

УДК 536.08; ББК 22.36

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Московский физико-технический институт
(государственный университет)

Кафедра физики
высоких плотностей энергии ФПФЭ

ИЗМЕРЕНИЕ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНО- ИНДУЦИРОВАННОЙ ИНКАНДЕСЦЕНЦИИ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Москва 2013

Составитель: Е.В. Гуренцов

Измерение размеров наночастиц в газовой фазе методом лазерно-индуцированной инкандесценции. Лабораторная работа по курсу: Физические основы диагностики низкотемпературной плазмы. - М.: МФТИ, 2013. 25 с.

Московский физико-технический институт
(государственный университет) , 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Методическое пособие для проведения лабораторных работ по курсу «Физические основы диагностики низкотемпературной плазмы» предназначено для теоретического и практического изучения явления лазерно-индуцированной инкаандесценции и его использования для измерения размеров наночастиц, взвешенных в газовой фазе. Рекомендуются для студентов и аспирантов высших учебных заведений для получения представлений о современных методах оптической диагностики наночастиц. Методическое пособие содержит аннотацию, оглавление, введение, теоретическую и практическую часть, задания для выполнения, раздел по технике безопасности и охране труда, контрольные вопросы, заключение и рекомендуемую литературу.

АННОТАЦИЯ

Целью работы является изучение студентами физических принципов метода лазерно-индуцированной инкаандесценции (ЛИИ) и методики измерения размеров наночастиц, взвешенных в газовой фазе. Преимущества метода ЛИИ перед другими методами заключаются в том, что он может быть успешно применен как для измерения очень малых объемных концентраций наночастиц, так и для измерения размеров наночастиц от нескольких нанометров в диаметре в широком диапазоне условий окружающей среды. Основные принципы метода ЛИИ основываются на быстром нагреве наночастиц лазерным импульсом и анализе регистрируемого теплового излучения (инкаандесценции). Интенсивность сигнала ЛИИ пропорциональна объемной концентрации конденсированной фазы, а время его спада зависит от размера наночастиц. Количественные измерения размеров методом ЛИИ производятся путем регистрации время-разрешенного сигнала излучения лазерно-нагретых наночастиц и сравнения его с рассчитанной зависимостью излучения наночастиц с учетом процессов нагрева и охлаждения. В работе производятся измерения размеров углеродных наночастиц образующихся при пиролизе углеводородов за ударными волнами в ударной трубе. Измерения размеров железных наночастиц образующихся при лазерном фотолизе пентакарбонила железа производятся в фотолитическом реакторе.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	4
2. Теоретические основы метода ЛИИ	5
2.1. Измерение сигналов инкаандесценции	5
2.2. Модель ЛИИ	6
2.3. Интерпретация сигналов ЛИИ	15
3. Описание лабораторной установки	17
4. Проведение измерений	19
4.1. Измерение размеров углеродных наночастиц	19
4.1.1. Работа с установкой	19
4.1.2. Задание №1	20
4.1.3. Приведение установки в исходное состояние	21
4.2. Измерение размеров железных наночастиц	21
4.2.1. Работа с установкой	21
4.2.2. Задание №2	22
4.2.3. Приведение установки в исходное состояние	23
5. Техника безопасности	23
6. Контрольные вопросы	23
7. Заключение	24
8. Литература	25

1. ВВЕДЕНИЕ

Методы оптической диагностики играют важную роль в исследовании процессов формирования наночастиц, в контроле при их производстве, при мониторинге загрязнения окружающей среды. Эти методы не требуют подготовки образцов для исследования, измерения осуществляются в режиме реального времени, и они не оказывают заметного возмущающего воздействия на объект. Традиционные методы, такие как лазерная экстинкция, применяемая для определения объемной концентрации конденсированной фазы, метод лазерного рассеяния для определения размеров наночастиц имеют ряд ограничений по сравнению с относительно недавно развитым методом лазерно-индуцированной инкаандесценции (ЛИИ). Преимущества метода ЛИИ перед другими методами заключаются в том, что он может быть успешно применен как для измерения очень малых объемных концентраций наночастиц, так и

для измерения размеров наночастиц от нескольких нанометров в диаметре в широком диапазоне условий окружающей среды. Основные принципы метода ЛИИ основываются на быстром нагреве наночастиц лазерным импульсом и анализе регистрируемого теплового излучения (инканDESCенции). Интенсивность сигнала ЛИИ пропорциональна объемной концентрации конденсированной фазы, а время его спада зависит от размера наночастиц. Количественные измерения размеров методом ЛИИ производятся путем регистрации время-разрешенного сигнала излучения лазерно-нагретых наночастиц и сравнения его с рассчитанной зависимостью излучения наночастиц с учетом процессов нагрева и охлаждения. Метод ЛИИ также может использоваться для получения количественной информации об объемной фракции конденсированной фазы при проведении соответствующих калибровочных измерений.

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ЛИИ

2.1. ИЗМЕРЕНИЕ СИГНАЛОВ ИНКАНDESCЕНЦИИ

Схема ЛИИ измерений размеров наночастиц представлена на рис. 1. В качестве источника нагрева наночастиц обычно используется импульсный Nd:Yag лазер, генерирующий излучение на длине волны 1064 мкм с временем импульса по полуширине около 10 нс. Время-разрешенные сигналы инканDESCенции регистрируются на двух длинах волн оптического диапазона с помощью прибора 4, включающего двухканальную оптическую схему из линз, полупрозрачное зеркало и узкополосные оптические фильтры с центрами на длинах волн 488 и 760 нм, а так же два фотоэлектронных умножителя. Полученные данные записываются на цифровой осциллограф с полосой пропускания не менее 500 МГц. Вид ЛИИ сигналов представлен на рис. 2. В результате нагрева за короткое время излучение достигает максимума, а затем спадает при охлаждении наночастиц.

