

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ИНКАНДЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТУЩИХ НАНОЧАСТИЦ

Е.В. Гуренцов, А.В. Еремин, Е.Ю. Михеева, К.Ю. Приемченко

*Институт высоких температур Российской академии наук, Москва,
125412, ул. Ижорская 19-2*

Аннотация

Исследована зависимость значения функции коэффициента преломления $E(m)$ от размера углеродных и железных наночастиц методом двухлучевой пирометрии и время-разрешенной лазерно-индуцированной инкандесценции. Рост углеродных наночастиц был исследован при пиролизе 3% ацетилена в аргоне за отраженными ударными волнами. Железные наночастицы были синтезированы при импульсной УФ фотодиссоциации $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в кварцевом реакторе при комнатной температуре. Величины функции коэффициента преломления наночастиц были найдены при сравнении двух значений температуры максимального нагрева наночастиц, определенных методом двухлучевой пирометрии и при помощи модели ЛИИ, с использованием известной энергии лазерного импульса. Установлено, что маленькие углеродные наночастицы диаметром 1-14 нм имеют низкое значение $E(m) \sim 0.05-0.07$, которое увеличивается до значений 0.2-0.25 в процессе роста наночастиц до 20 нм. Аналогичная зависимость функции коэффициента преломления от размера была найдена для железных наночастиц, при этом наблюдалось увеличение значений $E(m)$ от ~ 0.1 для наночастиц диаметром 1-3 нм до значений ~ 0.2 для наночастиц > 12 нм в диаметре.

APPLICATION OF METHOD OF LASER-INDUCED INCANDESCENCE TO ANALYSIS OF OPTICAL PROPERTIES OF GROWING PARTICLES

The evidence of the change of complex refractive index function $E(m)$ of carbon and iron nanoparticles as a function of their size was found in two-color time resolved laser-induced incandescence (TiRe-LII) measurements. Growing carbon particles were observed during acetylene pyrolysis behind a shock wave and iron particles were synthesized by pulse Kr-F excimer laser photo-dissociation of $\text{Fe}(\text{CO})_5$. The magnitudes of refractive index function were determined through the fitting of two independently measured values of particle heat up temperature, measured by two color pyrometry and from known laser pulse energy and $E(m)$ variation. Small carbon particles of about 1-14 nm in diameter had a low value of $E(m) \sim 0.05-0.07$ which tends to increase up to a value of 0.2-0.25 during particle growth up to 20 nm. Similar behavior for iron particles resulted in $E(m)$ rise from ~ 0.1 for particles 1-3 nm in diameter up to ~ 0.2 for particles > 12 nm in diameter.

1. ВВЕДЕНИЕ

Метод лазерно-индуцированной инкандесценции (ЛИИ) широко применяется для измерения размера и объемной фракции частиц сажи при горении [1-4]. Метод основан на импульсном лазерном нагреве наночастиц выше температуры окружающей газовой среды и анализе возникающего при этом теплового излучения (инкандесценции). Температура наночастиц и соответственно сигнал ЛИИ в течение времени лазерного импульса достигают своего максимально значения. После прекращения лазерного

воздействия температура наночастиц падает вследствие охлаждения наночастиц в процессах конвективного и радиационного теплообмена с окружающей средой, а так же в процессе теплообмена испарением. Время спада излучения (сигнала ЛИИ) пропорционально размеру наночастиц, то есть более крупные частицы охлаждаются медленнее, чем частицы меньших размеров при одних и тех же условиях. Для корректного анализа сигналов ЛИИ и извлечения на их основе размеров наночастиц и объемной фракции

конденсированной фазы в первую очередь необходимы знания о свойствах наночастиц. Наиболее хорошо изучены свойства сажевых наночастиц. Обычно, сажа состоит из сферических углеродных частиц с размерами 5-50 нм, объединенных во фрактальные агрегаты [5]. Однако, типичные размеры первичных частиц сажи, измеренные при помощи ЛИИ, находятся в более узком диапазоне 20-40 нм из-за крайне коротких (практически неразрешимых) зон роста сажи в процессах горения [6]. Таким образом, все свойства сажевых частиц обычно относят к частицам, выросшим до конечных размеров. Однако известно, что свойства могут существенным образом зависеть от размера наночастиц. К примеру, расчеты предсказывают зависимость температуры плавления от размера для различных наночастиц [7-9], обсуждается увеличение теплоемкости наночастиц при уменьшении их размера [10]. Поэтому можно ожидать, что и оптические свойства наночастиц также могут зависеть от их размера. Практически все методы диагностики наночастиц (рассеяние, экстинкция, ЛИИ и т.д.) основаны на оптических свойствах, которые представлены комплексным показателем преломления материала наночастиц. Функция $E(m)$, основанная на значении коэффициента преломления, используется в моделях ЛИИ для учета части энергии лазерного излучения, поглощенной частицами. Таким образом, достоверные данные о значениях функции коэффициента преломления наночастиц являются важными для ЛИИ и других оптических методов диагностики. Зависимость коэффициента преломления для сажи от длины волны обсуждалась во многих работах (например, см. [11]). Необходимо подчеркнуть, что почти все авторы анализируют экспериментальные данные в предположении того, что оптические, а в некоторых случаях и термодинамические, свойства наблюдаемых наночастиц неизменны (и как правило, совпадают с известными свойствами сажи) как на разных стадиях процесса формирования наночастиц, так и при различных температурах. В настоящее время имеются разрозненные сведения об изменении оптических свойств углеродных частиц в зависимости от их

размера в диапазоне от 1-2 до 10-20 нм [12-16]. Недавно, увеличение $E(m)$ в два раза было обнаружено в зоне роста сажи в пламени этилен/воздух [17]. Тем не менее, можно заключить, что зависимость $E(m)$ от размера для сажевых частиц изучена недостаточно, а для других типов наночастиц не изучена вовсе.

