осветительной части микроскопа. Возникающий при этом спекл-эффект в изображении [14] подавляли в ходе эксперимента путем вращения матового стекла с достаточно большой угловой скоростью, необходимой для усреднения спекл-структуры. В изображении зазора кюветы (в изображении клина) формировалась картина интерференционных полос средней интенсивности, период которых  $\Lambda$  определяется углом клина,  $\Lambda \approx \lambda/n\alpha$ , где  $n$  – показатель преломления клина (среды в зазоре кюветы). Для регистрации экспериментальных цифровых интерферограмм использовали цифровую камеру для микроскопа DCM-300 (размер матрицы  $2048 \times 1536$  пикселей). Величины показателей преломления жидкостей в индивидуальном состоянии определяли на рефрактометре ИРФ-22. Эксперименты проводили при  $25^\circ\text{C}$  и нормальном атмосферном давлении.

На одно из стекол кюветы помещали 5 мкл глицерина, устанавливали спейсер и второе стекло. Таким образом полученную кювету помещали на предметный столик микроскопа и производили фокусировку микроскопа на зазор кюветы на границу раздела *глицерин–воздух*, перпендикулярную ребру клина (рис. 1). Затем в воздушный зазор кюветы заливали растворитель – дистиллированную воду. Процесс диффузии, отражающийся в изменяющейся интерференционной картине, регистрировали на цифровую

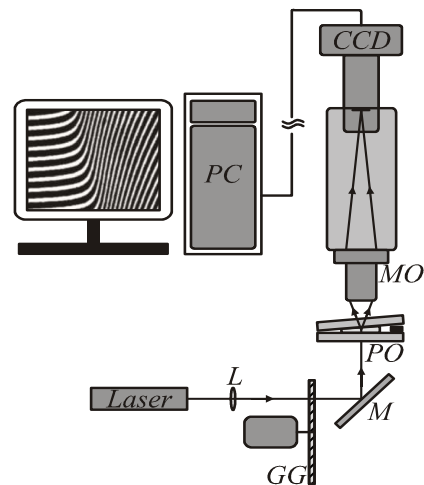


Рис. 1. Схема многолучевого микроинтерферометра на основе микроскопа: *Laser* – газовый He–Ne лазер; *L* – линза-расширитель лазерного пучка; *GG* – вращающееся матовое стекло; *M* – поворотное зеркало; *PO* – кювета с изучаемым фазовым объектом; *MO* – микрообъектив; *CCD* – цифровая камера; *PC* – компьютер

камеру для последующей цифровой обработки с целью извлечения данных о параметрах процесса взаимодиффузии глицерин ↔ вода.

#### Формирование интерференционных картин и обработка цифровых интерферограмм

На рис. 2 представлены экспериментальные интерферограммы, полученные в ходе процесса взаимодиффузии в системе *глицерин–вода* в различные моменты времени.

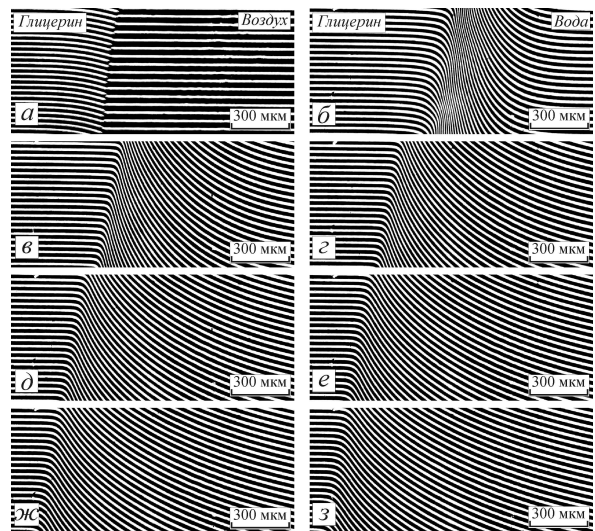


Рис. 2. Интерферограммы, полученные в процессе массопереноса в системе *глицерин–вода* за 0 мин (а), 8 с (б), 1 мин 50 с (в), 3 мин 32 с (г), 5 мин 14 с (д), 6 мин 56 с (е), 8 мин 38 с (ж), 10 мин 20 с (з)



