

СМЕЖНЫЕ ВОПРОСЫ РАДИОТЕХНИКИ

УДК 535.36: 681.785.5

А.Н. АНДРЕЕВ, А.Г. ЛАЗАРЕНКО, канд. физ.-мат. наук

ИЗМЕРЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДАМИ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Тепловое броуновское движение частиц, взвешенных в жидкости, приводит к локальным неоднородностям показателя преломления среды. При прохождении лазерного излучения через такую оптическую среду происходит квазиупругое рассеяние на этих неоднородностях. Измеряя статистические характеристики рассеянного света, например автокорреляционную функцию (АКФ) флуктуаций интенсивности, можно получить информацию о динамических процессах, происходящих в системе: внутримолекулярной подвижности частиц, их ориентационной и конформационной динамике, коэффициентах трансляционной и вращательной диффузии, размерах частиц, скоростях направленного транспорта и миграционного движения [1]. Поэтому корреляционная спектроскопия, в которой изучаются динамические характеристики рассеянного света, широко применяется в различных физических, биологических и медицинских экспериментах [2, 3].

Для определения размеров рассеивающих частиц была разработана экспериментальная установка (рис. 1), позволяющая измерять временную зависимость интенсивности рассеянного света. Излучение гелий-неонового лазера (ЛГН-111) с длиной волны 632,8 нм и мощностью 20 мВт, проходящее через диафрагму D_1 (устраняет паразитное рассеяние), с помощью линзы L_1 фокусируется на кювету (К), в которой находится исследуемый коллоидный раствор. Рассеянное под углом 90 градусов излучение направляется диафрагмами D_2 , D_3 и линзой L_2 на фотокатод фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). Параметры диафрагм и фокусное расстояние линзы выбираются таким образом, чтобы диаметр изображения на фотокатод не превышал диаметра пучка света в кювете. Лазер и ФЭУ питаются от высоковольтных стабилизированных по напряжению источников питания (БП₁, БП₂). Фототок с выхода ФЭУ преобразуется в напряжение с помощью преобразователя (П) и усиливается до необходимого значения усилителем напряжения низкой частоты (УНЧ). Усилитель и преобразователь имеют линейные характеристики по частоте и стабильный коэффициент усиления на частотах звукового диапазона. Для устранения сигнала с частотой, превышающей частоту дискретизации аналого-цифрового преобразователя (АЦП), сигнал рассеяния после усиления пропускается через фильтр низких частот (ФНЧ). После фильтра аналоговый сигнал с помощью АЦП преобразуется в цифровую форму и поступает на ЭВМ, где происходит его обработка по специально разработанной программе. Функции ФНЧ и АЦП выполняет звуковая плата ЭВМ (максимальная частота дискретизации 100 кГц).

Если рассеяние света происходит на сферических монодисперсных частицах, которые не взаимодействуют (сильно разбавленные растворы), то рассеянное излучение подчиняется гауссовой статистике и АКФ фототока имеет простейший вид [2]:

$$G(\tau) = i_0^2 \left[1 + \frac{1}{N} \exp(-2\Gamma\tau) \right] + Me i_0 \delta(\tau), \quad (1)$$

где τ – временная задержка; i_0 – средний ток фотоприемника; N – число площадей когерентности, освещенных на фотокатод; M – коэффициент усиления ФЭУ; e – заряд электрона; $\delta(\tau)$ – дельта-функция Дирака; Γ – диффузионное уширение (2Γ – полуширина спектра рассеяния) возникающее из-за эффекта Доплера [4]:

$$\Gamma = \frac{16\pi k T n^2}{3\eta R_h \lambda^2} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура раствора; n – показатель преломления рассеивающей среды; θ – угол рассеяния; η – коэффициент динамической вязкости жидкости; R_h – гидродинамический радиус рассеивающих частиц, который больше радиуса "сухой" частицы из-за наличия оболочки из растворителя; λ – длина волны лазерного излучения.