2.2. МОДЕЛЬ ЛИИ

Модель лазерно-индуцированной инкандесценции базируется на законах сохранения энергии (1) и массы (2) в процессах нагрева лазерным импульсом и последующего охлаждения сферической наночастицы.

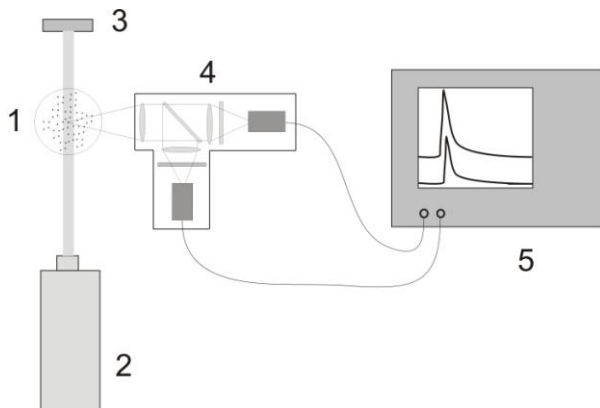


Рис. 1. Схема ЛИИ измерений. 1 – область, содержащая наночастицы; 2 – импульсный Nd:Yag лазер; 3 – измеритель энергии лазера; 4 – прибор для регистрации излучения ЛИИ; 5 – осциллограф.

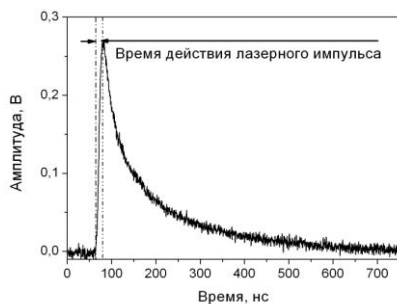


Рис. 2. Характерный вид сигнала инкандесценции.

$$\frac{d(m_p c_p T_p)}{dt} = q_{abs} - q_{rad} - q_{conv} - q_{evap} \quad (1)$$

$$\frac{dm_p}{dt} = -j_{evap} \quad (2)$$

В уравнениях (1, 2) m_p , c_p , T_p – масса, теплоемкость и текущая температура наночастицы, j_{evap} – поток массы с поверхности наночастицы в процессе испарения, q_{abs} – поток энергии лазера, поглощенный наночастицей, q_{conv} – поток энергии в процессе конвективного теплообмена, q_{evap} – поток энергии с поверхности наночастицы в процессе испарения, q_{rad} – поток энергии теплового излучения с поверхности наночастицы, t – время. На рис. 3, схематично показаны основные процессы нагрева и охлаждения наночастиц, которые описываются правой части выражения (1). Энергия наночастиц полученная в результате нагрева лазерным импульсом расходуется в процессе конвективного теплообмена с молекулами окружающего газа, в процессе теплового излучения наночастиц и при испарении материала наночастиц. Форма наночастиц в модели является сферической, что позволяет существенно упростить модель.

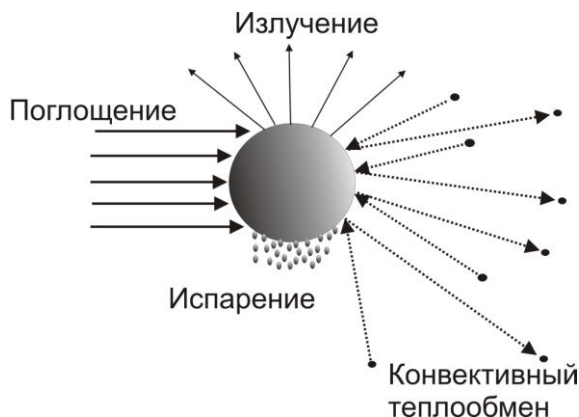


Рис. 3. Схема теплообмена наночастиц в процессах нагрева лазерным импульсом и последующего охлаждения.

Поглощение лазерного излучения сферической наночастицей в пределе Рэлея ($d_p \ll \lambda_{laser}$) описывается соотношением:

$$q_{abs} = \frac{\pi^2 d_p^3 E(m)}{\lambda_{laser}} \frac{R_0 g(t)}{g_1}, \quad (3)$$

где d_p – диаметр наночастицы, λ_{laser} – длина волны нагревающего лазера, R_0 – интегральная плотность энергии лазера, $g(t)$ – нормированный временной профиль энергии лазерного излучения, g_1 – интеграл временного профиля, $E(m)$ – функция, зависящая от коэффициента преломления наночастицы m , определяемого комплексным числом $m = n - ik$:

$$E(m) = \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right) = \frac{6nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2} \quad (4)$$

В качестве $g(t)$ в модели применяется реальный временной профиль плотности энергии (рис. 4).

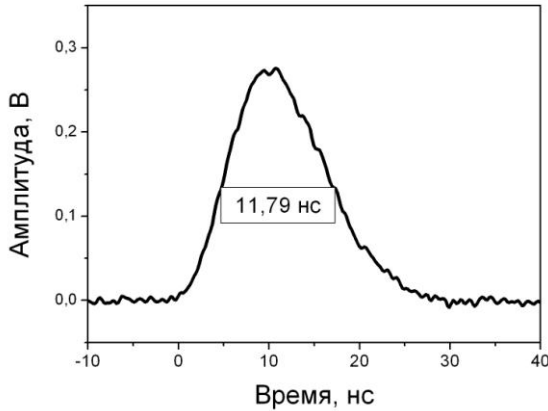


Рис. 4. Экспериментально измеренный временной профиль плотности энергии лазера.