В областях глицерина и воздуха (рис. 2, а) наблюдаются практически горизонтальные опорные полосы постоянного периода, образованные оптическими клиньями с глицерином (слева) и воздухом (справа), свидетельствующие о постоянном показателе преломления сред. При введении в воздушную часть кюветы воды в области контакта двух жидкостей имеет место скачок, а в последующие моменты времени – большой градиент показателя преломления среды и наблюдается резкий изгиб интерференционных полос и образование системы пространственно высокочастотных в горизонтальном направлении интерференционных полос (рис. 2, б). В области взаимодиффузии происходит непрерывное изменение показателя преломления (рис. 2, б–з), что свидетельствует о формировании растворов глицерина в воде. Во времени наблюдается расширение зоны взаимодиффузии как следствие расширения области изгиба интерференционных полос и смещение максимума градиента показателя преломления в сторону глицерина (рис. 2, б–з).

В рассматриваемом интерференционном методе с применением рассеивателя, выполняющего роль вторичного пространственно некогерентного источника света, формируется пространственно локализованная интерференционная картина, образующаяся в области рядом с изображением клина [15]. В силу использования клина с достаточно высокими коэффициентами отражения его граней интерференционная картина имеет многолучевой характер [15, 16]. Количество лучей  $N$ , участвующих в формировании интерференционных полос, ограничивается, как мы полагаем, конечной разрешающей способностью микроскопа, собирающего лучи света в каждую точку изображения от достаточно протяженной области клина, определяемой областью разрешения микроскопа. При многолучевой интерференции для распределения интенсивности в интерференционной картине приближенно можно использовать формулу Эйри [15, 16], полученную для конечного числа отражений  $2N$  в клине в пределах области разрешения микроскопа, без учета поглощения и возможных фазовых сдвигов волн при отражении от металлических поверхностей клина:

$$I(x, y) = I_0(1 - R^2) \frac{[1 + R^{2N} - 2R^N \cos N\Delta\Psi(x, y)]}{1 + R^2 - 2R \cos \Delta\Psi(x, y)}, \quad (1)$$

где  $I_0$  – интенсивность оптического поля, освещающего кювету,  $R$  – коэффициент отражения света от поверхностей клина,  $\Delta\Psi(x, y)$  – разность фаз между лучами света, 3- и 1-кратно, 5- и 3-кратно и т.д. прошедшими через клинообразную кювету:

$$\Delta\Psi(x, y) \approx \frac{2\pi}{\lambda} 2d(y)n(x) \approx \frac{2\pi}{\lambda} 2\alpha y n(x), \quad (2)$$

где  $d(y) \approx \alpha y$  – локальная толщина клина, линейно изменяющаяся в направлении вертикальной оси  $Y$ , перпендикулярной ребру клина,  $\alpha$  – угол клина,  $n(x)$  – локальное значение показателя преломления среды внутри кюветы, которое изменяется в направлении горизонтальной оси  $X$  (вдоль ребра клина) (рис. 3).

В пространственном распределении интенсивности  $I(x, y)$ , определяемой уравнением (1), при достаточно большом коэффициенте отражения  $R \approx 0.6-0.7$  и не очень большом числе интерферирующих лучей  $N \approx 10$  возникают относительно острые локальные

