

ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

И. С. Доронин

Дальневосточный государственный университет путей сообщения
г. Хабаровск

Бурное развитие нанотехнологии в последние десятилетия привело к внедрению ее достижений в различные отрасли экономики. Так в электронике, медицине, косметологии, химической промышленности и других отраслях широкое применение находят наночастицы. При этом, практически во всех приложениях, необходимо контролировать их геометрические параметры.

К основным методам измерения размеров частиц можно отнести методы электронной просвечивающей и сканирующей микроскопии (ЭМ и СЭМ), сканирующей туннельной и атомно-силовой микроскопии (СТМ и АСМ), седиментационный анализ, нефелометрию, турбодиметрию, ультрамикроскопию, ультрацентрифугирование, метод статического рассеяния света с использованием теории Ми, метод динамического рассеяния света называемый также методом фотонно-корреляционной спектроскопии и некоторые другие методы. Наиболее надежным методом определения размера наночастиц является электронная просвечивающая микроскопия, однако, высокая стоимость установки (более 10 млн. руб.), необходимость подготовки проб, большая продолжительность измерения, осложняют использование этого метода.

В связи с этим, автором предлагается использовать для измерения размеров наночастиц метод фотонно-корреляционной спектроскопии (ФКС). Этот метод выгодно отличается от других оперативностью проведения измерений (около 1 мин. и менее), отсутствием необходимости подготовки проб при исследовании жидкофазных сред, кроме того, он отличается высокой точностью измерения размеров наночастиц для монодисперсных распределений.

Метод ФКС основан на регистрации интенсивности рассеянного дисперсной системой оптического излучения, автокорреляционная характеристика флуктуаций которого связана экспоненциальной зависимостью с коэффициентом диффузии частиц в системе. В свою очередь, коэффициент диффузии определяется гидродинамическим радиусом

частиц. Нахождение распределения размеров частиц дисперсной системы по полученной функции автокорреляции является плохо обусловленной некорректной обратной задачей, которой присуща неустойчивость решений. Неустойчивость решения обратной задачи выражается в сильной зависимости решения от небольших изменений исходных данных. В пределах флуктуаций с наблюдаемыми данными примерно в равной мере согласуется множество возможных решений, включая и существенно отличные от истинного. Флуктуации данных, в свою очередь, определяются статистической природой рассеянного излучения, конечным временем измерения, недостатками аппаратуры и неизбежными ошибками вычислительных алгоритмов. Для решения неустойчивых обратных задач используются методы регуляризации, например метод регуляризации Тихонова, метод куммулянтов, сингулярное разложение и т.д., дающие приближенное гладкое решение. Степень соответствия получаемого решения исходной функции автокорреляции определяется параметром регуляризации, выбор которого наряду с выбором методов регуляризации является сложной научно-технической задачей.

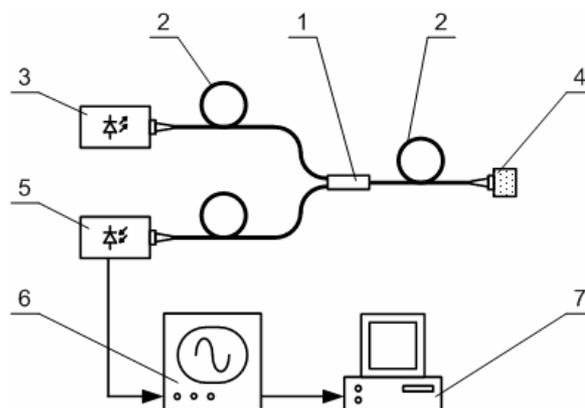
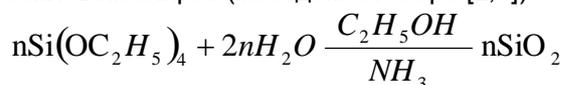


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки: 1 – разветвитель, 2 – оптическое волокно, 3 – источник излучения, 4 – кювета, 5 – фотоприемник, 6 – осциллограф, 7 – компьютер.

Для реализации идеи на данный момент автором создана экспериментальная установка (рисунок 1) для исследования возможностей метода ФКС [1]. Установка состоит из волоконно-оптического разветвителя 1 к которому с помощью одномодового оптического волокна 2 подключены – полупроводниковый лазер 3, кювета с исследуемой суспензией 4 и фотоприемник 5. Излучение, генерируемое лазером 3, проходит через разветвитель 1 и поступает в кювету 4, где оно рассеивается частицами суспензии и частично возвращается в волокно. Возвращенное излучение преобразуется с помощью фотоприемника 5 в электрический сигнал, который записывается запоминающим осциллографом 6 и передается в компьютер 7 для обработки.

В качестве объекта измерений использовались наносферы диоксида кремния полученные реакцией гидролиза эфира ортокремневой кислоты (тетраэтоксисилан – ТЭОС) в этиловом спирте (методом Стобера [2,3])



в качестве катализатора использовался аммиак.