Для расчета потока энергии, поглощенного наночастицей (3) необходимы знания о величине $E(m)$, которая априори может быть неизвестна, поскольку данные о коэффициенте преломления произвольных наночастиц отсутствуют в литературе. Для определения величины $E(m)$ в модели производится сравнение рассчитанной и измеренной экспериментально максимальной температуры нагрева наночастиц лазерным излучением, которая соответствует максимуму амплитуды сигнала ЛИИ. Поскольку нагрев наночастиц лазерным импульсом в пределе Рэлея вне зависимости от их размера происходит до одной и той же максимальной температуры T_p^0 , то в упрощенном виде (без учета охлаждения) из уравнения (1) следует:

$$T_p^0 = T_g + \frac{6\pi R_0 |E(m)|}{\rho_p c_p \lambda_{laser}}, \quad (5)$$

где ρ – плотность наночастиц, а T_g – температура окружающего газа.

Измерение максимальной температуры нагрева наночастиц T_p^0 производится при помощи метода двухлучевой пирометрии. Измерение максимальной амплитуды сигнала ЛИИ проводят на двух длинах волн. Если предположить, что плотность излучения от наночастиц описывается законом Планка с известным спектральным распределением излучательной способности наночастиц $\varepsilon(\lambda)$, то значение максимальной температуры наночастиц может быть выражена как:

$$T_p^0 = \frac{hc}{k_B} \frac{\left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)}{\ln \left[\frac{S_1 S_{BB_2} \varepsilon(\lambda_2)}{S_2 S_{BB_1} \varepsilon(\lambda_1)} \right] + \frac{hc}{k_B T_{BB}} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)} \quad (6)$$

где h – постоянная Планка, c – скорость света в вакууме, k_B – постоянная Больцмана, S_1 , S_2 – максимумы амплитуд сигналов ЛИИ на длинах волн λ_1 и λ_2 , S_{BB1} и S_{BB2} – амплитуды сигналов от источника излучения с известной температурой, T_{BB} – температура источника, $\varepsilon(\lambda_{1,2})$ – излучательные способности наночастиц на длинах волн наблюдения. Для достаточно широкого диапазона длин волн отношение излучательных

способностей рэлеевских частиц (длина волны много больше размера частицы) может быть аппроксимировано как:

$$\frac{\varepsilon(\lambda_2)}{\varepsilon(\lambda_1)} \sim \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \quad (7)$$

Конвективный теплообмен наночастиц с окружающей газовой средой может происходить в свободно-молекулярном режиме, переходном режиме и в режиме сплошной среды. Определяющим параметром, характеризующим режим теплообмена, является число Кнудсена, которое равно отношению длины свободного пробега частиц к характерному размеру частицы.

$$Kn = \frac{l}{d_p} \quad (8)$$

Для большинства условий, в которых обычно проводятся измерения ЛИИ и при размерах наночастиц менее 30 нм число Кнудсена больше 1. Конвективный теплообмен в этих условиях происходит в свободно-молекулярном режиме. Тепловой поток с поверхности наночастицы может быть представлен как:

$$q_{cond} = \alpha \pi \frac{d_p^2}{8} p_g c_t \frac{(\gamma+1)}{(\gamma-1)} \left(\frac{T_p}{T_g} - 1 \right) \quad (9)$$

$$c_t = \sqrt{\frac{8RT_g}{\pi \mu_g}} \quad (10)$$

где: c_t - средняя тепловая скорость молекул газа, p_g - общее давление смеси газов, γ - показатель адиабаты газовой среды, α - коэффициент аккомодации тепловой энергии молекул окружающего газа на поверхности наночастиц, R - универсальная газовая постоянная, μ_g - молекулярный вес окружающего газа, T_p - текущая температура наночастицы, T_g - температура окружающего газа.

Основная неопределенность при расчете конвективного теплообмена в свободно-молекулярном режиме связана с величиной коэффициента аккомодации. По литературным данным, значения этого коэффициента для углеродных (сажевых) наночастиц, в различных условиях, изменяются в диапазоне от 0.23 до 0.5. Для железных наночастиц такие данные получены только в аргоне, гелии, и азоте. Данную неопределенность можно устранить, используя кроме ЛИИ измерений, независимые измерения размеров наночастиц другими методами.

Если нагрев наночастиц происходит до температур, превышающих температуру испарения, то атомы или более крупные кластеры могут покидать поверхность наночастицы. Потери тепловой энергии в результате испарения зависят от молярной массы испаренных частиц W_V (атомы, кластеры), энтальпии парообразования ΔH_V , и скорости уноса массы dm_p/dt :

$$q_{evap} = -\frac{\Delta H_V}{W_V} \frac{dm_p}{dt}. \quad (11)$$

Предполагается, что испаренная с поверхности наночастицы масса вещества будет оставаться в газовой фазе, при этом температура паров у поверхности равна температуре наночастицы, тогда:

$$\frac{dm_p}{dt} = -\pi l_p^2 p_v \sqrt{\frac{W_V}{2RT_p}}, \quad (12)$$

где W_V – молярная масса частиц пара, а давление пара над поверхностью частицы p_v рассчитывается при помощи уравнения Клапейрона-Клаузиуса:

$$p_v = p_{ref} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right), \quad (13)$$

где p_{ref} и T_{ref} – температура и давление в выбранной точке на кривой испарения.