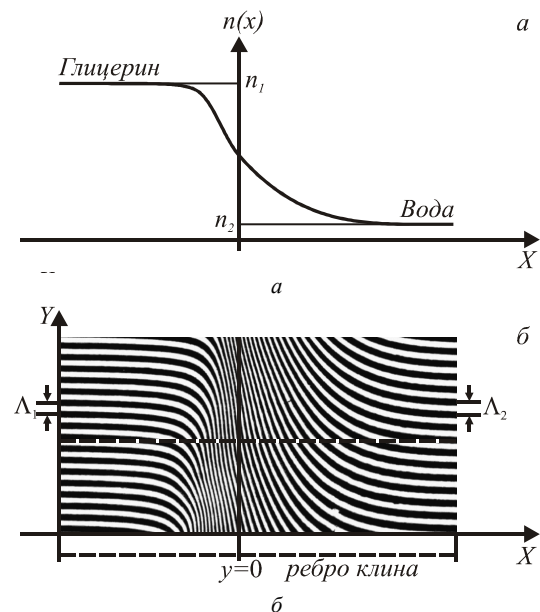


Рис. 3. Изменение показателя преломления в области взаимодиффузии в системе глицерин–вода (а) и соответствующая картина интерференционных полос, наблюдаемая в клинообразной кювете с жидкостями (б):  $n_1$  – показатель преломления глицерина,  $n_2$  – показатель преломления воды,  $\Lambda_1$  и  $\Lambda_2$  – периоды полос в области глицерина и воды



максимумы – светлые интерференционные полосы при  $\Delta\Psi(x, y) = 2\pi m$  и более широкие минимумы – темные полосы при  $\Delta\Psi(x, y) = (2m + 1)\pi$  (рис. 4).

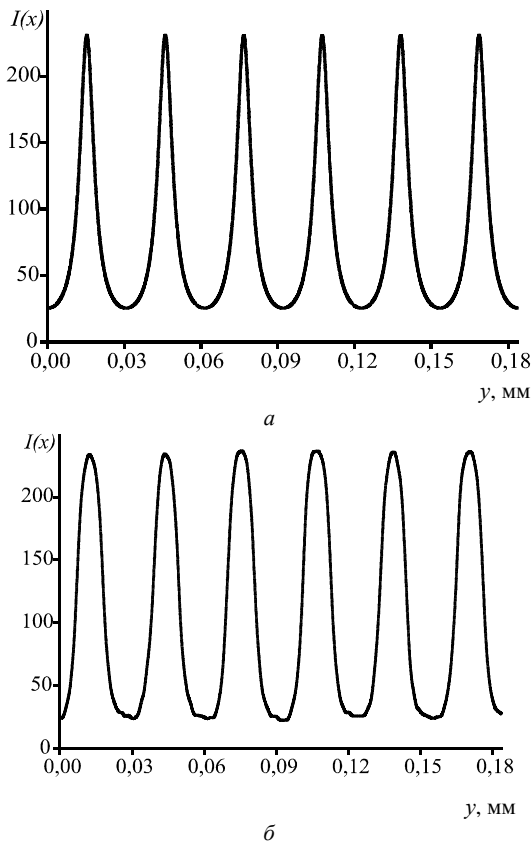


Рис. 4. Распределение интенсивности (в единицах градаций серого цвета) опорных полос вдоль вертикального направления  $y$ :  $a$  – рассчитанное с использованием формулы (1) при  $R=0.6$ ,  $N=10$ ;  $b$  – восстановленное по экспериментальной картине интерференционных полос в области глицерина

По полученным интерферограммам «ручным» способом восстанавливали профиль показателя преломления системы *глицерин – вода* в процессе массопереноса. Для количественной обработки интерферограмм использовали подход, предложенный в работе [3] и развитый нами в [7]. Проводится прямая  $y = \text{const}$  (так называемая линия равной геометрической толщины клина) (см. рис. 3, б), которая пересекает  $M$  светлых или темных полос, количество которых определяется разностью показателей преломления глицерина и воды  $n_1 - n_2$ . Следуя работе [3], удобно ввести инкремент показателя преломления:

$$N(y) = \frac{n_1 - n_2}{M}, \quad (3)$$

который используется для определения по интерферограмме профиля показателя преломления  $n(x)$  в области взаимодиффузии веществ. Разность фаз интерферирующих волн  $\Delta\Psi(x)$ , изменяющуюся в направлении оси  $X$  вследствие изменения показателя преломления  $n(x)$ , можно представить в виде  $\Delta\Psi(x) = \Delta\Psi_1 - 2\pi m(x)$ , где  $\Delta\Psi_1$  – начальная разность фаз в области чистого глицерина,  $m(x)$  – число полос, пересекаемых прямой  $y = \text{const}$  в направлении от чистого глицерина до точки с текущей координатой  $X$ . Тогда для расчета по интерферограмме значений  $n(x)$  получим:

$$n(x) = n_1 - m(x)N(y), \quad (4)$$

где  $m(x)$  может быть дробным, если отсчет пересечений прямой  $y = \text{const}$  и полос ведется с точностью до долей их периода  $\Lambda_x$  в направлении оси  $X$ .