Исследовались две пробы суспензии, со средним диаметром частиц 250 и 450 нм, электронные фотографии которых приведены на рисунке 2, а и рисунке 2, б, соответственно.

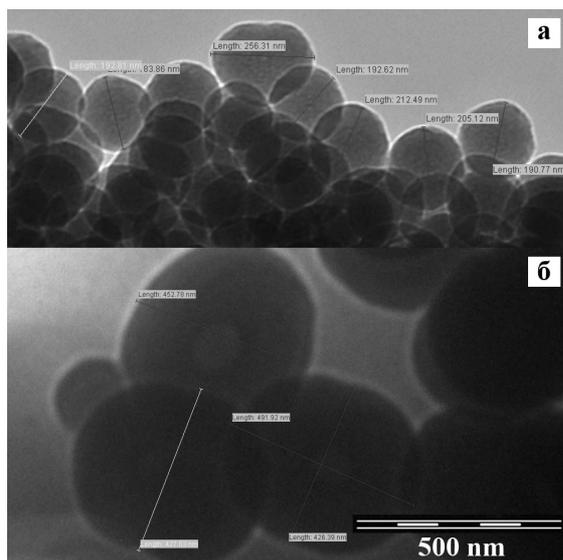


Рисунок 2 – Электронные фотографии наночастиц диоксида кремния: а – 250 нм, б – 450 нм.

Обработка экспериментальных данных производилась с использованием пакета математической обработки Matlab. Первоначально из записанного сигнала была получена функция автокорреляции интенсивности принятого рассеянного излучения $V(t_i)$ (рисунке 3: \circ - для первой пробы, Δ - для второй пробы), при температуре суспензии 25°C. Далее для нахождения распределения размеров частиц суспензии по размерам, решалась система линейных уравнений

$$A \cdot x = B, \quad (1)$$

где A – матрица $i \times j$ коэффициентов, состоящая из значений теоретических функции автокорреляции $g_1(\tau, R_j)$ для сферических частиц радиусом R_j в моменты времени t_i , B – вектор-столбец $i \times 1$ значений экспериментально полученной функции автокорреляции в моменты времени t_i , x – искомый вектор-столбец $j \times 1$ вкладов каждой теоретической автокорреляционной функции.

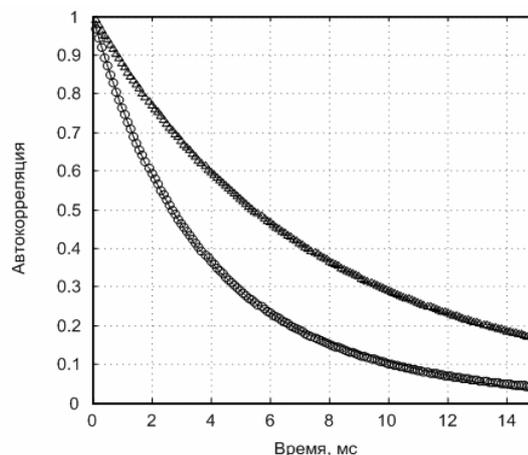


Рисунок 3 – Функция автокорреляции:

- \circ - экспериментальная для первой пробы,
- Δ - экспериментальная для второй пробы,
- - восстановленная для первой пробы,
- - восстановленная для второй пробы.

Теоретическая автокорреляционная функция $g_1(\tau, R)$, для данного случая определяется как [4]

$$g_1(\tau, R) = \exp(-Dq^2\tau), \quad (2)$$

где $q = (4\pi n/\lambda) \sin(\theta/2)$, $n = 1,32$ – показатель преломления суспензии, $\lambda = 1310$ нм – длина волны рассеиваемого излучения, $\theta = 180^\circ$ – угол между направлениями падения и приема излучения, D – коэффициент диффузии связанный с радиусом частицы R соотношением Эйнштейна – Стокса [5]:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R},$$

где k – постоянная Больцмана, $T = 297$ К – термодинамическая температура, $\eta = 10^{-3}$ Па·с – коэффициент динамической вязкости, R – радиус частиц.

Система уравнений (1), при больших i и j становится неустойчивой, поэтому для ее решения используем метод регуляризации Тихонова [6]. Согласно уравнению Тихонова система (1) преобразуется к виду

$$(\alpha E + A^*A) x\alpha = A^*B, \quad (3)$$

где α – коэффициент регуляризации, E – единичная матрица, A^* – обратная матрица для матрицы A , $x\alpha$ – вектор-столбец $j \times 1$ устойчивых решений системы (3).

Решая систему (3) с учетом (2), для $\alpha = 0,0001$ получаем распределение частиц суспензии по размерам, приведенное на рис. 4, сплошная линия – первая проба (средний диаметр 250 нм), пунктирная линия – вторая проба (средний диаметр 450 нм).

Приравняв решение системы (3) $x\alpha$ к искомому решению системы (1) x , находим восстановленную по полученному распределению функцию автокорреляции рассеянного излучения

$$B' = A \cdot x\alpha.$$

Восстановленные функции автокорреляции для обеих проб показаны на рис. 3 линиями.