Давление паров над искривленной поверхностью отличается от давления паров над плоской поверхностью вследствие эффекта Кельвина. Однако, заметные отличия появляются только при размерах наночастиц менее 2 нм.

Для расчета потока теплового излучения с поверхности наночастиц во всем спектральном диапазоне в модели используется закон Стефана-Больцмана:

$$q_{rad} = \pi d_p^2 \varepsilon \sigma_{SB} (T_p^4 - T_g^4) \quad (14)$$

где σ_{SB} – постоянная Стефана Больцмана, ε - интегральная излучательная способность черного тела. Хотя излучение наночастиц не является излучением абсолютно черного тела, погрешность в определении радиационного теплового потока пренебрежимо мала при давлении около или больше атмосферного, так как вклад теплового излучения в общих потерях энергии мал. Однако при низких давлениях, когда радиационный механизм теплообмена становится доминирующим, необходимо использовать более общее выражение, основанное на законе Планка:

$$q_{rad} = \pi d_p^2 \int_0^\infty \varepsilon_\lambda \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1 \right]} d\lambda \quad (15)$$

Для определения спектрального коэффициента излучения $\varepsilon(\lambda)$ используется приближение Рэлея:

$$\varepsilon_\lambda = \frac{4\pi d_p E(m)}{\lambda} \quad (16)$$

Для решения уравнений (1, 2) необходимы данные о теплоемкости и плотности наночастиц. Для углеродных наночастиц в модели используется температурная зависимость теплоемкости графита, показанная на рис. 5, аппроксимированная при помощи полиномиальной зависимости:

$$c_p = a_{pp} + b_{pp} \cdot T_p + \frac{c_{pp}}{T_p^2}, \quad (17)$$

где a_{pp} , b_{pp} и c_{pp} - эмпирические коэффициенты.

Для теплоемкости железных наночастиц в модели использована температурная зависимость теплоемкости железа, показанная на рис. 6 и введенная в схему расчета в виде кусочно-гладких кривых.

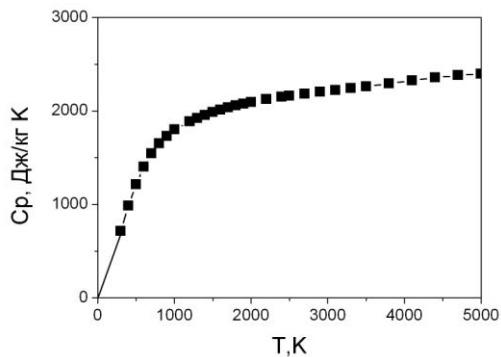


Рис. 5. Зависимость теплоемкости графита от температуры

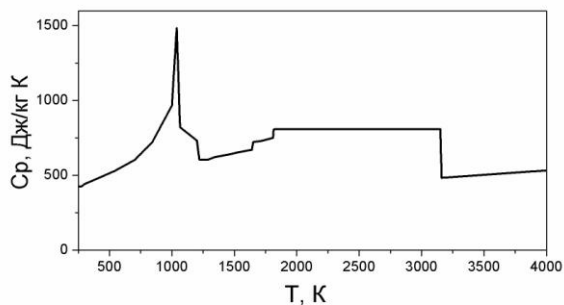


Рис. 6. Зависимость теплоемкости железа от температуры

В настоящее время все термодинамические данные, используемые в моделях ЛИИ, относятся к массивным образцам материала вследствие отсутствия таких данных для конкретных наночастиц различных размеров. Таким образом, в модели используются данные по теплоемкости массивных образцов, которые могут отличаться от значений теплоемкости для нанообъектов, что вносит дополнительные неопределенности в результаты измерений размеров наночастиц. Суммарная погрешность измерения размера методом ЛИИ при учете всех неопределенностей оценивается в зависимости от условий проведения измерения как $\pm 20\%$. Для вычисления плотности углеродных наночастиц в модели используется температурная зависимость:

$$\rho_p = 2.3031 - 7.3106 \times 10^{-5} T \quad (18)$$

Принято полагать, что при высоких температурах в наночастицах сосуществуют две фазы - жидкая и твердая. Используемое значение плотности учитывает вклад обеих фаз, а также изменение структуры наночастиц вследствие лазерного нагрева. Для расчета уравнений баланса энергии и массы лазерно-нагретых железных наночастиц используется температурная зависимость, аппроксимирующая данные для жидкого и твердого железа:

$$\rho_p = 8200 - 0.6T \quad (19)$$

В качестве функции распределения наночастиц по размерам в модели применена логнормальная функция распределения:

$$df = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot d_p \cdot \ln \sigma_g} \exp \left[-\frac{(\ln d_p - \ln CMD)^2}{2(\ln \sigma_g)^2} \right] dd_p \quad (20)$$

где CMD - средний размер частиц, σ_g - геометрическое отклонение от среднего размера. Правомерность использования данной функции распределения подтверждается многочисленными измерениями распределения размеров наночастиц на электронных микроскопах.