Для обработки цифровых интерференционных картин нами использовалась программа ImageJ (National Institute of Mental Health, Bethesda, Maryland, USA) и специально разработанное программное дополнение, упрощающее процедуру анализа интерференционных полос. Данное дополнение позволяет анализировать растровое изображение в режиме градаций серого цвета и определять распределение интенсивности по шкале серого цвета вдоль выбранного направления. На рис. 5 в качестве примера приведен участок интерференционной картины и соответствующее распределение интенсивности, восстановленное вдоль горизонтального отрезка  $ab$  прямой  $y = \text{const}$ .

По экспериментальным интерферограммам (см. рис. 2) с использованием выражения (4) определяли дискретные значения показателя преломления вдоль оси  $X$   $n(x_j) = n_1 - m(x_j)N(y)$  для каждой записанной интерферограммы, соответствующей определенному моменту времени  $t_k$  процесса взаимодиффузии (рис. 6).

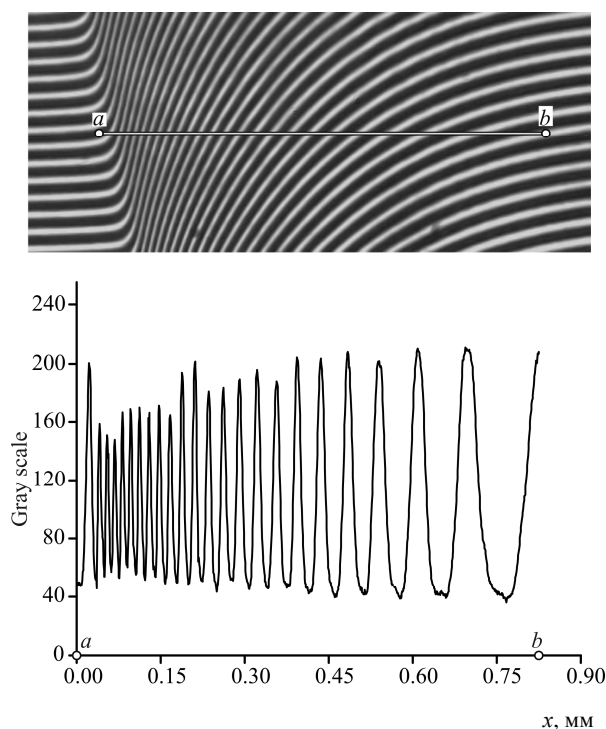


Рис. 5. Участок экспериментальной интерференционной картины и соответствующее распределение интенсивности по шкале серого, восстановленное вдоль отрезка  $ab$

По экспериментальным интерферограммам (см. рис. 2) с использованием выражения (4) определяли дискретные значения показателя преломления вдоль оси  $X$   $n(x_j) = n_1 - m(x_j)N(y)$  для каждой записанной интерферограммы, соответствующей определенному моменту времени  $t_k$  процесса взаимодиффузии (рис. 6).

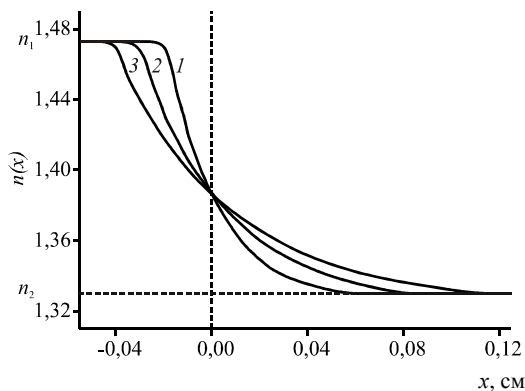


Рис. 6. Профили показателя преломления  $n(x)$  в системе *глицерин–вода* в различные моменты времени процесса взаимодиффузии: 1 –  $t=40$  с, 2 –  $t=2$  мин, 3 –  $t=4$  мин

Из рис. 6 видно, что в зоне взаимодиффузии наблюдается непрерывное изменение показателя преломления при переходе от одного компонента к другому, обусловленное их смешением и образованием раствора с промежуточными значениями концентрации и, как следствие, показателя преломления. С течением времени размеры области изменения профиля распределения показателя преломления  $n(x)$  увеличиваются.