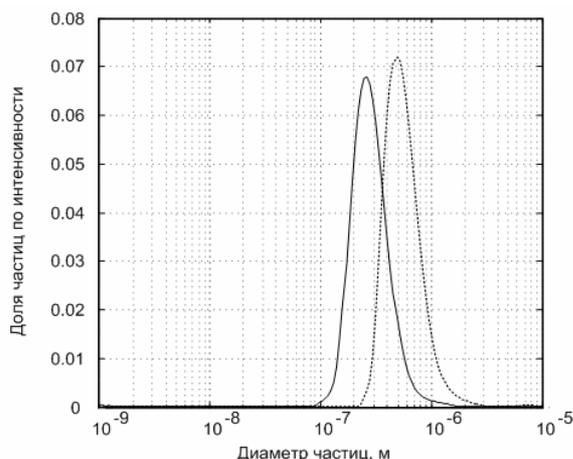


Рисунок 4 – Распределение наночастиц суспензии по размерам: — - для первой пробы, ---- для второй пробы.

Согласно проведенным исследованиям, метод фотонно-корреляционной спектроскопии позволяет с высокой точностью измерять средний размер частиц в монодисперсных

системах, однако ширина распределения частиц по размерам может существенно отличаться от данных ЭМ, это, также, подтверждается другими авторами [7].

Приборы для измерения размеров наночастиц с использованием метода ФКС выпускают несколько производителей. Некоторые из них: Microtrac Inc.; Beckman Coulter; Malvern Instruments; Shimadzu. Приборы Photocor Instruments, Inc., поставляемые в России фирмой ООО "АНТЕК-97" представляются Российскими. Стоимость импортных приборов в зависимости от их функциональности может достигать 45000 евро и более.

Высокая цена зарубежных приборов делает коммерчески выгодным организацию производства данных приборов в России, а ноу-хау автора позволяет повысить точность измерений и снизить себестоимость выпускаемых приборов. Все это позволит реализовывать производимые приборы на территории России со сверхвысокой рентабельностью, позволяющей провести быстрое развертывание производства. Существенно более низкая цена конечного продукта открывает новых потребителей на рынке реализации данной инновационной продукции.

Учитывая назначение разрабатываемого прибора, целевыми рынками будут предприятия нефтеперерабатывающей и химической (в том числе фармацевтической промышленности). Потенциальный объем рынка в целом по России составляет 537,8 млн. руб. Разрабатываемый прибор предполагается реализовать по цене порядка 300,0 тыс. рублей, в то время стоимость зарубежных аналогов составляет 45,0 тыс. евро и более.

Реализация готовых приборов планируется на 4 год реализации проекта. При норме реализации порядка 20 штук приборов в год, проект пройдет точку безубыточности к концу 5-го началу 6-го года реализации.

Результатом реализации проекта на различных стадиях станут:

- 1 год – экспериментальная установка;
- 2 год – опытный образец;
- 3 год – технологический образец;
- 4 год – начало продаж.

Продвижение продукции предполагается на основе адресной рекламы потенциальным покупателям: научно-исследовательским предприятиям, предприятиям химической, нефтяной и фармацевтической промышленности, учебным заведениям и т.д.

Таким образом результатом планируемых исследований станет готовый рабочий образец прибора, внедрение которого будет

способствовать распространению метода ФКС в России и поможет упростить технологические процессы, в которых требуется контроль геометрических параметров наночастиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Окишев К.Н., Доронин И.С. Применение метода фотонно корреляционной спектроскопии для исследования суспензии наночастиц диоксида кремния // Бюллетень научных сообщений №14 : сб. науч. тр. / под ред. В.И. Строганова. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2010. – С. 4-8.
2. Stober, W. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in Micron Size Range / W. Stober, A. Fink, E. Bohn // Colloid Interface Sci. – 1968. – №26. – С. 62-66.
3. Доронин И.С., Окишев К.Н. Влияние условий седиментации на процесс роста фотонных кристаллов // Оптика кристаллов и наноструктур: материалы международной научной конференции 12-15 ноября 2008 года / под ред. д. ф.-м. н., профессора В.И. Строганова. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2008. – С. 69-72.
4. Камминс, Г. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов : пер. с англ. / Г. Камминс, Э. Пайк. – М. : Мир, 1978. – 584 с.
5. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебник для вузов / Ю.Г. Фролов. – М. : Химия, 1988. – 464 с.
6. Тихонов, А.Н. Методы решения некорректных задач / А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин. – М. : Наука, 1986. – 287 с.
7. Хлебцов Б.Н., Ханадеев В.А., Хлебцов Н.Г. Определение размера, концентрации и показателя преломления наночастиц оксида кремния методом спектротурбидиметрии // Оптика и спектроскопия, 2008, т.105, №5, – С. 801-808.