Удобным средством для наблюдения процесса формирования наночастиц являются ударная труба [18-20] и фотолитический реактор [21, 22]. Изменяя временную задержку между началом формирования наночастиц и импульсом ЛИИ лазера, можно наблюдать различные стадии роста конденсированной фазы.

Целью данной работы являлось получение информации о зависимости $E(m)$ от размера для углеродных и железных наночастиц во время их роста. Мы применили методику [23] для непосредственного определения значения функции $E(m)$ для углеродных и железных наночастиц, образованных в ударной трубе и фотолитическом реакторе. Размеры растущих наночастиц были измерены методом времени разрешенной лазерно-индуцированной инкандесценции.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Синтез наночастиц

Углеродные наночастицы были синтезированы при пиролизе 3% ацетилена в аргоне за отраженной ударной волной в ударной трубе с внутренним диаметром 50 мм. Свойства газа за ударной волной были определены на основании измеренной скорости ударной волны при помощи одномерной газодинамической теории ударных волн. Значения температуры и давления за отраженными ударными волнами в экспериментах изменялись в диапазонах от 1800 К до 2100 К и от 6 до 8 бар.

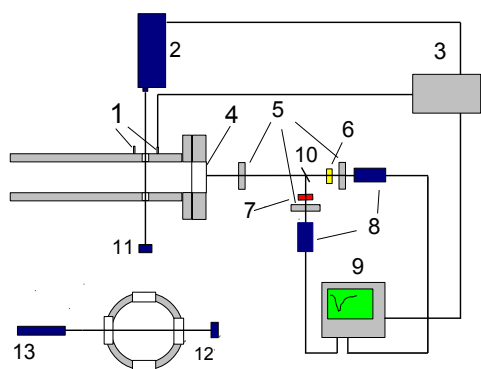


Рис. 1. Экспериментальная установка для синтеза углеродных наночастиц на базе ударной трубы. 1 – датчики давления; 2 – Nd:Yag лазер; 3 – генератор задержек; 4 – торцевое окно ударной трубы; 5 – линзы; 6 – фильтр 488 нм; 7 – фильтр 760 нм; 8 – фотоумножители; 9 – осциллограф; 10 – кварцевая пластина;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

Схема экспериментальной установки и методов диагностики углеродных наночастиц представлена на рис. 1. Методы лазерной экстинкции и время разрешенной лазерно-индуцированной инкандесценции применялись для наблюдения за процессом роста наночастиц. Ослабление интенсивности He-Ne лазера непрерывного действия, работающего на длине волны 633 нм, было измерено детектором PDA10A-ES (THORLABS) (метод лазерной экстинкции). С помощью измерения экстинкции мы наблюдали увеличение объемной фракции конденсированной фазы, которая выходит на максимальный уровень ко времени 1600 мкс при всех исследованных условиях.

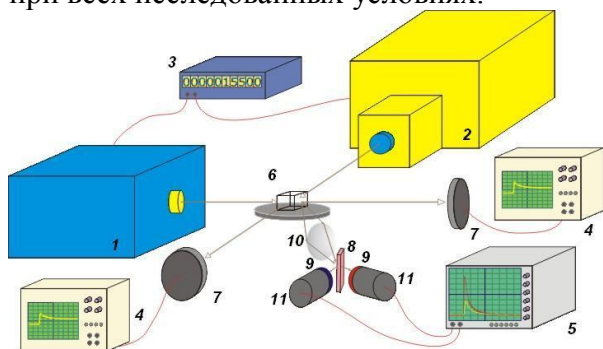


Рис. 2. Экспериментальная установка для синтеза железных наночастиц. 1 – эксимерный лазер 248 нм; 2 – Nd:Yag лазер; 3 – генератор задержек; 4 – осциллограф 100

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 были синтезированы путем лазерного фотолиза $\text{Fe}(\text{CO})_5$ импульсом Kr-F эксимерного лазера, излучающего на длине волны 248 нм при комнатной температуре (детали эксперимента приведены в [22]). Схема установки для синтеза железных наночастиц с соответствующими методами оптической диагностики приведена на рис. 2. В качестве реактора для фотолиза использовалась открытая с одной стороны кварцевая кювета объемом 1 см³. Вакуумирование и наполнение кюветы приготовленной смесью $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (Fluka 99%, использовалось после дегазации) и газа-разбавителя высокой частоты – Ar, He, Xe (99.998%) было организовано при помощи фланцевого соединения, приклеенного с открытой стороны кюветы. Для синтеза железных наночастиц были использованы смеси 5, 11 и 20 мбар $\text{Fe}(\text{CO})_5$ разбавленные He, Ar и Xe до давления 1 бар, а также чистый $\text{Fe}(\text{CO})_5$ при давлении 11 мбар. Одна сторона кюветы (18x8 мм) была совмещена с центральной частью луча эксимерного лазера (ЭЛИ-91М) для полного освещения внутреннего объема. Плотность энергии падающего УФ лазерного излучения варьировалась в диапазоне 25-35 мДж/см² с отклонениями от импульса к импульсу порядка 5 мДж/см². Сразу после появления атомов железа в реакторе частицы начинают активно расти.