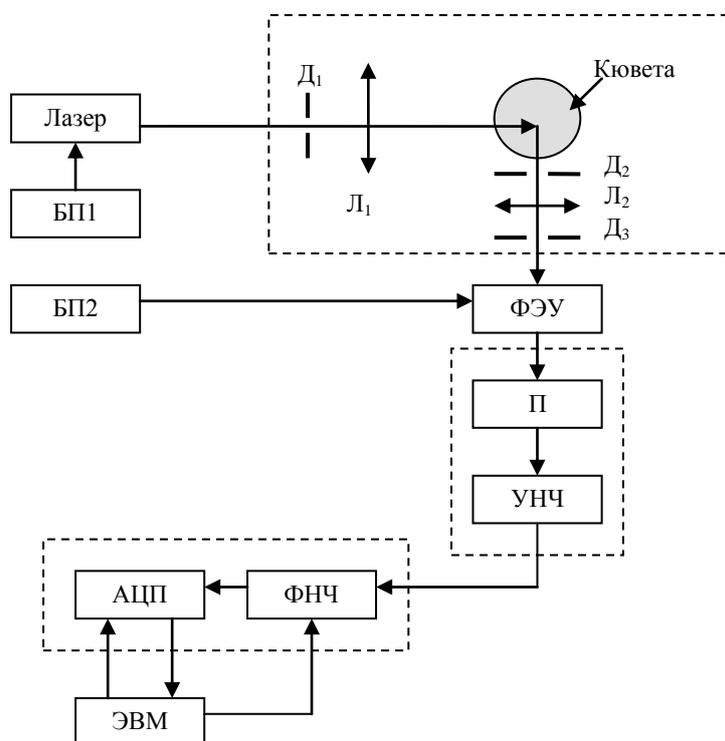


Рис. 1. Структурная схема измерительной установки

Согласно соотношению (1) экспериментальная АКФ фототока состоит из: а) постоянной составляющей фототока; б) величины, пропорциональной автокорреляционной функции флуктуаций интенсивности (АКФ второго порядка); в) дробового шума ФЭУ. Слагаемое, несущее информацию о размере рассеивающих частиц, в N раз меньше составляющей постоянного тока из-за того, что флуктуации фототока для отдельных площадей когерентности не коррелированы. Поэтому отношение полезного сигнала к дробовому шуму не возрастает при увеличении площади освещенной поверхности фотоприемника [2]. Апертурная диафрагма D_3 , установленная непосредственно перед фотокатодом ФЭУ, обеспечивает освещение участка фотокатода, приблизительно равного одной площадке когерентности.

Обработка результатов измерений производится в три этапа: 1) определение АКФ фототока по ансамблю независимых реализаций сигнала рассеяния; 2) определение диффузионного уширения путем аппроксимации полученной АКФ по методу наименьших квадратов; 3) расчет с помощью соотношения (2) гидродинамического радиуса рассеивающих частиц (R_h). Если среда полидисперсная, то обработка экспериментальных данных производится по методу кумулянтов [4].

Для тестирования экспериментальной установки были использованы калиброванные монодисперсные сферические частицы: латекса в воде радиусом 50 нм и оксида титана в пропаноле–2 радиусом 2, 3 и 18 нм (предоставленные лабораторией ЛИМНР [5]). Измеренные АКФ фототока аппроксимировались одной экспоненциальной функцией (рис. 2, а), характерной для монодисперсных частиц. Чтобы оценить степень монодисперсности использовался метод кумулянтов: аппроксимация квадратичным и линейным полиномом (рис. 2, б), которая подтвердила монодисперсность используемых образцов. На основе полученных экспериментальных данных рассчитывались радиусы рассеивающих частиц, которые с погрешностью (3 – 12 %) совпали с заявленными размерами калиброванных частиц.