Для расчета сигнала ЛИИ находится решение системы дифференциальных уравнений (1, 2) методом Рунге-Кутты 2го порядка

относительно текущей температуры наночастиц. Сигнал ЛИИ от одиночной сферической наночастицы с диаметром d_p на длине волны λ , с точностью до константы C , определяется выражением, основанном на законе Планка:

$$S_d(t) = C \cdot \left[\frac{d_p^3}{\exp\left(\frac{\chi \cdot T_g}{T_p(t)}\right) - 1} - \frac{d_{p0}^3}{\exp(\chi) - 1} \right], \quad (21)$$

$$\chi = \frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k_B \cdot T_g}, \quad (22)$$

где $S_d(t)$ – расчетный сигнал ЛИИ от одиночной сферической наночастицы, d_{p0} – начальный размер наночастицы до начала процесса испарения.

Интегральный сигнал от ансамбля наночастиц, распределение по размерам которых, описывается функцией (20), равен:

$$S(t) = \int_{d_1}^{d_2} S_d(t) \cdot df. \quad (23)$$

2.3. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СИГНАЛОВ ЛИИ

Экспериментально-измеренный сигнал ЛИИ на выбранной длине волны аппроксимируется расчетной кривой (23) при варьировании среднего размера наночастиц и геометрического отклонения. В поле решений CMD и σ_g методом наименьших квадратов ищется наилучшее решение. Максимальная амплитуда экспериментального сигнала ЛИИ на второй длине волны используется для подбора значения функции $E(m)$.

Программное обеспечение «ЛИИ 2012» предназначено для интерпретации экспериментальных ЛИИ сигналов и определения

размеров углеродных и железных наночастиц. В алгоритме программы реализовано решение системы дифференциальных уравнений (1, 2), проведение аппроксимации экспериментального сигнала излучения от наночастиц расчетной кривой методом наименьших квадратов. В результате такой аппроксимации при варьировании размера наночастиц определяется их диаметр (в случае монодисперсного распределения), либо при варьировании среднего диаметра и известном геометрическом отклонении σ_g определяется средний диаметр наночастиц (*CMD*), либо путем варьирования двух переменных определяется два параметра *CMD* и σ_g (при использовании логнормального распределения наночастиц по размерам). Подбор оптимального решения по параметрам *CMD* и σ_g осуществляется в пределах 0-100 нм и 1.0 – 1.4 соответственно.

В качестве исходных данных в диалоговые окна программы вводятся параметры условий измерения: теплоемкость, температура, давление и состав газовой среды, энергия лазера в импульсе, размер луча лазера, коэффициент аккомодации молекул газа на поверхности наночастиц, а так же отношение чувствительности на двух каналах измерения сигналов ЛИИ, определенное при помощи калибровочного источника излучения с известной температурой. Теплоемкость и плотность материала наночастиц вводятся в виде полиномиальных коэффициентов, либо в виде файлов с табличными данными. В ходе расчета теоретического сигнала ЛИИ используются предварительно измеренные временной и пространственный профили плотности энергии лазерного излучения, которые находятся в приложенных файлах. Программа поддерживает все форматы файлов, записываемых при помощи современных осциллографов. Работа с файлами данных включает обработку экспериментального сигнала любой длины и его последующую запись при необходимости в удобной форме для иных приложений.

В программу включен подбор решения как с известной функцией коэффициента преломления $E(m)$, так и с применением метода двухцветной пирометрии. В первом случае используются входные данные для функции $E(m)$ (в виде коэффициента преломления), во втором случае подбор $E(m)$ осуществляется до достижения равенства температур, рассчитанных формулам (5) и (6). Процедура подбора значения $E(m)$ осуществляется до тех пор, пока различие в значениях температур не будет превышать $\pm 0,5\%$. Таким образом, из экспериментальных данных могут быть извлечены значения априори неизвестной функции $E(m)$ на длине волны лазера, нагревающего наночастицы.

Программа предусматривает возможность сохранения результатов расчета (найденные значения T_p^0 , d_p , CMD , поле пар значений CMD и σ_g , в случае подбора решения по двум параметрам), используемых констант, входных параметров, экспериментальной и расчетной кривой, в едином типизированном файле отчета (*.ger) с возможностью дальнейшей печати.

3. ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Углеродные наночастицы образуются при пиролизе смесей углеводородов с аргоном за отраженной ударной волной в ударной трубе с внутренним диаметром 50 мм. Температура и давление газа за ударной волной определяются на основании измеренной скорости ударной волны при помощи одномерной газодинамической теории ударных волн.

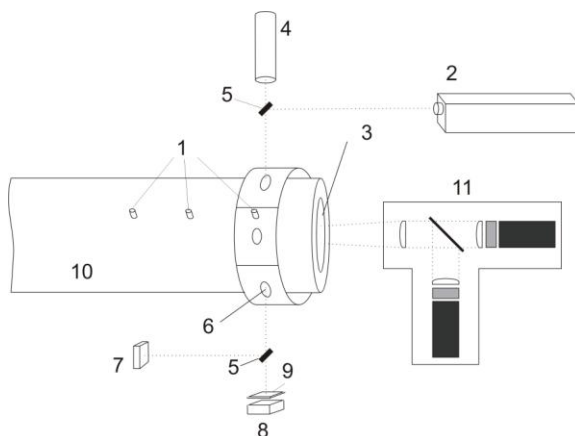


Рис. 7. Экспериментальная установка для синтеза и диагностики углеродных наночастиц на базе ударной трубы. 1 – датчики давления; 2 – Nd:Yag лазер; 3 – торцевое окно ударной трубы; 4 – гелий неоновый лазер; 5 – полупрозрачные зеркала; 6 – окна ударной трубы; 7 – измеритель энергии Nd:Yag лазера; 8 – приемник излучения гелий-

неонового лазера; 9 – фильтр 633 нм; исследовательская секция ударной трубы; 11 – прибор для регистрации ЛИИ сигналов.