2.2 Время разрешенные измерения сигналов лазерно-индуцированной инкандесценции

В обоих типах экспериментов использовалась одинаковая аппаратура для ЛИИ измерений (см. рис. 1,2). Nd:Yag лазер LQ-129 (SOLAR Laser Systems) излучающий на базовой длине волны 1064 нм был использован как источник нагрева наночастиц до температур, при которых наблюдалось их тепловое излучение (инкандесценция). Максимальная энергия лазера в импульсе составляла 500 мДж на

длине волны 1064 нм, а длительность импульса 12 нс. Плотность энергии лазера в процессе экспериментов варьировалась в диапазоне 0.3-0.5 Дж/см². Сигналы лазерно-индуцированной инкаандесценции на двух длинах волн регистрировались при помощи быстрых фотоэлектронных модулей Hamamatsu H6780-20, имеющих временное разрешение 0.78 нс с использованием двух узкополосных оптических фильтров с центрами пропускания на 488 и 760 нм, а также 500 МГц осциллографа LeCroy WaveRanner 6060A. Измерения максимальной амплитуды сигналов ЛИИ использовались для измерения температуры максимального нагрева наночастиц лазерным излучением. ЛИИ измерения размеров растущих углеродных наночастиц производились на различных временах от момента прихода отраженной ударной волны в исследуемое сечение ударной трубы в диапазоне от 200 до 1600 мкс. Верхняя граница времени наблюдения ограничена временем работы ударной трубы (приход волны разрежения в исследовательскую секцию). Для измерения временных профилей размеров углеродных наночастиц было проведено несколько серий экспериментов с различной задержкой от момента прихода отраженной ударной волны до импульса ЛИИ лазера при одинаковых температурах и давлении. Температура, рассчитанная по скорости падающей ударной волны внутри одной серии экспериментов от выстрела к выстрелу, варьировалась в диапазоне ± 15 К. Луч Nd:Yag лазера проходил через окна перпендикулярно оси ударной трубы, а регистрация сигналов ЛИИ проводилась через торцевое окно расположенное в 45 мм от этого сечения. Для получения временных профилей размеров железных наночастиц сигналы ЛИИ регистрировались с задержками от 5 мкс до 100 мс от времени импульса эксимерного лазера, использующего для фотолиза Fe(CO)₅. Лазерный луч нагревающий наночастицы проходил горизонтально через кювету в направлении перпендикулярном к лучу эксимерного лазера, а регистрация сигналов инкаандесценции проводилась сверху кюветы через прозрачную верхнюю грань.

2.3. Электронная микроскопия

Образцы углеродных нвночастиц собирались с торцевого кварцевого окна ударной трубы после эксперимента и помещались на медные решетки, покрытые тонкой углеродной сеткой. После экспериментов стенки ударной трубы тщательно промывались при помощи спирта, для предотвращения попадания на них частиц полученных в других условиях. Образцы железных наночастиц собирались внутри кварцевой кюветы после специальных экспериментов без использования Nd:Yag лазера, для того чтобы исключить его влияние на структуру наночастиц (т.к. объем кварцевой кюветы практически полностью освещается лазерным лучом). Медные решетки для электронного микроскопа, покрытые углеродной сеткой, были помещены на дно кюветы, и частицы осаждались на них под действием естественной гравитации в течение 15 минут. После этого кварцевая кювета открывалась и промывалась спиртом. Примеры микрофотографий углеродных и железных наночастиц представлены на рис. 3 и 4. Агломераты из более-менее сферических первичных частиц были обнаружены на всех микрофотографиях. В основном агломераты имели структуру цепочек, состоящих из первичных частиц, но иногда наблюдались более плотные структуры. Мы предполагаем, что структура агломератов зависит от способа приготовления образцов и условий проведения анализа на электронном микроскопе. Например, замечено, что при энергии электронного пучка порядка 100 кВ цепочки железных частиц сдвигались и образовывали более плотные агломераты. В нашем случае мы можем сделать вывод о том, что в газовой фазе агломераты имели структуру, похожую на цепочки, предположительно с точечным контактом между первичными частицами. Для анализа распределения наночастиц по размерам была использована лог-нормальная функция:

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

где d_p – это текущий диаметр первичной частицы, CMD – средний диаметр частиц и σ – геометрическое отклонение от среднего размера. Измерение размеров углеродных и железных наночастиц проводилось при помощи аппроксимации полученных с помощью микрофотографий гистограмм распределения наночастиц по размерам, лог-нормальной функцией (1). Конечные размеры углеродных наночастиц в исследованных условиях оказались в диапазоне 15-17 нм при $\sigma = 1.1$, а для железных наночастиц – 7-16 нм при $\sigma = 1.1-1.2$.

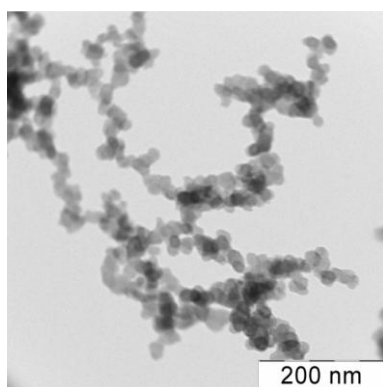


Рис. 3. Микрофотография углеродных наночастиц, синтезированных в смеси 3% C_2H_2 в аргоне при температуре 1950 К и давлении 7.2 бар.

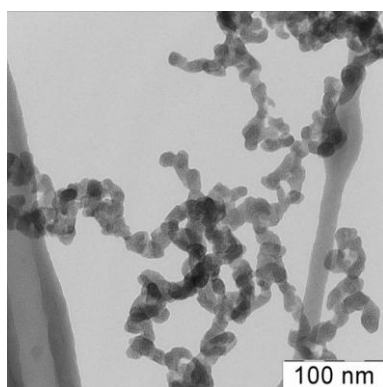


Рис. 4. Микрофотография наночастиц железа, синтезированных при фотолизе смеси 11 мбар $Fe(CO)_5$ в гелии при давлении 1 бар и комнатной температуре.

3. ИЗМЕРЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ

Для определения оптических свойств и текущих размеров наночастиц в данной

работе использовалась модель лазерно-индуцированной инкаандесценции развитая в работах [5,11,18,21, 24-29]. В модели рассматривается энергия наночастиц полученная в результате нагрева лазерным импульсом, которая расходуется в процессе конвективного теплообмена с молекулами окружающего газа, в процессе теплового излучения наночастиц и при испарении материала наночастиц. Поглощение лазерного излучения сферической наночастицей в пределе Рэлея ($d_p \ll \lambda_{laser}$) описывается соотношением:

$$\dot{q}_{abs} = \frac{\pi^2 d_p^3 E(m)}{\lambda_{laser}} g(t), \quad (2)$$

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, $E(m)$ – функция, зависящая от коэффициента преломления наночастицы m , определяемого комплексным числом $m = n - ik$:

$$E(m) = -\text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 1} \right) = \frac{6nk}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2k^2} \quad (3)$$

Для расчета потока энергии, поглощенного наночастицей (2) необходимы знания о величине $E(m)$, которая априори может быть неизвестна. Для определения величины $E(m)$ в модели производится сравнение максимальной температуры нагрева наночастиц лазерным излучением, которая соответствует максимуму амплитуды сигнала ЛИИ. Нагрев наночастиц лазерным импульсом в пределе Рэлея вне зависимости от их размера происходит до одной и той же максимальной температуры T_p^0 [18]:

$$T_p^0 = T_g - \frac{6\pi R_0 E(m)}{\rho_p c_p \lambda_{laser}} \quad (4)$$

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

Альтернативой для определения максимальной температуры нагрева наночастиц T_p^0 лазерным импульсом является использование метода двухлучевой пирометрии [23]. 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 $\varepsilon(\lambda)$.

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{4\pi d_p E(m)}{\lambda} \quad (5)$$

Полученная таким образом температура считается равновесной температурой наночастиц всех размеров [24].

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

где S_{BB} – амплитуда сигнала от калибровочного источника, T_{BB} – температура источника. Для достаточно широкого диапазона длин волн отношение излучательных способностей углеродных и железных наночастиц с размерами более 1 нм может быть аппроксимировано [24]:

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

Значение определяется при его подборе таким образом, чтобы максимальные температуры, определенные по соотношениям (4) и (6) совпадали. Более подробное описание методики определения функции $E(m)$ с учетом неоднородности плотности энергии в луче лазера описано в [30].

Размер растущих наночастиц в данной работе определялся при помощи разработанной на базе модели ЛИИ программы ЛП 1.0 [30]. При этом экспериментально измеренный сигнал ЛИИ на выбранной длине волны аппроксимировался расчетной кривой при варьировании среднего размера наночастиц и геометрического отклонения от среднего размера. В поле решений CMD и σ_g методом наименьших квадратов находилось

минимальное отклонение расчетной кривой от экспериментального сигнала. Таким образом, средний размер наночастиц и его геометрическое отклонение от среднего размера выбиралось соответствующим этому решению.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

4.1. Оптические свойства углеродных наночастиц

ЛИИ-измерения размеров и оптических свойств растущих углеродных частиц были проведены при пиролизе ацетилена за отраженной ударной волной. На рис. 5,6 представлены значения функции показателя преломления $E(m)$ и профили размеров углеродных наночастиц, измеренные при трех различных температурах: 1850 К, 1950 К и 2050 К. Из рис. 5 видно, что на ранних временах $E(m)$ имеет низкие значения (< 0.1), а ко времени ~ 1600 мкс значение этой функции увеличивается до 0.13-0.25 в зависимости от условий эксперимента. Большой разброс данных в значениях $E(m)$ на временах более 1200 мкс может быть вызван увеличением неопределенности в параметрах модели. ЛИИ-измерения размеров углеродных наночастиц показывают (см. рис. 6), что частицы начинают расти с небольшой задержкой после прихода отраженной ударной волны, а затем процесс продолжается схожим образом при всех измеренных температурах. Наименьшие измеренные размеры наночастиц составляли около 1-2 нм, которые ко времени 1600 мкс выросли до 14-20 нм.

Конечные размеры, измеренные методом ЛИИ, хорошо согласуются с данными электронной микроскопии, представленными также на рис. 6. Эти результаты были использованы для получения зависимости функции показателя преломления от размера наночастиц на длине волны 1064 нм. показанной на рис. 7. Кроме наших данных на этом графике показаны значения функции $E(m)$ для углеродных наночастиц, взятые из работ [23] и [31]. В [23] были получены значения $E(m)$ для наночастиц сажи, полученной в ламинарном ацетиленовом диффузионном пламени.

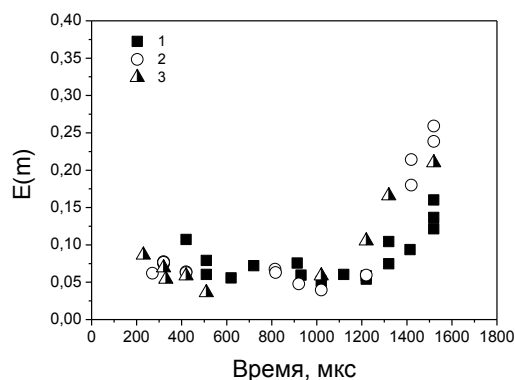


Рис. 5. Результаты измерений функции коэффициента преломления в зависимости от времени роста углеродных наночастиц. 1,2,3 – измерения при температурах 1850 К, 1950 К и 2050 К.

