

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН)

Измерение размеров
наночастиц в газовой фазе
методом лазерно-
индуцированной
инкандесценции

Лабораторная работа

Москва 2012

Составитель Е.В. Гуренцов

Лазерно-индуцированная инкандесценция. Лабораторная работа по курсу:

М., ОИВТ РАН, 2012. 18 с.

Целью работы является изучение студентами физических принципов метода лазерно-индуцированной инкандесценции и методики измерения размеров наночастиц, взвешенных в газовой фазе.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), 2012

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 инкандесценции (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 (инкандесценции). 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.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ЛИИ

Измерение сигналов инкандесценции

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 1,064 мкм с временем импульса по полуширине около 10 нс. Время-разрешенные сигналы инкандесценции регистрируются на двух длинах волн оптического диапазона с помощью прибора 4, включающего двухканальную оптическую схему из линз, полупрозрачное зеркало и фильтры, 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.

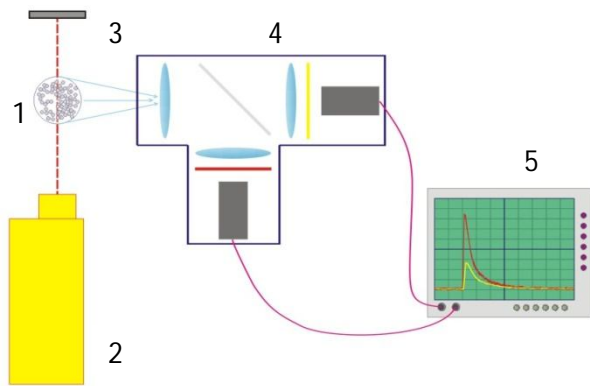


Рис. 1. Схема ЛИИ измерений. 1 – область, содержащая наночастицы; 2 – импульсный Nd:Yag лазер; 3 – измеритель энергии лазера; 4 – прибор для регистрации излучения ЛИИ; 5 – осциллограф.

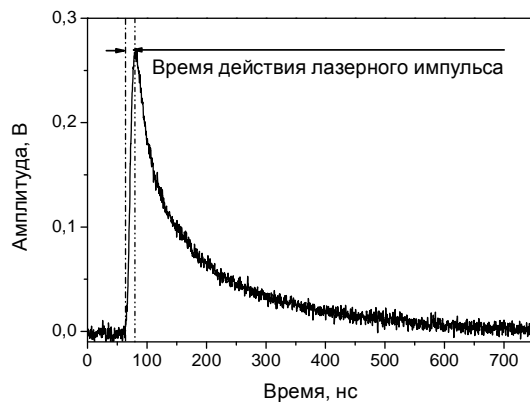


Рис. 2. Характерный вид сигнала инкандесценции.

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.

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

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

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.

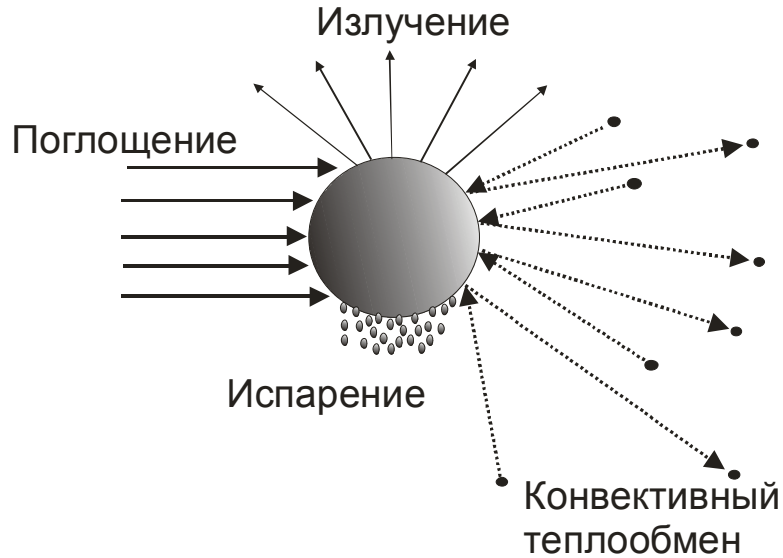


Рис. 3. Схема теплообмена наночастицы в процессах нагрева лазерным импульсом и последующего охлаждения.