Схема экспериментальной установки и методов диагностики углеродных наночастиц представлена на рис. 7. Метод время разрешенной лазерно-индуцированной инкандесценции применяется для наблюдения за процессом роста наночастиц при помощи варьирования задержки между приходом отраженной ударной волны в исследуемое сечение и импульсом Nd:YAG лазера. При помощи метода лазерной экстинкции (регистрация ослабления интенсивности гелий-неонового лазера непрерывного действия, работающего на длине волны 633 нм) производятся наблюдения за появлением конденсированной фазы.

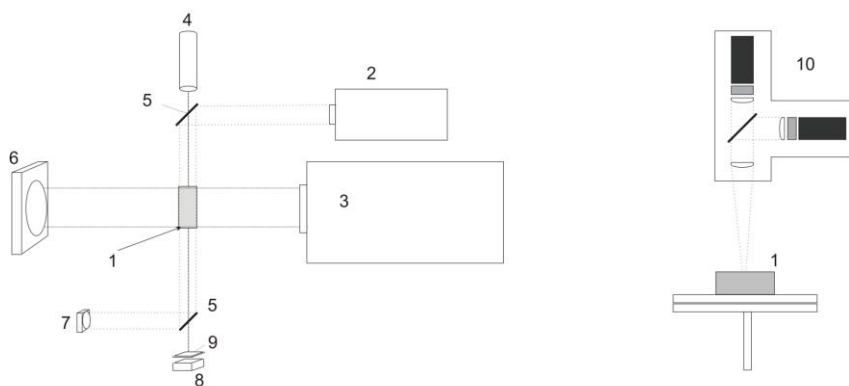


Рис. 8. Экспериментальная установка для синтеза и диагностики железных наночастиц. 1 – кварцевый реактор; 2 – Nd:Yag лазер; 3 – эксимерный лазер 248 нм; 4 – гелий-неоновый лазер; 5 – полупрозрачные зеркала; 6 – измеритель энергии эксимерного лазера; 7 – измеритель энергии Nd:Yag лазера; 8 – приемник излучения гелий-неонового лазера; 9 – фильтр 633 нм; 10 – прибор для регистрации ЛИИ сигналов.

Железные наночастицы синтезируются при помощи лазерной фотодиссоциации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при комнатной температуре импульсом Kr-F эксимерного лазера, излучающего на длине волны 248 нм. Схема установки для синтеза железных наночастиц с соответствующими

методами оптической диагностики приведена на рис. 8. В качестве реактора для фотолиза используется кварцевая кювета объемом 1 см³. Вакуумирование и наполнение кюветы заранее приготовленной смесью Fe(CO)₅ с газом-разбавителем осуществляется через фланцевое соединение. Одна сторона кюветы совмещена с центральной частью луча эксимерного лазера (ЭЛИ-91М), который используется для фотодиссоциации молекул Fe(CO)₅. После импульса УФ лазерного излучения начинается рост наночастиц железа. Этот процесс наблюдается при помощи ослабления луча гелий-неонового лазера (лазерная экстинкция) на временах до 100 мс. Варьируя задержку между импульсами УФ эксимерного лазера и Nd:Yag лазера можно получить сигналы инканDESCенции от частиц разных размеров в процессе их роста.

4. ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

4.1. ИЗМЕРЕНИЕ РАЗМЕРОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

4.1.1. Работа с установкой

1. Включить вакуумный насос 2НВР-5Д и дать в течение 30 минут поработать на себя. Открыть вентили соединяющие насос с камерой высокого давления и камерой низкого давления ударной трубы. Включить ионизационно-термопарный вакуумметр (ВИТ).
2. Осуществить проверку диагностики. Для этого необходимо включить электрооборудование и дать ему прогреться в течение 10 минут. Настроить осциллографы и проверить запуск осциллографов от датчика давления. Включить питание ФЭУ находящиеся в приборе для регистрации ЛИИ сигналов. Выставить временную задержку на генераторе задержанных импульсов между приходом отраженной волны (регистрируемого по датчику давления) и моментом запуска Nd:Yag лазера.
3. Открыть вентили, соединяющие вакуумный насос с ударной трубой. Когда показания ВИТ достигнут 20-30 делений, закрыть вентили, соединяющие вакуумный насос с ударной трубой. Выключить насос. Открыть вентиль соединяющий насос с атмосферой, заполнить воздухом

внутреннюю полость насоса. Закрывать вентиль соединяющий насос с атмосферой. Выключить ВИТ.

4. Открыть вентиль, соединяющий камеру низкого давления ударной трубы с баллоном, содержащим смесь углеводорода в аргоне. Медленно открыть вентиль на баллоне с исследуемой смесью. Напустить в камеру низкого давления смесь под необходимым давлением (10-100 мбар). Во время напуска давление контролируется по стрелочному вакуумметру. Давление определяется как разность показаний вакуумметра до и после напуска. Закрывать вентиль на баллоне со смесью. Закрывать вентиль, соединяющий камеру низкого давления ударной трубы с баллоном, содержащим смесь углеводорода в аргоне.

5. Открыть вентиль, соединяющий камеру высокого давления ударной трубы с магистралью толкающего газа (гелий). Медленно открыть вентиль на баллоне с толкающим газом. Немедленно после разрыва диафрагмы закрыть вентиль на баллоне с толкающим газом. Открыть вентиль, соединяющий ударную трубу с атмосферой и сбросить давление в трубе до атмосферного.