#### Расчет коэффициентов диффузии

Поскольку показатель преломления в данной системе линейно зависит от концентрации, то концентрационный профиль полностью совпадает с профилем показателя преломления.

Коэффициенты массопереноса компонентов в системе *глицерин–вода* рассчитывали по теории Матано–Больцмана [3], в которой используется второй закон Фика для одномерной диффузии вещества (5) при следующих начальных (6) и граничных (7) условиях:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right), \quad (5)$$

$$t = 0: c = 1 \text{ при } x < 0 \text{ и } c = 0 \text{ при } x > 0, \quad (6)$$

$$\frac{dc}{dx} = 0 \text{ при } x = \pm\infty, \quad (7)$$

где  $c$  – концентрация глицерина,  $D$  – коэффициент диффузии.

На рис. 7 приведена экспериментальная зависимость коэффициентов диффузии  $D$  системы *глицерин–вода* от концентрации глицерина в смеси (кривая, построенная по маркерам 5). С увеличением концентрации глицерина в системе наблюдается уменьшение коэффициента диффузии. Там же приведены экспериментальные данные, полученные различными оптическими методами другими исследователями. Значения 1 получены в [10] интерференционным микродиффузионным методом, 2 – получены в [11] на интерферометре Жамена, 3 – получены в [12] с использованием поляризационно-интерференционного метода, (4) получены в [13] методом лазерной голографической интерферометрии.

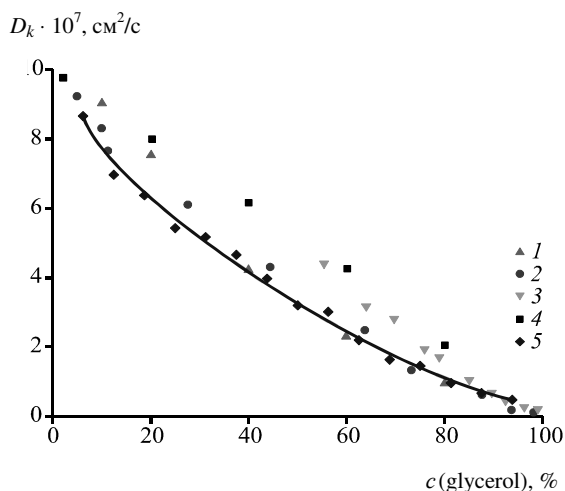


Рис. 7. Концентрационная зависимость коэффициентов диффузии: 1 – данные работы [10], 2 – [11], 3 – [12], 4 – [13]; 5 – экспериментальные данные настоящего исследования

Стоит отметить, что все данные достаточно хорошо согласуются между собой, несмотря на различия в методах исследования и в методиках обработки экспериментальной информации. Однако большинство методов довольно сложны в реализации, поскольку связаны с дополнительными процедурами подготовки и проведения эксперимента. Например, в работе [13] применяется метод голографической интерферометрии реального времени [17, 18], в котором используются голографические фотопластинки, требующие проявки и закрепления в специальных реагентах, а также существуют сложности с точным позиционированием проявленной фотопластинки в плече интерферометра для реализации метода голографической интерферометрии реального времени. Помимо специфических процедур, связанных с проведением экспериментов, для реализации многих методов обязательным является отсутствие вибраций. К преимуществам экспериментальной установки, приведенной в данной работе, стоит отнести простоту юстировки, компактность установки, устойчивость к вибрациям и другим внешним возмущениям.

