

На правах рукописи

**Краева Наталья Петровна**

**КОРРЕЛЯЦИОННАЯ ОБРАБОТКА СИГНАЛОВ  
ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЙЯНИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ  
НА ОСНОВЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО УСРЕДНЕНИЯ**

01.04.21 - Лазерная физика

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук



Владивосток – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор  
Витрик Олег Борисович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор  
Букин Олег Алексеевич  
(Морской государственный университет имени Г.И. Невельского)  
доктор физико-математических наук, профессор  
Шандаров Станислав Михайлович  
(Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники)

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ».

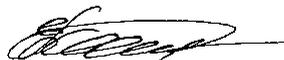
Защита диссертации состоится « 8 » ноября 2013 г. в 12 час. на заседании диссертационного совета Д005.007.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук по адресу: 690041, г. Владивосток, улица Радио, дом 5, ауд. 510.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИАПУ ДВО РАН.  
Автореферат разослан « 4 » октября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат технических наук,

доцент



Гамаюнов Е.Л.

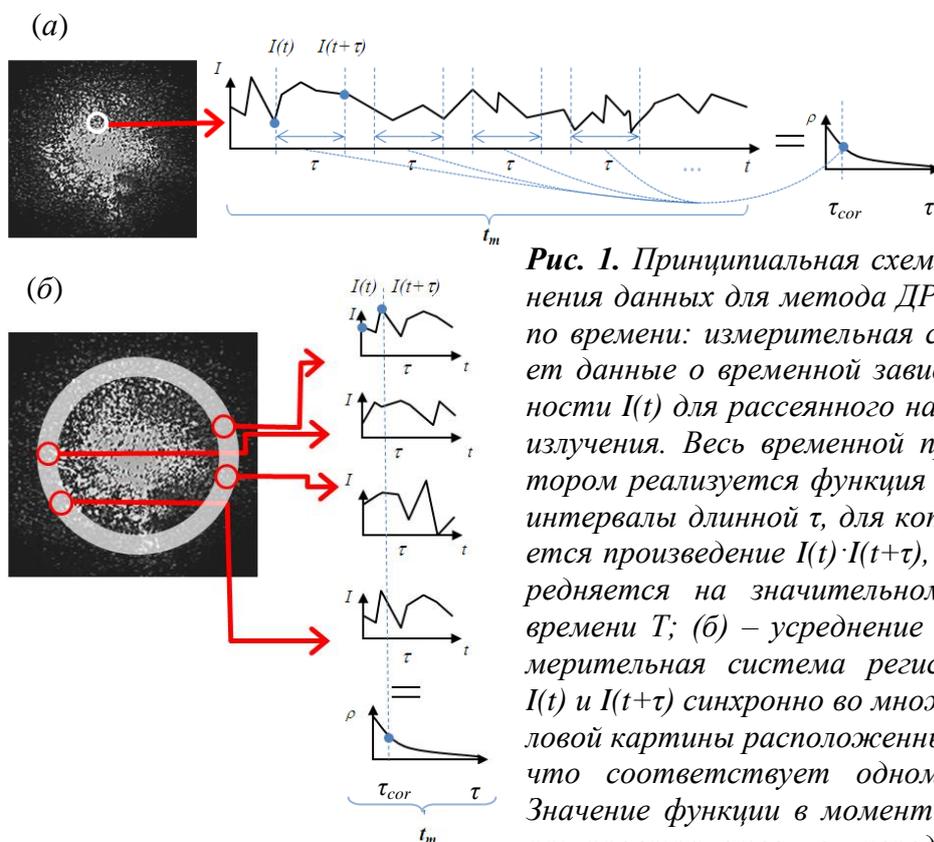
## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность проблемы