6. Сохранить записанные сигналы ЛИИ полученные в результате эксперимента, выключить питание ФЭУ. Отключить питание источников лазерного излучения.

7. Открыть торцевые фланцы ударной трубы и блок установки диафрагмы. Промыть ударную трубу шомполом с намотанной бязью, смоченную спиртом. Промыть исследовательскую секцию ударной трубы и оптические окна бязью, смоченную спиртом. Установить диафрагму и собрать фланцевые соединения.

8. Рассчитать по показаниям датчиков давления параметры за отраженной ударной волной, измерив скорость падающей ударной волны. Перенести сигналы ЛИИ, записанные в памяти осциллографов на компьютер, выключить осциллографы и другое электрооборудование. Измерения завершены.

4.1.2. Задание №1

1. Получить сигналы лазерно-индуцированной инкандесценции от углеродных наночастиц, сформировавшихся за отраженной ударной волной при времени задержки 800 мкс от прихода отраженной ударной волны в исследовательское сечение.

2. Измерить скорость падающей ударной волны, используя показания датчиков давления, находящихся на расстоянии 94 мм друг от друга. При помощи программы «EQUILIB» рассчитать температуру и давление за фронтом падающей и отраженной ударной волны.
3. При помощи программы «ЛИИ 2012» определить средние размеры углеродных наночастиц для монодисперсного распределения и логнормального распределения с подбором геометрического отклонения от среднего размера. Сравнить полученные результаты, объяснить отличия.
4. Оценить влияние погрешности определения температуры (1%, 2%, 5%) за отраженной волной на измеренный размер углеродных наночастиц.
5. Провести расчет размеров с варьированием $E(m)$ от 0,1 до 0,4 для логнормального распределения с геометрическим отклонением 1.1. Сравнить результаты, объяснить отличия.
6. Провести расчет размеров углеродных наночастиц с использованием прямоугольных временного и пространственного профилей энергии лазера. Сравнить с расчетом по пункту 2. Сделать выводы о влиянии формы профилей на результаты интерпретации сигналов ЛИИ.

4.1.3. Приведение установки в исходное состояние

Откачать ударную трубу до 10^{-1} мбар форвакуумным насосом 2НВР-5Д, включив насос и открыв вентили соединяющие насос с камерой высокого давления и камерой низкого давления ударной трубы. Закрывать все вентили. Выключить насос. Открыть вентиль для наполнения атмосферным воздухом внутренней полости насоса.

4.2. ИЗМЕРЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЖЕЛЕЗНЫХ НАНОЧАСТИЦ

4.2.1. Работа с установкой

1. Включить насос 2НВР-5Д и дать в течение 30 минут поработать на себя. Открыть вентили соединяющие насос с кварцевой кюветой. Включить цифровой вакуумметр для измерения давления в системе.

2. Осуществить проверку диагностики. Для этого необходимо включить электрооборудование и дать ему прогреться в течение 10 минут. Настроить осциллографы и проверить запуск осциллографов от выходного синхроимпульса эксимерного лазера. Включить питание ФЭУ, находящихся в приборе для регистрации ЛИИ сигналов. Выставить временную задержку на генераторе задержанных импульсов между синхроимпульсом эксимерного лазера и входящим импульсом для запуска Nd:Yag лазера.
3. Когда давление достигнет значений 0.001 мбар по цифровому вакуумметру, закрыть вентили, соединяющие кварцевую кювету с насосом, выключить насос, напустить во внутреннюю полость насоса атмосферное давление. Открыть вентиль, соединяющий кварцевую кювету, с баллоном содержащим смесь $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с инертным газом. Медленно открыть вентиль на баллоне со смесью. Напустить в кварцевую кювету смесь под необходимым давлением (0,5-1 бар). Во время напуска давление контролируется по цифровому мановакуумметру. Закрыть вентиль на баллоне со смесью. Закрыть вентиль, соединяющий кварцевую кювету с баллоном, содержащим смесь $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с инертным газом.
4. Нажать кнопку «Запуск» на делителе частоты, подсоединенному к Nd:Yag лазеру.
5. Сохранить записанные сигналы ЛИИ, полученные в результате эксперимента, выключить питание ФЭУ. Отключить питание источников излучения.
6. Открыть кварцевую кювету. Промыть ее бязью, смоченную спиртом.
7. Перенести сигналы ЛИИ, записанные в памяти осциллографов на компьютер, выключить осциллографы и другое электрооборудование. Измерения завершены.

4.2.2. Задание №2

1. Получить сигналы лазерно-индуцированной инкандесценции от железных наночастиц, сформировавшихся при импульсном лазерном фотолизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при времени задержки 1000 мкс от момента импульса эксимерного лазера при плотности энергии Nd:YAG лазера 0.1, 0.3, 0.5, 0.6 Дж/см².
2. При помощи программы «ЛИИ 2012» определить средний размер железных наночастиц в предположении мономодального распределения

и логнормального распределения наночастиц с подбором геометрического отклонения от среднего размера. Сравнить результаты, объяснить отличия.

3. Оценить влияние погрешности определения давления (1%, 2%, 5%) в реакторе на размер железных наночастиц.

4. Провести расчет размеров с варьированием $E(m)$ 0,1 до 0,3 для логнормального распределения с геометрическим отклонением 1.1. Сравнить результаты, объяснить отличия.

5. Провести расчет размеров железных наночастиц с использованием прямоугольных временного и пространственного профилей энергии лазера. Сравнить с расчетом по пункту 2. Сделать выводы о влиянии формы профилей на результаты интерпретации сигналов ЛИИ.