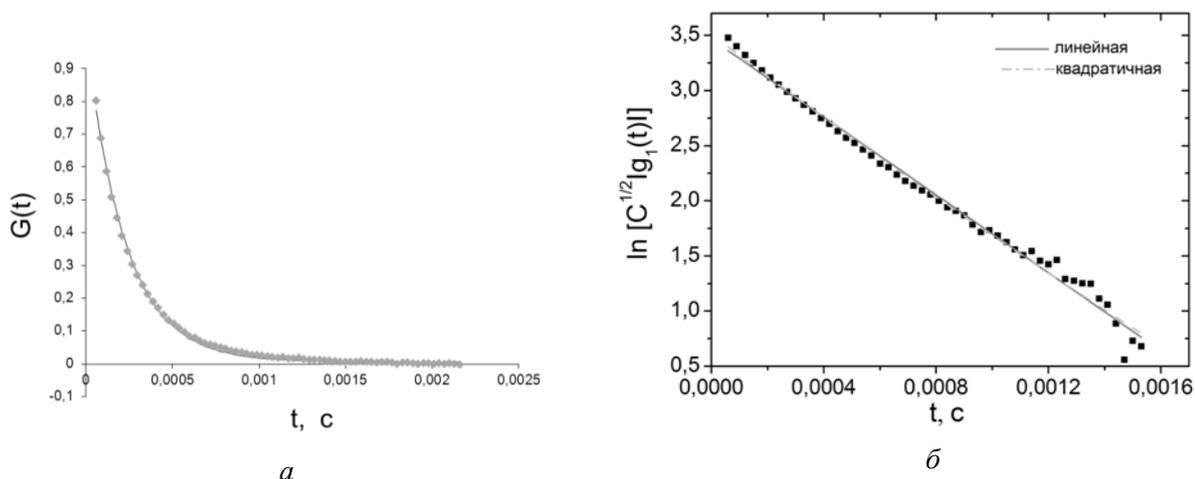


Рис. 2. *a* – АКФ рассеянного света на частицах радиусом 18 нм (TiO_2 в пропаноле);
б – аппроксимация экспериментальной АКФ первого порядка по методу кумулянтов

Если используемый лазер является стабильным и паразитные источники рассеянного излучения отсутствуют, то основной вклад в погрешность измерений вносит амплитудно-частотная характеристика (АЧХ) измерительной установки [6], которая определяется ФНЧ и АЦП. ФНЧ отсекает частоты выше частоты дискретизации АЦП, а разделительный конденсатор АЦП устраняет постоянную составляющую фототока, что вызывает завал АЧХ экспериментальной установки на высоких и низких частотах (рис. 3, *a*). При этом возникают искажения полезного сигнала рассеяния и дробового шума, АКФ которого отличается от дельта-функции (рис. 3, *б*). Из-за временной и тепловой нестабильности элементов измерительной установки возникает неравномерность АЧХ в пределах полосы пропускания.

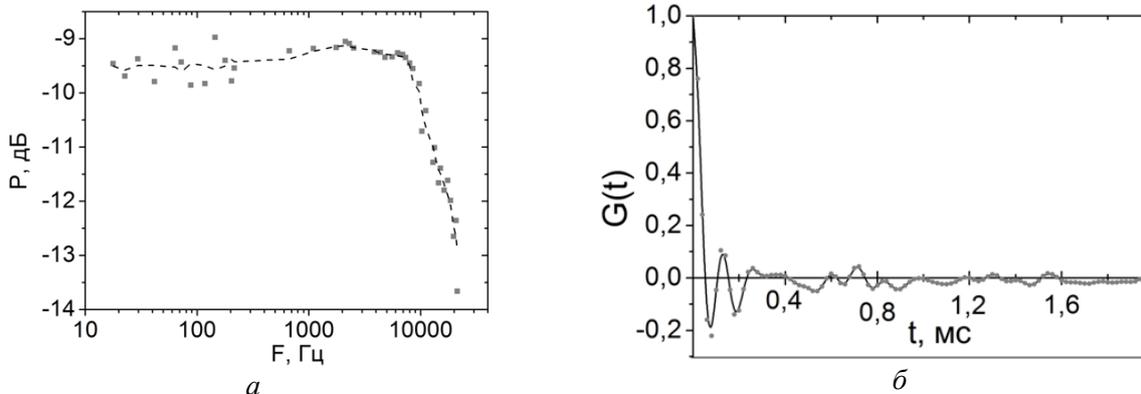


Рис. 3. *a* – АЧХ установки при максимальной частоте дискретизации (пунктиром показана сглаженная кривая); *б* – нормированная АКФ дробового шума ФЭУ – 79