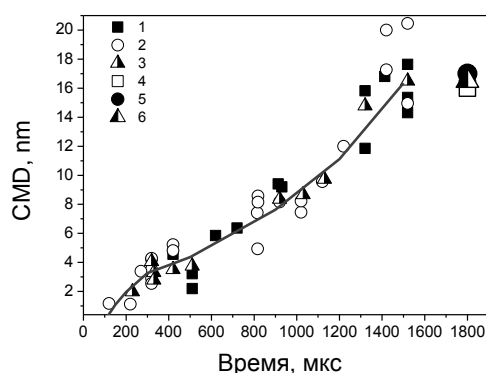


Рис. 6. Рост размеров углеродных наночастиц, измеренный методом ЛИИ. 1,2,3 – ЛИИ измерения при температурах 1850 К, 1950 К и 2050 К; 4,5,6 – соответствующие результаты электронной микроскопии; кривая – аппроксимация экспериментальных данных.

В данной работе с использованием двух различных предположений о независимости функции $E(m)$ от длины волны, либо о линейном характере зависимости $E(m)$ от длины волны, были получены ее значения при 1064 нм равные 0.395 и 0.42 соответственно. В работе [31] обсуждаются свойства оптически прозрачных в видимой области наночастиц, наблюдаемых в пламенах. Показатель преломления для этих наночастиц с размерами 2-3 нм был определен на длине волны 266 нм из анализа спектров их поглощения и флуоресценции. Его найденное значение $m = 1.4 - 0.08i$

соответствует значению $E(m) = 0.043$. Белыми кружками на рис. 7 представлены наши измеренные значения для функции показателя преломления растущих углеродных наночастиц. Из рассмотрения рис. 7 видно, что для частиц размером от 2 до 14 нм функция показателя преломления имеет примерно одинаковые значения около 0.05-0.07. Эти значения хорошо согласуются с данными работы [31]. Для наночастиц размером больше 14 нм $E(m)$ резко увеличивается и стремится к значениям для обычной сажи – 0.35-0.4 [23], [11], которые относятся к частицам с размерами 20-30 нм.

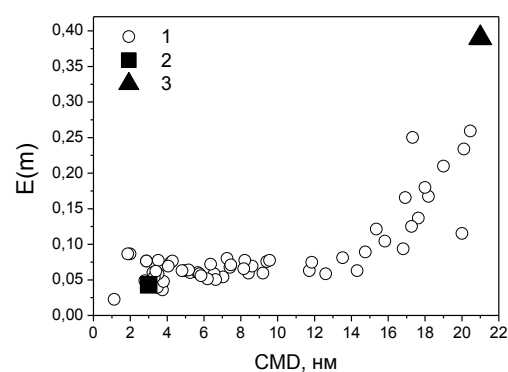


Рис. 7. Зависимость функции коэффициента преломления от размера углеродных наночастиц на длине волны 1064 нм. 1 – данная работа; 2 – данные для «наночуглеродных» частиц [23]; 3 – значение $E(m)$ для сажи [31].

4.2. Оптические свойства железных наночастиц

На рис. 8 представлены результаты ЛИИ-измерений $E(m)$ и CMD растущих железных частиц, образованных при лазерном фотолизе пентакарбонила железа $Fe(CO)_5$. Значения функции показателя преломления и временные профили размеров железных наночастиц были получены для разных газоразбавителей (He, Ar) и в чистом $Fe(CO)_5$. Эти данные содержат кинетическую информацию о конденсации пересыщенного железного пара при комнатной температуре. Зависимость $E(m)$ от времени эксперимента (см. рис. 8) имеет резкий скачок на временах ~ 20-120 мкс, что можно объяснить резким

изменением оптических свойств наночастиц в результате трансформации их структуры. Временные профили размеров железных наночастиц, полученные при помощи ЛИИ-измерений, показаны на рис. 9 вместе с результатами измерений их конечных размеров при помощи электронной микроскопии. Видно, что конечные размеры наночастиц, полученные при помощи ТЕМ, отличаются от результатов ЛИИ-измерений на поздних стадиях роста. Это различие может быть вызвано окислением железных наночастиц в воздухе при извлечении их из реактора.

Микрофракционный анализ показал, что образцы состоят в основном из оксида железа Fe_3O_4 , что может являться причиной увеличения размеров наночастиц. Основываясь на данных, представленных на рис. 8-9, была найдена зависимость функции показателя преломления от размера железных наночастиц для длины волны 1064 нм (см. рис. 10). Видно, что эта зависимость аналогична зависимости для углеродных наночастиц (рис. 7). При этом, значение функции $E(m)$ увеличивается от ~ 0.1 для частиц размером 1-3 нм до ~ 0.2 для частиц диаметром > 12 нм. К сожалению, не найдено других данных о показателе преломления материала железных наночастиц для сравнения их с полученными результатами.

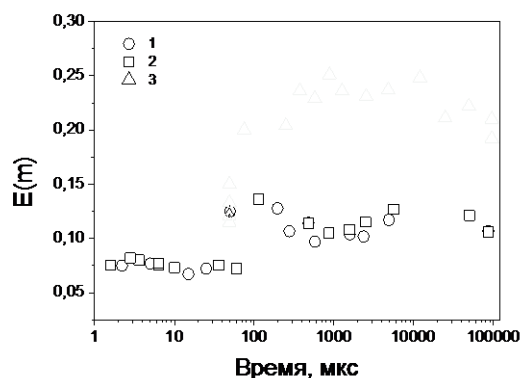


Рис. 8. Результаты измерений функции коэффициента преломления в зависимости от времени роста железных наночастиц. 1,2,3 – измерения в смесях $Fe(CO)_5$, разбавленных гелием, аргонном (при давлении 1 бар) и без газа-разбавителя соответственно.