#### Заключение

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе, и анализ литературных данных позволяют сделать вывод о

том, что метод многолучевой лазерной интерферометрии с использованием микроскопа, специальной клиновидной кюветы, рассеянного освещающего лазерного излучения и цифровой записи интерферограмм позволяет исследовать процессы диффузии в бинарных жидких системах в режиме реального времени и получать достоверную информацию о диффузионных характеристиках исследуемых систем. Применение специального программного обеспечения для обработки и расчета параметров экспериментальных цифровых интерферограмм существенно облегчает и ускоряет ход диффузионного анализа, увеличивает точность определения профилей показателя преломления. Использование микроскопа позволяет исследовать процессы с высоким градиентом показателя преломления изучаемой среды, в частности, в начальные моменты времени процесса диффузии, когда концентрационный профиль имеет большую крутизну в области соприкосновения веществ.

Исследование диффузионных процессов методом лазерной интерферометрии позволяет не только рассчитывать различные диффузионные параметры исследуемых систем, но и прогнозировать диффузионное поведение веществ при создании различных материалов и изделий что имеет важное практическое значение для целого ряда современных технологий.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы».*

#### Список литературы

1. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы в химии. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1983. 352 с.
2. Чалых А.Е., Васенин Р.М. Оптические методы изучения диффузии // Науч. тр. МТИЛП. 1964. Т.30. С.192–199.
3. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 303 с.
4. Хасбиуллин Р.Р., Бухтеев А.Е. Микроинтерференция в исследовании взаимодиффузии в полимерных системах // Структура и динамика молекулярных систем. Казань: Изд-во Казан. гос. ун-та, 2004. Вып. XI, ч. I. С.81–86.
5. Abramov A., Dikov O., Ryabukho V., Shipovskaya A. Laser interferometry for study of mutual diffusion in polymer-solvent system // Proc. SPIE. 2006. Vol.6165. P.61650F-1–61650F-8.



6. Абрамов А.Ю., Рябухо В.П., Шиповская А.Б. Исследование процессов растворимости и диффузии полимера методом лазерной интерферометрии // Журн. техн. физики. 2007. Т.77, вып.12. С.45–50.
7. Абрамов А.Ю., Диков О.В., Рябухо В.П., Шиповская А.Б. Исследование процессов взаимодиффузии в тонких прозрачных средах методами лазерной интерферометрии // Компьютерная оптика. 2008. Т.32, №3. С.253–264.
8. Ганжерли Н.М., Маурер И.А., Гранский П.В. Исследование массопереноса белков методом голографической интерферометрии реального времени // Журн. техн. физики. 2004. Т.74, вып.1. С.68–71.
9. Рахманкулов Р.Р., Кимсамов К.К., Чаньшиев Ч.Ч. Физические и химические свойства глицерина. М.: Химия, 2003. 100 с.
10. Nishijima Y., Oster G. Diffusion in glycerol-water mixture // Bull. Chem.Soc. Jpn. 1960. Vol.33. P.1649–1651.
11. Garner F.H., Marchant P.J.M. Diffusivities of associated compounds in Water // Trans. Instn. Chem. Eng. 1961. Vol.39. P.397–408.
12. Маринин В.А. Коэффициент диффузии некоторых веществ в смеси глицерин–вода // Журн. физ. химии. 1955. Т.29. С.1564–1568.
13. Ternström G., Sjöstrand A., Aly G., Jernqvist Å. Mutual Diffusion Coefficients of Water + Ethylene Glycol and Water + Glycerol Mixtures // J. Chem. Eng. Data. 1996. Vol.41. P.876–879.
14. Франсон М. Оптика спеклов / Пер. с англ. М.: Мир, 1980. 171с.
15. Борн Э., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973. 760 с.
16. Скоков И.В. Многолучевые интерферометры в измерительной технике. М.: Машиностроение, 1989. 256 с.
17. Вест Ч. Голографическая интерферометрия / Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 504 с.
18. Бекетова А.К., Белозеров А.Ф., Березин А.Н. и др. Голографическая интерферометрия фазовых объектов. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1979. 232 с.