Чтобы оценить влияние вида АЧХ измерительной установки на точность измерения размеров частиц, было проведено математическое моделирование по следующему алгоритму: 1) формирование сигнала рассеяния с заданной полушириной спектра (зависит от радиуса частиц) и дробового шума ФЭУ; 2) сложение сигнала рассеяния с дробовым шумом при разных отношениях сигнал/шум (β); 3) расчет спектральной плотности полученного сигнала; 4) умножение спектральной плотности на квадрат модуля коэффициента передачи, который описывает экспериментальную АЧХ установки; 5) вычисление АКФ с помощью теоремы Винера – Хинчина; 6) определение диффузионного уширения по методу наименьших квадратов; 7) расчет радиуса частиц и относительной погрешности измерений (δR_h). Результаты вычислений средних погрешностей измерений (варьировалась частота дискретизации АЦП) по данному алгоритму представлены в табл. 1.

Таблица 1

$R_h, \text{нм}$	10	20	30	40	50	100	150	200	300
$\delta R_h, \%$ $\beta = 0,1$	70	18,7	16	19,5	23,4	23,5	28,5	32,7	54,5
$\beta = 1$	5	5,6	5,8	6,6	5,2	8,2	9,1	10	13,6
$\beta = 10$	4,4	3	3,7	4,2	2,7	3,3	3,9	4,4	7,6

Проведенное моделирование показало, что погрешность измерения для частиц размером 7 – 300 нм находится в диапазоне 5 – 10 % и практически не зависит от неравномерности АЧХ в пределах полосы пропускания из-за усреднения в процессе обработки сигнала рассеяния. Для частиц размером меньше 7 нм погрешность измерений резко возрастает (рис.4, а) из-за завала АЧХ на высоких частотах и малой частоты дискретизации АЦП.

Чтобы уменьшить погрешность измерений в этом диапазоне, необходимо увеличить полосу пропускания ФНЧ и частоту дискретизации АЦП. В работе [7] вместо быстродействующего АЦП предлагается использовать метод двухканальной привязки или однобитовое квантование с помощью устройства, схема которого представлена на рис. 4. б.