Нанодисперсные гетерогенные жидкие среды с размером частиц от нескольких единиц до сотен нанометров по сравнению с аналогичными крупнодисперсными системами обладают специфическими, а в ряде случаев уникальными физико-химическими свойствами. Такие сферы высокотехнологичного производства, как индустрия высокоэффективных лекарственных препаратов, нефтепродуктов, химических реактивов и др., все чаще используют технологии, связанные с использованием жидких нанодисперсных систем. Вместе с тем, конструкционные и функциональные свойства новых высокоэффективных лекарственных препаратов, катализаторов, добавок в топливо, сорбционных и смазочных материалов и др. веществ, достигаемые за счет присутствия в них наноразмерных объектов, могут существенно зависеть от концентрации, морфологии, размерных параметров используемых нанодисперсных частиц.

На сегодняшний день одним из наиболее доступных (в связи с низкой стоимостью источников излучения) и эффективных методов измерения *in-situ* размеров наночастиц, диаметром от 1 до 1000 нм, растворенных в различных жидкостях, является метод динамического рассеяния света (ДРС). В этом методе измеряется временная автокорреляционная функция (АКФ) для лазерного излучения, рассеянного взвесью наночастиц, находящихся в состоянии броуновского движения. При этом время корреляции получаемое при обработке АКФ оказывается связанным функциональной зависимостью с размером частиц. Метод является бесконтактным, требует минимального количества раствора для анализа и позволяет обойтись без специальной подготовки образцов. Благодаря этому он нашел широкое применение в биологии, химии, материаловедении и других областях науки и техники. Особенностью существующего метода ДРС является то, что он требует определенного и достаточно продолжительного (от 5 – до 30 минут) промежутка времени, в течение которого измерительная система накапливает данные, позволяющие построить автокорреляционную функцию распределения интенсивности рассеянного излучения. Это вызывает необходимость принятия специальных мер для предотвращения агрегации наночастиц в исследуемом образце жидкости, учёта и компенсации флуктуаций термодинамических параметров окружающей среды и неконтролируемых механических воздействий, и предполагает использование достаточно сложной аппаратуры для этой цели. Кроме того, продолжительное время измерений, ограничивает область применения данного метода только случаем стационарных сред.

Преодолеть указанные ограничения классического метода ДРС, по-видимому возможно за счет синхронной регистрации спеклового сигнала для множества различных точек спеклового картины расположенных под одним и тем же углом рассеяния при использовании для этих целей распределённого в пространстве регистрирующего ПЗС - устройства. В этом случае может быть реализован принципиальный переход от временного усреднения данных к усреднению по множеству (рис. 1). Использование такого перехода, как представляется, обеспечит возможность измерения параметров частиц за время существенно меньше, чем затрачивается при стандартном подходе в методе ДРС. Действительно, в предлагаемом методе, время, требуемое для получения одной точки на корреляционной кривой (дискретность отчётов при построении АКФ) будет в основном определяться характеристиками процессов записи и считывания оптических изображений с матриц ПЗС (частотой кадровой развёртки) регистрирующей аппаратуры измерительной системы. Использование современных высокоскоростных регистрирующих ПЗС-устройств при реализации измерительной системы может обеспечивать время дискретизации отсчётов при построении АКФ  $\sim 1$  мс. В этих условиях общее время необходимое измерительной системе для построения отрезка АКФ, требуемого для нахождения диаметра



**Рис. 1.** Принципиальная схема процедуры усреднения данных для метода ДРС: (а) – усреднение по времени: измерительная система накапливает данные о временной зависимости интенсивности  $I(t)$  для рассеянного наносредой лазерного излучения. Весь временной промежуток на котором реализуется функция  $I(t)$  разбивается на интервалы длиной  $\tau$ , для которых рассчитывается произведение  $I(t) \cdot I(t+\tau)$ , которое затем усредняется на значительном промежутке по времени  $T$ ; (б) – усреднение по множеству: измерительная система регистрирует значение  $I(t)$  и  $I(t+\tau)$  синхронно во множестве точек спеклового картины расположенных в кольцевой зоне, что соответствует одному углу рассеяния. Значение функции в момент  $\tau$  рассчитывается при пространственном усреднении произведения  $I(t) \cdot I(t+\tau)$  за время, определяемое быстродействием системы обработки.