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

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

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).

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 максимальной

температуры нагрева наночастиц лазерным излучением, которая соответствует максимуму амплитуды сигнала ЛИИ. Поскольку нагрев наночастиц лазерным импульсом в пределе Рэля 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.

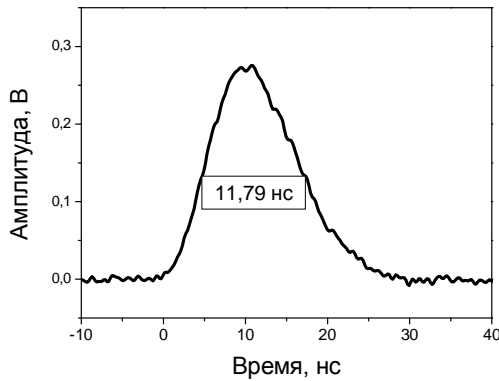


Рис. 4. Экспериментально измеренный временной профиль распределения энергии лазера

Альтернативой для определения максимальной температуры нагрева наночастиц T_p^0 лазерным импульсом является использование метода двухлучевой пирометрии. Измерение сигнала проводят на двух длинах волн. Точное значение максимальной температуры наночастиц может быть получено, если предположить, что плотность излучения от них описывается законом Планка с известным спектральным распределением излучательной способности наночастиц $\varepsilon(\lambda)$. Полученная таким образом температура считается равновесной температурой наночастиц всех размеров.

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

где S_{BB} – амплитуда сигнала от калибровочного источника, T_{BB} – температура источника. Для достаточно широкого диапазона длин волн отношение излучательных способностей наночастиц с размерами более 1 нм 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 системы 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 за счет соударений наночастицы с молекулами окружающего газа. Тепловой поток с поверхности наночастицы может быть представлен как:

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

где:

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

средняя тепловая скорость молекул газа, p_g – общее давление смеси газов, γ – показатель адиабаты газа разбавителя, α – коэффициент аккомодации тепловой энергии молекул окружающего газа на поверхности наночастиц, R – универсальная газовая постоянная, μ_g – молекулярный вес молекул окружающего газа.

Основная неопределенность при расчете конвективного теплообмена в свободно-молекулярном режиме связана с величиной коэффициента аккомодации. Для углеродных (сажевых) наночастиц значения этого коэффициента в различных источниках изменяется от 0.23 до 1. 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 покинуть поверхность наночастицы. Количество тепловых потерь в ходе испарения будет определяться молярной массой материала наночастиц W_s , энтальпией парообразования ΔH_v , и скоростью потери массы dm_p/dt :

$$\Phi_{evap} = -\frac{\Delta H_v}{W_s} \frac{dm_p}{dt} \quad (11)$$

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

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

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 тройной точке.

В настоящее время практически все термодинамические данные используемые в моделях ЛИИ относятся к массивным образцам материала вследствие отсутствия таких данных для самих наночастиц различных размеров и состава.

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:

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

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

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

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 полиномиальных зависимостей вида:

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

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.