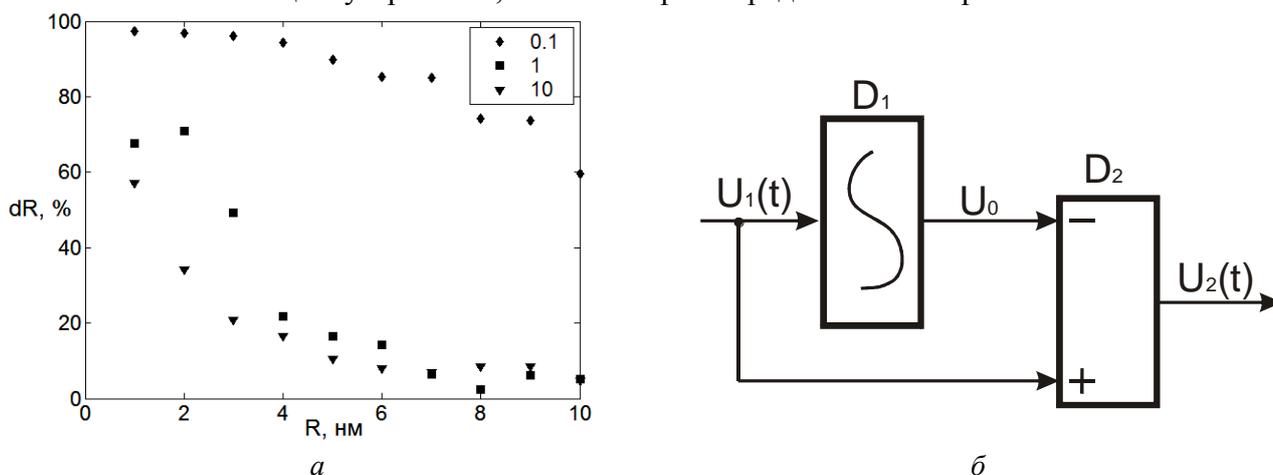


Рис.4. а – относительная погрешность измерения радиуса частиц при разных отношениях сигнал/шум β ($\beta = 0.1; 1; 10$); б – блок-схема быстродействующего однобитового АЦП

После усилителя низкой частоты сигнал рассеяния $U_1(t)$ (рис. 5, а) поступает одновременно на интегратор D_1 , который определяет его математическое ожидание и на компаратор D_2 . Компаратор сравнивает сигнал рассеяния с его средним значением U_0 и формирует напряжение $U_2(t)$ в цифровом виде согласно следующим условиям:

$$U_2(t) = 0, \text{ если } U_1(t) < U_0; \quad U_2(t) = 1, \text{ если } U_1(t) > U_0. \quad (3)$$

Далее сигнал $U_2(t)$ поступает на ЭВМ (частота дискретизации сигнала 1 – 10 МГц), где происходит замена 0 на -1 (рис. 5, б) и вычисляется АКФ сигнала с привязкой.

Если сигнал рассеяния подчиняется гауссовой статистике, то связь между истинной нормированной АКФ $g(\tau)$ (рис. 5, в) и нормированной автокорреляционной функцией с двойной привязкой $g_p(\tau)$ определяется формулой Ван Флека [4]:

$$g_p(\tau) = \frac{2}{\pi} \arcsin(g(\tau)). \quad (4)$$

Таким образом, по измеренной АКФ можно восстановить истинную автокорреляционную функцию фототока $g_0(\tau)$ (рис. 5, з). Следует отметить, что замена реального сигнала рассеяния на сигнал с привязкой приводит к незначительным потерям информации, поэтому точность определения АКФ таким способом ниже, чем при прямом методе. При этом погрешности измерений радиусов частиц (рассчитанные с помощью математического моделирования) в диапазоне от 1 – 6 нм значительно уменьшается (табл. 2). Использование одноби-

того АЦП позволит увеличить полосу пропускания и быстродействие цифрового коррелятора в 10 – 100 раз, не используя быстродействующие АЦП и широкополосные ФНЧ.