взвешенных частиц будет примерно соответствовать времени корреляции  $\tau_{cor}$  АКФ для рассеянного под выбранным углом лазерного излучения, и, в большинстве случаев, не превысит сотых долей секунды.

Это даёт основание полагать, что переход от временного усреднения данных к пространственному позволит сократить как время дискретизации отчётов при измерении АКФ для интенсивности рассеянного наносредой излучения, так и общее время измерений среднего размера взвешенных в растворе частиц, задаваемое величиной  $\tau_{cor}$ . Это открывает ряд принципиально новых возможностей и преимуществ измерительного метода ДРС на основе пространственного усреднения данных, которые в настоящее время остаются не исследованными.

В частности, предполагается что за счёт значительного сокращения времени регистрации АКФ, измерение *in-situ* размеров нанодисперсных частиц в растворе возможно будет осуществлять в условиях постепенного изменения температуры окружающей среды в режиме реального времени без термостатирования образца, (характерные времена температурных изменений обычно намного превышают длительность предполагаемого времени регистрации АКФ). Однако эта возможность до настоящего времени реализована не была.

Сокращение времени регистрации АКФ при пространственном подходе к усреднению данных в методе ДРС, открывает перспективу решения многих задач, связанных с контролем *in-situ* диаметра частиц при постепенном его изменении в жидкой гетерогенной среде в режиме реального времени. Подобные задачи встречаются в современной химической, фармацевтической, пищевой индустрии, при производстве различных групп препаратов на основе органических и не органических коллоидных сред, где технологические и рецептурные нормативы требуют строгого контроля параметров дисперсных составляющих в процессе их коагуляции, седиментации и желирования. Решение таких проблем на сегодняшний день сдерживается отсутствием измерительных систем, сочетающих высокую точность при измерении *in-situ* размеров частиц с достаточным быстродействием (для условий протекания таких процессов). Представляется, что использование процедуры пространственного усреднения данных для метода ДРС, обеспечит требуемую точность и быстродействие, что позволит решить данную проблему. Однако, данное предположение требует экспериментальной проверки.

Следует сказать, что в методе ДРС основной измеряемый параметр, время корреляции, является функцией не только диаметра, но и энергии движения частиц. Если по каким-либо причинам, энергия движения частиц отличается от средней тепловой энергии окружающей среды, то зарегистрировать это отличие

стандартным методом ДРС затруднительно, так как процессы релаксации неравновесного движения частиц к состоянию термодинамического равновесия со средой совершаются за времена намного меньше долей секунды, что значительно быстрее времени, необходимого для выполнения измерений при временном усреднении данных.

В случае пространственного подхода, обеспечивающего, как обсуждалось выше, малое время усреднения данных при построении АКФ, открывается принципиальная возможность регистрации изменений *in-situ* тепловой энергии частиц в том числе в случае неравновесных процессов, например, когда последние приобретают избыточную по сравнению с окружающей их средой кинетическую энергию. Способность таких частиц разрушать или катализировать разрушение нежелательных молекул и их конгломератов делает привлекательным их использование для тонкой обработки поверхностей, для терапии онкологических новообразований и других применений. Вместе с тем, современные исследования кинетики неравновесных наносред носят в основном теоретический характер, а результаты экспериментальных исследований таких сред часто противоречивы. Использование метода ДРС на основе пространственного усреднения данных, как предполагается, обеспечит возможность экспериментального изучения кинетики неравновесных наносред, однако до сих пор данные исследования не выполнялись.