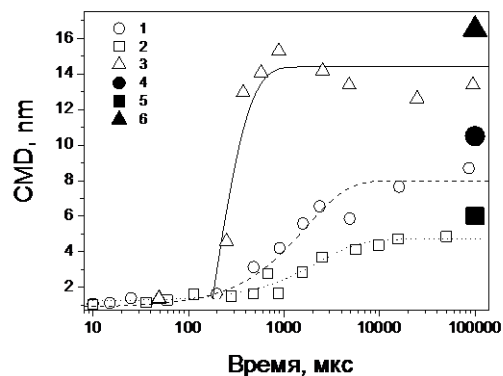


Рис. 9. Профили роста размеров железных наночастиц, измеренные методом ЛИИ. 1,2,3 – измерения в смесях $Fe(CO)_5$, разбавленных гелием, аргонном и (при давлении 1 бар) и без газа-разбавителя соответственно; 4,5,6 – соответствующие данные электронной микроскопии. Линии – аппроксимация экспериментальных данных.

4.3 Анализ неопределенностей

Главным предположением при анализе зависимости функции $E(m)$ от размера наночастиц являлось постоянство плотности и теплоемкости вне зависимости от их размера. Возникает вопрос: как изменение плотности и теплоемкости наночастиц во время их роста может повлиять на зависимость $E(m)$ от размера наночастиц? Отличные от предполагаемых свойства (плотность, теплоемкость, коэффициент аккомодации, отношение $E(m)_{760}/E(m)_{488}$ на регистрируемых длинах волн) и условия эксперимента (температура и давление газа, энергия лазера и измеренная методом двухлучевой пирометрии температура нагрева наночастиц) приводят к систематическим ошибкам в измеренных значениях CMD и $E(m)$. Подробный анализ чувствительности модели к этим факторам для углеродных наночастиц приведен на рис. 11,12 в виде изменения CMD и $E(m)$ в процентах при варьировании вышеуказанных параметров. Результаты анализа чувствительности для железных наночастиц близки к результатам, полученным для углеродных наночастиц.

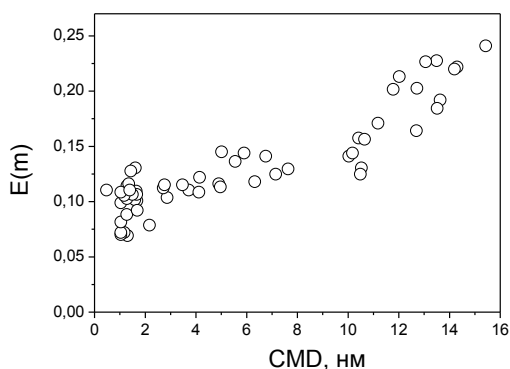


Рис. 10. Зависимость функции коэффициента преломления от размера для железных наночастиц длине волны 1064 нм.

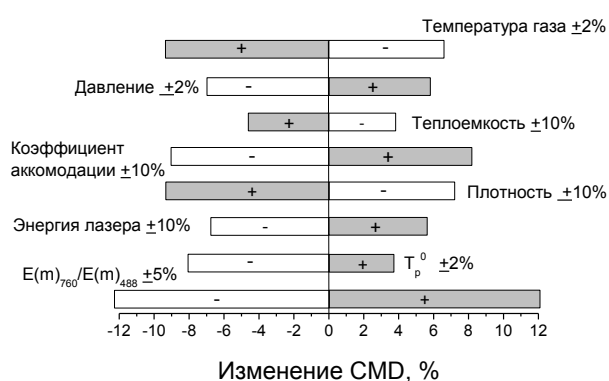


Рис. 11. Схема чувствительности измеренных значений *CMD* к изменению параметров эксперимента и модели ЛИИ.

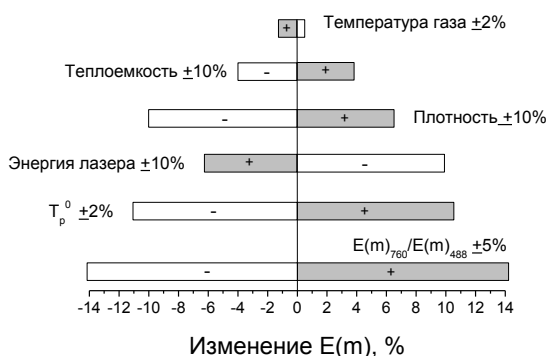


Рис. 12. Схема чувствительности измеренных значений *E(m)* к изменению параметров эксперимента и модели ЛИИ.

Анализ результатов, представленных на рис. 11, показал, что температура газа, давление, максимальная температура частиц, измеренная методом двухлучевой пирометрии, и особенно отношение

$E(m)_{760}/E(m)_{488}$ (см. (5),(7)) сильно влияют на рассчитанное значение *CMD*. Неопределенности некоторых параметров могут взаимно компенсироваться. Оценка погрешности для всех параметров, включая аппроксимацию сигнала (5%), дает значение от -26% до +23%. Анализ влияния температуры газа, теплоемкости и плотности наночастиц, энергии лазера, максимальной температуры нагрева наночастиц, вычисленной методом двухлучевой пирометрии и отношения $E(m)_{760}/E(m)_{488}$ на значение *E(m)* для углеродных наночастиц, полученное из экспериментов на длине волны 1064 нм приведен на рис. 12. Из этого рисунка видно, что максимальная температура нагрева наночастиц, измеренная методом двухлучевой пирометрии, и отношение $E(m)_{760}/E(m)_{488}$ сильнее остальных параметров влияют на определяемое значение *E(m)*. Вычисление погрешности для всех факторов, включая приравнивание двух температур нагрева наночастиц (2%) дает значение погрешности определения *E(m)* между -34% и +27%.