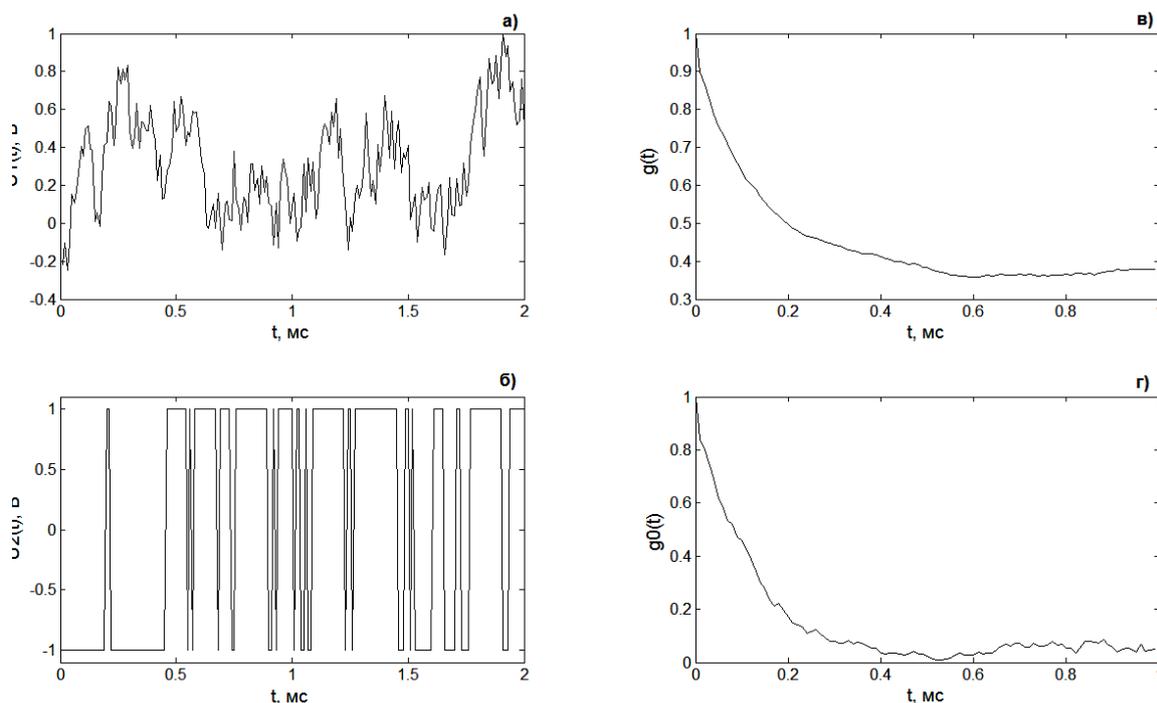


Рис. 5. а – сигнал рассеяния; б – сигнал с привязкой; в – АКФ сигнала рассеяния; г – восстановленная АКФ

Таблица 2

$R_n, \text{нм}$		1	2	3	4	5	6
$\delta R_n, \%$	$\beta = 0,1$	30,2	34,7	32,5	36,2	31,4	35
	$\beta = 1$	8,7	10,8	9,2	7,9	8,5	9,1
	$\beta = 10$	4,9	5,5	6,1	4,4	4,1	5,2

Описанные установка и методика измерений использовались при разработке оптимальных конфигураций волоконно-оптических датчиков (ВОД) и капиллярных ВОД, для измерения размеров наночастиц в химических реакторах в реальном масштабе времени [5, 8, 9].

Список литературы: 1. Лебедев, А.Д., Левчук, Ю.Н., Ломакин, А.В. Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии. – Киев : Наук. думка, 1987. – 256 с. 2. Бенедек, Д. Спектроскопия оптического смешения и ее приложение к задачам физики, химии, биологии и техники // УФН. – 1972. – Т.106, №3. – С.481–504. 3. Бажора, Ю.И., Носкин, Л.А. Лазерная корреляционная спектроскопия в медицине. – Одесса : Друк, 2002. – 400 с. 4. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов ; под ред. Г. Каминса, Э.Пайка. – М. : Мир, 1978. – 584 с. 5. Rivallin, M., Andreev, A., Benmami, M. et al. Dynamical Light Scattering Method For Particle Size Determination Using Optical Fibres // Proceedings of the 4th European congress of chemical engineering. – 2003. – P.O–8.1–006. 6. Lazarenko, A.G., Andreev, A. N., Kanaev, A. V. Inexpensive Correlation Gauge for Nanoparticles Dimension in Liquid and it's Accuracy of Measurement // Proceeding of 4st Int. Conf. on Advanced Optoelectronics and Lasers. – 2008. – P.331–333. 7. Andreev, A.N., Lazarenko, A.G., Kanaev, A.V. Error definition for nanoparticles size in liquid measured by correlation spectroscopy method // Proceedings of 11th Int. Conf. on Laser and Fiber-Optical Networks Modelling. – 2011. – P.021–22. 8. Андреев, А.Н., Лазаренко, А.Г., Канаев, А.В. Применение волоконно-оптических датчиков для определения размеров наночастиц в химических реакторах // Журнал Нано- и Электронной физики. – 2012. – Т.4, №2 – С.02033-1-02033-4. 9. Lazarenko, A. G., Andreev, A. N., Ben Amar, M. et. al. Agitated reactor with in situ nanoparticle size control by light scattering photon correlation spectroscopy // Proceeding of 6st Int. Conf. on Advanced Optoelectronics and Lasers. – 2013. – P.352–354.