Ещё одним фактором, влияющим на движение наноразмерных частиц в жидкой гетерогенной среде, является внешнее поле акустического давления. Действительно, воздействие данного фактора на наносреду приводит к возвратно-поступательному движению частиц, что по-видимому, должно приводить к соответствующим изменениям АКФ. Однако, регистрация достаточно быстрых периодических изменений АКФ стандартным методом ДРС невозможна, вследствие длительного временного усреднения данных. Представляется, что использование процедуры пространственного усреднения данных об изменениях интенсивности картин ДРС обеспечит возможность регистрирования периодических изменений АКФ, вызванных воздействием указанного фактора на наносреду, что как предполагается, позволит регистрировать в режиме реального времени параметры акустических сигналов распространяющихся в водной нанодисперсной среде. Это в свою очередь создаст предпосылки для создания принципиально нового оптического бесконтактного метода исследования параметров гидроакустических сигналов. Однако, возможность применения пространственного метода ДРС для исследования параметров гидроакустических сигналов, требует экспериментальной верификации.

### **Цель и задачи исследования.**

Целью настоящей работы является разработка и исследование нового метода обработки в реальном времени картин динамического рассеяния лазерного излучения жидкими гетерогенными наносредами, основанного на пространственном усреднении данных для измерения *in-situ* размеров наночастиц и параметров их движения.

Для достижения указанной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработать физико-математическую модель корреляционного метода измерения размеров наночастиц в жидких стационарных средах, основанного на процедуре пространственного усреднения данных о распределении дальнего поля рассеянного наночастицами лазерного излучения.

2. Определить условия получения контрольных образцов гетерогенных жидкофазных сред на основе сферических изотропных наночастиц с низким показателем дисперсии, необходимых для экспериментальной верификации разработанной модели корреляционного метода измерения размера частиц.

3. Разработать лазерную систему для измерения *in-situ* среднего диаметра частиц в жидких растворах в реальном времени, реализующую предложенный спекл-корреляционный измерительный метод. Исследовать измерительную систему на устойчивость к воздействию внешних факторов помехи.

4. Исследовать особенности использования корреляционного метода ДРС с пространственным усреднением данных для контроля *in-situ* диаметра дисперсных составляющих жидкой органической наносреды при постепенном его изменении в ходе процессов коагуляции, седиментации и желирования.

5. Исследовать особенности применения корреляционного метода ДРС с пространственным усреднением данных для исследования кинетики неравновесных процессов с участием наночастиц когда последние приобретают избыточную, по сравнению с окружающей их средой, кинетическую энергию.

6. Исследовать возможность использования корреляционного метода ДРС с пространственным усреднением данных для регистрирования периодических изменений АКФ, вызванных воздействием низкочастотного акустического сигнала на наносреду и создания на его основе принципиально нового оптического бесконтактного метода исследования параметров гидроакустических сигналов.

### **Научная новизна работы заключается в следующем:**

- Впервые предложен новый принцип обработки в реальном времени данных о динамическом рассеянии света, заключающийся в применении процедуры пространственного усреднения при вычислении корреляционной функции

интенсивности рассеянного жидкими гетерогенными наносредами лазерного излучения для измерений *in-situ* размеров наночастиц и параметров их движения.

- Впервые экспериментально продемонстрировано, что пространственный принцип усреднения данных при обработке картин рассеяния лазерного излучения жидкими гетерогенными наносредами позволяет на 3 – 4 порядка сократить время, необходимое для измерения диаметра частиц методом ДРС.
- Впервые продемонстрирована возможность использования оптического корреляционного метода ДРС на основе пространственного усреднения данных для измерения в реальном времени параметров движения наночастиц в случае неравновесных процессов, когда частицы приобретают избыточную, по сравнению с окружающей их средой кинетическую энергию.
- Впервые продемонстрирована возможность использования оптического корреляционного метода ДРС на основе пространственного усреднения данных для измерения в реальном времени параметров низкочастотных акустических сигналов распространяющихся в водной среде.