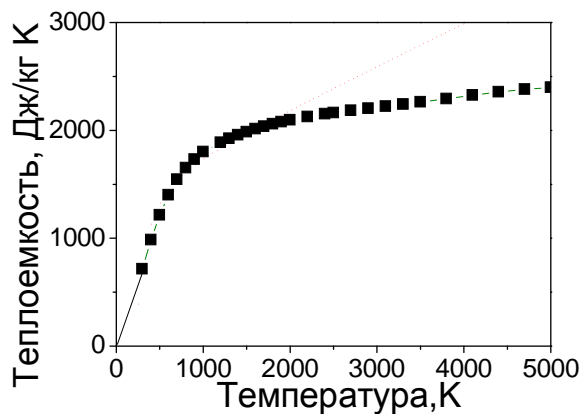


Рис. 5. Зависимость теплоемкости графита от температуры

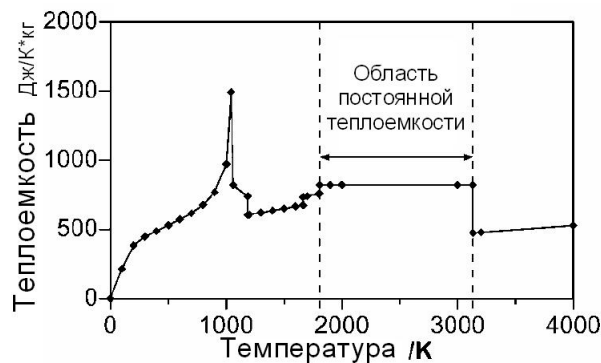


Рис. 6. Зависимость теплоемкости железа от температуры

Для вычисления плотности углеродных наночастиц в модели используется температурная зависимость:

$$\rho_p = 2.3031 - 7.3106 \times 10^{-5} T \text{ г/см}^3. \quad (18)$$

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 использовалось значение плотности для твердого железа $\rho_p = 7700 \text{ кг/м}^3$.

В качестве функции распределения наночастиц по размерам в модели применена логнормальная функция распределения (19).

$$df = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot d_p \cdot \ln \sigma_g} \exp\left[-\frac{(\ln d_p - \ln CMD)^2}{2(\ln \sigma_g)^2}\right] dd_p \quad (19)$$

где CMD - средний размер частиц, σ_g –геометрическое отклонение от среднего размера.

Для расчета сигнала ЛИИ, находится решение системы дифференциальных уравнений (1,2) методом Рунге-Кутты 2го порядка относительно текущей температуры наночастиц, а сам 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:

$$S_d(t) = C \cdot \left[\frac{d_p^3}{\exp\left(\frac{\chi \cdot T_g}{T_p(t)}\right) - 1} - \frac{d_{p0}^3}{\exp(\chi) - 1} \right], \quad (20)$$

где

$$\chi = \frac{h \cdot c}{\lambda \cdot k_B \cdot T_g}, \quad (21)$$

d_{p0} – начальный размер наночастицы до начала процесса испарения.

Интегральный сигнал от ансамбля наночастиц, распределение по размерам которых описывается функцией (19), равен:

$$S(t) = \int_{d_1}^{d_2} S_d(t) \cdot df. \quad (22)$$

Интерпретация сигналов ЛИИ

Экспериментально-измеренный сигнал ЛИИ на выбранной длине волны аппроксимируется расчетной кривой (20) 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: температура газовой среды, состав газовой среды, теплоемкость газа, энергия лазера, размеры луча лазера, давление газовой среды, коэффициент аккомодации молекул газа на поверхности наночастиц при свободно молекулярном режиме конвективного теплообмена, отношение чувствительности на двух каналах измерения сигналов ЛИИ, определенное при помощи источника излучения с известной температурой, истинная температура калибровочного источника излучения. Теплоемкость и плотность материала наночастиц вводятся в виде полиномов. В виде приложенных файлов в программу вводятся предварительно измеренные временной и пространственный профили энергии лазерного излучения. 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 с использованием максимальной температуры наночастиц, определенной как при помощи измеренной энергии лазера и известной функции коэффициента преломления $E(m)$ (формула (4)), так и с применением метода двухцветной пирометрии (формула (6)). В первом случае используются входные данные для функции $E(m)$ (коэффициент 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.

Для ввода данных по температурным зависимостям, используемым в расчетах, а также пространственного и временного профилей распределения энергии в луче лазера в программе реализован специальный графический редактор, а также предусмотрена возможность использования полиномиальных приближений.