Далее необходимо рассмотреть влияние сублимации/испарения на полученные результаты. В нашей модели мы использовали свойства обычного графита для расчета потерь массы и теплоты при испарении. Обычно крупные (20-40 нм) сажевые частицы достигают температуры около 4000 К, прежде чем начинается их испарение [32]. Наши двухлучевые измерения температуры нагрева растущих углеродных и железных наночастиц оказались на 200-500 К меньше температур испарения твердого графита и железа. Таким образом, используя свойства твердых тел, наша подмодель испарения показывает, что этот эффект не оказывает существенного влияния на результаты расчета размеров наночастиц. С другой стороны, испарение может играть роль при анализе только в том случае, если температура испарения наночастиц ниже температуры испарения графита или железа. Однако, чтобы оценить роль испарения в данном случае, мы должны знать энтальпию испарения и фазовую диаграмму для маленьких наночастиц. Эти сведения, к сожалению, недоступны (см. [33]). Таким образом, можно только грубо

предположить, что пренебрежение испарением приведет к недооценке измеренных размеров наночастиц. Анализ влияния возможного испарения на значение функции $E(m)$ может быть предметом дальнейших исследований.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально изучено изменение оптических свойств углеродных и железных наночастиц во время их роста. Для этой цели исследованы процессы формирования углеродных наночастиц за ударной волной при пиролизе ацетилена и образование железных частиц при лазерном фотолизе. Применение метода двухлучевой время-разрешенной лазерно-индуцированной инкаандесценции позволило одновременно измерить текущий размер наночастиц и значение функции показателя преломления $E(m)$ на длине волны 1064 нм для различных стадий процесса формирования наночастиц. Обнаружено, что увеличение значения $E(m)$ наблюдается при росте углеродных или железных частиц от 1-2 нм до 15-20 нм. Измеренные значения $E(m)$ для углеродных наночастиц с размерами 2-5 нм соответствуют данным, полученным в УФ области для оптически прозрачных наночастиц [31]. С другой стороны, значения $E(m)$ для углеродных наночастиц с размерами 14-20 нм стремятся к хорошо известным данным для сажи [11], [23]. Однако, следует отметить, что количественные значения $E(m)$, представленные в этой работе, были получены при использовании предположений о независимости плотности, теплоемкости и температуры испарения от размера наночастиц.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

c – скорость света в вакууме, м/с;
 c_p – теплоемкость наночастиц, Дж/моль К;
 CMD – средний размер частиц в логнормальном распределении, м;
 d_p – диаметр наночастиц, м;
 $E(m)$ – функция, зависящая от коэффициента преломления;
 $g(t)$ – нормированный временной профиль энергии лазерного излучения;
 h – постоянная Планка, Дж·с;

k – показатель поглощения в коэффициенте преломления;
 k_B – постоянная Больцмана, Дж/К;
 m – коэффициент преломления;
 n – показатель рассеяния в коэффициенте преломления;
 q_{abs} – поток энергии лазера, поглощаемая частицей, Дж/с;
 R_0 – плотность энергии лазера, Дж/м²;
 S_{BB} – интенсивность излучения источника излучения, моделирующего черное тело, Вт/м²;
 S – интенсивность излучения ансамбля наночастиц, Вт/м²;
 T_{BB} – температура черного тела, К;
 T_p – текущая температура наночастиц, К;
 T_p^0 – максимальная температура нагрева наночастиц, К;
 T_g – температура газа, К;
 λ_{laser} – длина волны лазера, м;
 λ – длина волны регистрируемо излучения, м;
 ρ_p – плотность наночастиц, кг/м³;
 $\varepsilon(\lambda)$ – спектральная излучательная способность наночастиц;
 σ_g – геометрическое отклонение в логнормальном распределении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vander Wal R.L., Dietrich D.L. Laser-induced incandescence applied to droplet combustion // Appl. Opt. V.34. 1995. P. 1103.
2. Ni T., Pinson J.A., Gupta S., Santoro R.J. Two-dimensional imaging of soot volume fraction by the use of laser-induced incandescence // Appl. Opt. V. 34. 1995. P. 7083.
3. Snelling D.R., Smallwood G.J., Liu F., Gülder Ö. L., Bachalo W.D. A calibration-independent laser-induced incandescence technique for soot measurement by detecting absolute light intensity // Appl. Opt. V.44. №31. 2005. P. 6773.
4. Choi M.Y., Jensen K.A. Calibration and correction of laser-induced incandescence for soot volume fraction measurements // Comb. and Flame. V.112. 1998. P. 485.
5. Michelsen H.A. Understanding and predicting the temporal response of laser-induced incandescence from carbonaceous particles // J. Chem. Phys. V. 118. 2003. P. 7012.
6. Haynes B.S. Wagner H.Gg. Soot formation // Progr. Energy Combust. Sci. V.7. 1981. P. 229.
7. Hendy S.C., Awasthi A., Schebarchov D. Molecular dynamics simulations of