6. Построить зависимость максимума ЛИИ сигнала от плотности энергии лазера. Объяснить форму полученной кривой.

4.2.3. Приведение установки в исходное состояние

Установить кварцевую кювету при помощи фланцевого соединения. Откачать кварцевую кювету до 10^{-2} мбар форвакуумным насосом 2НВР-5Д, включив насос и открыв вентили соединяющие насос с кварцевой кюветой. Закрыть все вентили. Выключить насос. Открыть вентиль для наполнения атмосферным воздухом внутренней полости насоса.

5. ТЕХНИКА БЗОПАСНОСТИ

При проведении измерений категорически запрещается: работать на установке менее чем двум лицам и оставлять работающую установку без присмотра, снимать защитные кожуха с электроприборов на работающей установке, находится в помещении без защитных очков при включенных лазерах, производить ремонт электрооборудования. При всех неисправностях и нештатных ситуациях обращаться к преподавателю.

6. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На каком физическом принципе основаны измерения размеров наночастиц с помощью метода лазерно-индуцированной инкаандесценции.

2. Какие физические параметры и в какую сторону влияют на расчет размера наночастиц методом ЛИИ.
3. Определить режим конвективного теплообмена газа с наночастицей при давлении 1 атм аргона, температуре 300К и размере наночастицы 10 нм.
4. По результатам измерения функции коэффициента преломления в заданиях №1 и №2 определить излучательную способность наночастиц на длине волны 1064 нм. Сравнить полученный результат со справочными данными по углеродным материалам, объяснить полученную разницу.
5. Как могут изменяться оптические свойства наночастиц (функция коэффициента преломления) в зависимости от длины волны, от их размера.
6. Как могут отличаться термодинамические свойства наночастиц (теплоемкость, энтальпия) от свойств массивного образца.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на примере выполнения лабораторной работы было показано, что метод ЛИИ позволяет практически мгновенно измерять размеры наночастиц различного состава с произвольными оптическими свойствами. Однако, ряд допущений, лежащих в основе метода, являются источниками погрешностей при определении размера. Например, для учета отклонения формы наночастиц от сферической, необходимо применять соответствующие поправки, которые усложняют модель. Использование термодинамических свойств массивного образца, при расчете теплообмена наночастиц с окружающей газовой средой, так же вносит неопределенность в расчет теоретического сигнала ЛИИ. Главным фактором здесь является проявление размерного эффекта, когда с изменением отношения количества атомов находящихся на поверхности к количеству атомов внутри объема наночастицы сильно меняется ее поверхностная энергия. Обычно размерный эффект сказывается при размерах наночастиц менее 5-10 нм. Одним из способов проверки адекватности метода является независимое измерение размеров наночастиц каким либо другим способом, например при помощи электронной микроскопии. Вопросом, требующим дополнительного изучения, является влияние агрегации наночастиц в газовой фазе в момент измерения на результаты интерпретации сигналов ЛИИ. Кроме того, в настоящее время существует неопределенность в описании

процесса испарения наночастиц под действием лазерного импульса, который при больших плотностях энергии носит существенно нестационарный характер, а распределение испаряющихся молекул по скоростям может отличаться от распределения Максвелла. Все эти вопросы, а так же ряд других обсуждаются в современной литературе, посвященной методу ЛИИ, и рекомендуются для самостоятельного изучения.

8. ЛИТЕРАТУРА

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии М.: Физматлит, 2005. - 416 с.
2. Гуленцов Е.В., Еремин А.В. Фотосинтез наночастиц // Российские нанотехнологии – 2009. - №5-6. – С.47-56.
3. Гуленцов Е.В., Еремин А.В., Фальченко М.Г. Моделирование процессов теплообмена лазерно-нагретых наночастиц с окружающей газовой средой // Физико-Химическая кинетика в газовой динамике – 2011. – Т. 11. - http://www.chemphys.edu.ru/media/files/2011-02-01-008_Gurentsov_Eremin_Falchenko.pdf.
4. Гуленцов Е.В. Еремин А.В. Измерение размеров углеродных и железных наночастиц методом лазерно-индуцированной инкаандесценции // Теплофизика высоких температур – 2011. - Т. 47, № 5. - С. 687-695.
5. Гуленцов Е.В., Еремин А.В., Михеева Е.Ю., Приемченко К.Ю. Применение метода лазерно-индуцированной инкаандесценции для анализа оптических свойств растущих наночастиц // Физико-Химическая кинетика в газовой динамике – 2012. – Т.13. - <http://www.chemphys.edu.ru/media/files/2012-09-12-001.pdf>.
6. Eremin A., Gurentsov E., Mikheyeva E. Experimental study of molecular hydrogen influence on carbon particle growth in acetylene pyrolysis behind shock waves // Combustion and Flame – 2012. - V. 159. - P. 3607-3615.
7. Michelsen H.A. Understanding and predicting the temporal response of laser-induced incandescence from carbonaceous particles // J. Chem. Phys. – 2003- V.118. - P.7012-7045.
8. Schulz Ch., Kock B., Hofmann M., Michelsen H., Will S., Bougie B., Suntz R., Smallwood G. Laser-induced incandescence: Recent trends and current questions // Appl. Phys. B – 2006- V.83. - P. 333-354.
9. Goulay F., Schrader P.E., Nemes L., Dansson M.A., Michelsen H.A. Photochemical Interferences for laser induced incandescence of flame generated soot // Proc. Combust. Inst. – 2009 – V. 32. - P. 963-970.