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 и логических переменных,

экспериментальной кривой и расчетной кривой, в едином типизированном файле отчета (*.ger) с возможностью дальнейшей печати, систематизации и хранения данных.

ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКИ

Углеродные наночастицы образуются при пиролизе разбавленных смесей углеводородов в аргоне 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.

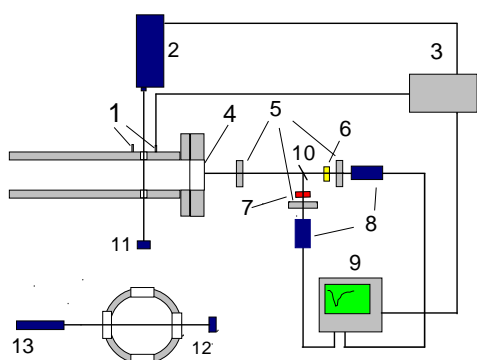


Рис. 7. Экспериментальная установка для синтеза углеродных наночастиц на базе ударной трубы. 1 – датчики давления; 2 – Nd:Yag лазер; 3 – генератор задержек; 4 – торцевое окно ударной трубы; 5 – линзы; 6 – фильтр 488 нм; 7 – фильтр 760 нм; 8 – фотоумножители; 9 – осциллограф; 10 – кварцевая пластина; 11 – измеритель энергии; 12 – фотодиод; 13 – гелий-неоновый лазер.

Схема экспериментальной установки и методов диагностики углеродных наночастиц представлена на рис. 1. Метод время разрешенной лазерно-индуцированной инкаандесценции применяются 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 He-Ne лазера непрерывного действия, работающего на длине волны 633 нм, детектором PDA10A-ES (THORLABS) производится наблюдения за появлением конденсированной фазы.

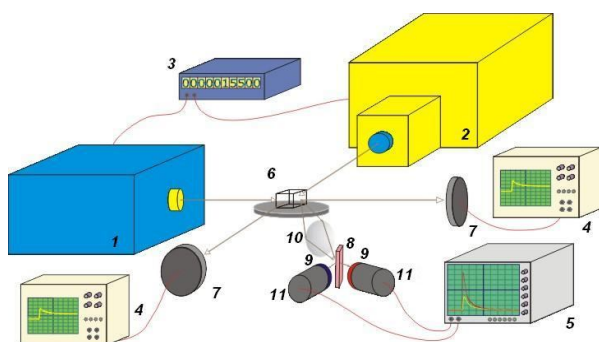


Рис. 8. Экспериментальная установка для синтеза железных наночастиц. 1 – эксимерный лазер 248 нм; 2 – Nd:Yag лазер; 3 – генератор задержек; 4 – осциллограф 100 МГц; 5 – осциллограф 500 МГц; 6 – кварцевый реактор; 7 – измеритель энергии; 8 – кварцевая пластина; 9 - фильтры 760 и 488 нм; 10 – линза; 11 – фотоумножители.

Железные наночастицы синтезируются при лазерном фотолизе $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 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. 2. В качестве реактора для фотолиза используется открытая с одной стороны кварцевая кювета объемом 1 см^3 . Вакуумирование и наполнение кюветы приготовленной смесью и газа-разбавителя высокой частоты – Ar, He, Xe (99.998%) производится через фланцевое соединение. Одна сторона кюветы (18x8 мм) совмещена с центральной частью луча эксимерного лазера (ЭЛИ-91М), который используется для фотодиссоциации молекул $\text{Fe}(\text{CO})_5$. После импульса УФ лазерного излучения начинается рост наночастиц железа. Этот процесс наблюдается при помощи лазерной экстинкции на временах до 100 мс. Варьируя задержку между импульсами УФ эксимерного лазера и Nd:Yag лазера (для ЛИИ измерений) можно получить сигналы инкандесценции от частиц разных размеров в процессе их роста.

ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение размеров углеродных наночастиц

- 1) Включить 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 инициационно-термопарный вакуумметр ВИТ.
- 2) Осуществить проверку диагностики. Необходимо включить электрооборудование и дать ему прогреться в течение 10 минут. Настроить осциллографы и проверить запуск осциллографов от датчика давления. Включить питание ФЭУ и подать высокое напряжение (до 1кВ). Включить источник излучения и проверить сигнал на ФЭУ. Выставить временную задержку на генераторе задержанных импульсов между приходом отраженной волны (регистрируемого по датчику давления и запуском импульса Nd:Yag лазера).
- 3) Когда показания ВИТ достигнут 0.2-0.3 малых деления закрыть вентили, соединяющие вакуумный насос с ударной трубой. Выключить насос. Открыть вентиль соединяющий насос с атмосферой, заполнить воздухом внутреннюю полость насоса. Закрыть 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. Во время напуска давление контролируется по стрелочному вакуумметру. Давление определяется как разность показаний вакуумметра до и после напуска. Закрыть вентиль на баллоне со смесью. Закрыть 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. 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.

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, измерив на осциллографе время ее прихода в исследовательское сечение, используя показания датчиков давления, находящихся на расстоянии 94 мм друг от друга. При помощи программы EQUILB рассчитать температуру и давление за фронтом падающей 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.

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. Закрыть все вентили. Выключить насос. Открыть вентиль для наполнения атмосферным воздухом внутренней полости насоса.

Измерение размеров железных наночастиц

- 1) Включить насос 2НВР-5Д и дать в течение 30 минут поработать на себя. Открыть вентили соединяющие насос с кварцевой кюветой. Включить прибор для измерения давления в системе.
- 2) Осуществить проверку диагностики. Необходимо включить электрооборудование и дать ему прогреться в течение 10 минут. Настроить осциллографы и проверить запуск осциллографов от электрического импульса запуска эксимерного лазера. Включить питание ФЭУ и подать высокое напряжение (до 1кВ). Включить источник излучения и проверить сигнал на ФЭУ. Выставить временную задержку на генераторе задержанных импульсов между импульсом эксимерного лазера и импульсом Nd:Yag лазера.
- 3) Открыть вентиль, соединяющий кварцевую кювету, с баллоном содержащим смесь $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с инертным газом. Медленно открыть вентиль на баллоне с исследуемой смесью. Напустить в кварцевую кювету смесь под необходимым давлением. Во время напуска давление контролируется по цифровому вакуумметру. Закрыть вентиль на баллоне со смесью. Закрыть вентиль соединяющий кварцевую кювету, с баллоном, содержащим смесь $\text{Fe}(\text{CO})_5$ с инертным газом.

- 5) Нажать кнопку «Пуск» на генераторе задержанных импульсов.
- 6) Сохранить записанные сигналы ЛИИ, полученные в результате эксперимента, выключить питание ФЭУ. Отключить питание источников лазерного излучения.
- 7) Открыть кварцевую кювету. Промыть ее бязью, смоченную спиртом.
- 8) Перенести сигналы ЛИИ, записанные в памяти осциллографов на компьютер, выключить осциллографы и другое электрооборудование. Измерения завершены.

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 для монодисперсного распределения и логнормального распределения с подбором геометрического отклонения. 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.

Приведение установки в исходное состояние

Откачать кварцевую кювету до 10^{-1} 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.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

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

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 твердого тела.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) Гуленцов Е.В., Еремин А.В. Фотосинтез наночастиц. // Российские нанотехнологии. №5-6, 2009, стр.47-56.
- 2) 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, Том 11 http://www.chemphys.edu.ru/media/files/2011-02-01-008_Gurentsov_Eremin_Falchenko.pdf
- 3) 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.
- 4) 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, Том 13. <http://www.chemphys.edu.ru/media/files/2012-09-12-001.pdf>

- 5) 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.