- nanoparticles // *Int. J. Nanotechnology*. V. 6. 2009. P. 274.
8. Ding F., Bolton K., Rosen A. Iron-carbide cluster thermal dynamics for catalyzed carbon nanotube growth // *J. Vac. Sci. Technol. A* V. 22. №4. 2004. P. 1471.
 9. Ding F., Bolton K., Rosen A. Size dependence of the coalescence and melting of iron clusters: A molecular-dynamics study // *Phys. Review B*. V. 70. №7. 2004. P. 075416.
 10. Лихачев В.Н., Астахова Т.Ю., Виноградов Г.А., Алымов М.И. Аномальная теплоемкость наночастиц // *Химическая физика*. Т. 26. №1. 2007. С. 89.
 11. 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*. V. 83. 2006. P. 333.
 12. Minutolo P., Gambi G., D'Alessio A. Properties of carbonaceous nanoparticles in flat premixed C₂H₄/air flames with C/O ranging from 0.4 to soot appearance limit // *Proc. of the Combustion Institute*. V. 27. 1998. P. 1461.
 13. Emelianov A., Eremin A., Jander H., Wagner H.Gg., Borchers Ch. Spectral and structural properties of carbon nanoparticle forming in C₃O₂ and C₂H₂ pyrolysis behind shock waves // *Proc. of the Combustion Institute*. V. 29. 2002. P. 2351.
 14. Basile G., Rolando A., D'Alessio A., D'Anna A., Minutolo P. Coagulation and carbonization processes in slightly sooting premixed flames // *Proc. of the Combustion Institute*. V. 29. 2002. P. 2391.
 15. D'Anna A, Rolando A., Allouis C., Minutolo P., D'Alessio A. Nano-organic carbon and soot particle measurements in a laminar ethylene diffusion flame // *Proc. of the Combustion Institute*. V. 30. 2005. P. 1449.
 16. Wang H., Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames // *Proc. of the Combustion Institute*. V. 33. 2011. P. 41.
 17. Bladh H., Johnsson J., Olofsson N.-E., Bohlin A., Bengtsson P.-E. Optical soot characterization using two-color laser induced-incandescence (2C-LII) in the soot growth region of a premixed flat flame // *Proc. of the Combustion Institute*. V. 33. 2011. P. 641.
 18. Starke R., Kock B., Roth P. Nano-particle sizing by laser-induced incandescence (LII) in a Shock Wave Reactor // *Shock Waves*. V. 12. 2003. P. 351.
 19. Woiki D., Giesen A., Roth P. Time-resolved laser-induced incandescence for soot particle sizing during acetylene pyrolysis behind shock waves // *Proc. of the Combustion Institute*. V. 28. 2000. P. 2531.
 20. Starke R., Kock B., Roth P., Eremin A., Gurentsov E., Shumova V., Ziborov V. Shock wave induced carbon particle formation from CCl₄ and C₃O₂ observed by laser extinction and by laser-induced incandescence (LII) // *Comb. and Flame*. V. 132. 2003. P. 77.
 21. Eremin A .V., Gurentsov E. V., Hofmann M., Kock B., Schulz Ch. TR LII for sizing of carbon particle forming at room temperature // *Appl. Phys. B*. V. 83. 2006. P. 449.
 22. Eremin A.V., Gurentsov E.V., Kock B., Schulz Ch. Influence of the bath gas on the condensation of supersaturated iron atom vapour at room temperature // *J. Phys. D: Applied Physics*. V. 41. №5. 2008. P. 055203.
 23. Snelling D., Liu F., Smallwood G., Gülder Ö. Determination of the soot absorption function and thermal accommodation coefficient using low fluence LII in a laminar coflow ethylene diffusion flame *Comb. and Flame*. V. 136. 2004. P. 180.
 24. Kock B., Kayan C., Knipping J., Ortner H.R., Roth P. Comparison of LII and TEM sizing during synthesis of iron particle chains // *Proc. of the Combustion Institute*. V. 30. 2004. P. 1689.
 25. Liu F., Daun K. J., Snelling D.R., Smallwood G.J. Heat conduction from a spherical nanoparticle: status of modeling heat conduction in laser-induced incandescence // *Appl. Phys. B*. V. 83. 2006. P. 355.
 26. Michelsen H.A., Liu F., Kock B., et al. Modelling laser-induced incandescence of soot: a summary and comparison of LII models // *Appl. Phys. B*. V. 87. 2007. P. 503.
 27. Smallwood G.J., Snelling D.R., Liu F., Gülder Ö.L. Clouds Over Soot Evaporation: Errors in Modeling Laser-Induced Incandescence of Soot // *Transactions of the ASME*. V. 123. 2001. P. 814.
 28. Roth P., Filippov A.V. In-situ characterization of ultrafine particles by laser-induced incandescence: sizing and particle structure determination // *J. Aerosol. Sci.* V. 27. №1. 1996. P. 95.
 29. Filippov A.V., Markus M.W., Roth P. In-situ characterization of ultrafine particles by laser-induced incandescence: sizing and particle structure determination // *J. Aerosol. Sci.* V. 30. №1. 1999. P. 71.
 30. Гуренцов Е.В., Еремин А.В. Измерение размеров углеродных и железных наночастиц методом лазерно-индуцированной

- инкандесценции // ТВТ. Т. 47. №5. 2011. С. 687..
31. D'Alessio A., D'Anna A., Minutolo P., Sgro L.A., Violi A. On the relevance of surface growth in soot formation in premixed flames // Proc. of the Combustion Institute. V. 28. 2000. P. 2547.
32. De Iuliis S., Migliorini F., Cignoli F., Zizak G. Peak soot temperature in laser-induced incandescence measurements // Appl. Phys. B. V. 83. 2006. P. 397.
33. Jiang Q., Chen Z.P. Thermodynamic phase stabilities of nanocarbon // Carbon. V. 44. №1. 2006. P. 79.

Статья поступила в редакцию 12 сентября 2012 г.