#### **Практическая значимость работы заключается в том, что:**

представленные в работе результаты открывают возможность создания принципиально нового типа бесконтактных оптических систем для измерения *in-situ* размеров наночастиц и параметров их движения в режиме реального времени.

#### **Выносимые на защиту положения**

1. Принцип пространственного усреднения данных о динамическом рассеянии лазерного излучения жидкими гетерогенными наносредами позволяет реализовать *in-situ* измерения размеров наночастиц за времена на 3 – 4 порядка меньшие, чем при использовании стандартного метода динамического рассеяния света.
2. Принцип пространственного усреднения данных о динамическом рассеянии лазерного излучения позволяет с временным разрешением задаваемым быстродействием ПЗС-матриц видеорегистрирующих систем отслеживать *in-situ* изменение среднеквадратичной скорости движения наночастиц в жидких гетерогенных средах в случае неравновесных процессов, когда частицы не находятся в термодинамическом равновесии со средой.
3. Пространственный принцип обработки данных о динамическом рассеивании света позволяет с временным разрешением задаваемым быстродействием ПЗС-матриц регистрировать *in-situ* изменение диаметра частиц в ходе процессов коагуляции, седиментации и желирования в содержащих их жидкостях.

4. Пространственный принцип обработки данных об изменениях интенсивности рассеянного жидкими гетерогенными наносредами лазерного излучения обеспечивает возможность бесконтактного измерения параметров низкочастотных гидроакустических сигналов.

### **Апробация результатов работы**

Апробация результатов работы проводилась на следующих международных, всероссийских и региональных конференциях:

1. XII Межрегиональная конференция молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов. Владивосток (Россия), 2009.
2. 10th Asia Pacific Conference on Optics and Microelectronics (APCOM'2009), Vladivostok, Russia, 2009.
3. 9th International Symposium on Measurement Technology and Intelligent Instruments, Saint-Petersburg, (Russia), 2009.
4. 18th International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'10) Egmond aan Zee, (Netherlands). 2010.
5. International Symposium on Laser Medical Applications, Moscow (Russia). 2010.
6. XIV International conference "Laser Optic-2010", St. Petersburg, (Russia). 2010.
7. Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics APCOM-2010, Yongin, (Korea). 2010.
8. Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics APCOM-2011, Samara/Moscow, (Russia). 2011.
9. Научная сессия НИЯУ МИФИ-2011, Москва, (Россия). 2011.
10. Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructure Materials, Vladivostok, (Russia), 2011.
11. 10th International Symposium on Measurement Technology and Intelligent Instruments ISMTII-2011, Daejeon, (Korea) 2011.
12. Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics APCOM-2012, Dalian, (China). 2012.
13. XIX Национальная конференция по использованию синхротронного излучения "СИ-2012". Новосибирск, (Россия). 2012.
14. Научная сессия НИЯУ МИФИ-2012, Москва, (Россия). 2012.
15. Научная сессия НИЯУ МИФИ-2013, Москва, (Россия). 2013.
16. Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics APCOM-2013, Harbin, (China). 2013.

### **Достоверность полученных результатов обусловлена:**

использованием современного высокотехнологичного оборудования и методическим контролем регистрации и обработки данных. Применяемые в работе датчики и приборы стандартизированы и прошли международную сертификацию, а их внутренняя погрешность не выходит за рамки технической документации, сохраняя точность полученных результатов. Статистика экспериментальных данных подтверждает воспроизводимость результатов, а полученные измерения согласуются с результатами других авторов и не противоречат им.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 24 печатных работы, из них 5 статей в журналах из перечня ВАК РФ.

### **Личный вклад автора**

Все результаты диссертационной работы получены автором лично, либо при его непосредственном участии, обсуждение и написание статей и тезисов докладов выполнено в соавторстве при его непосредственном участии.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации 122 страниц, включая список литературы, 42 рисунка и 2 таблицы. Список цитированной литературы содержит 176 наименований, включая публикации автора по теме диссертации.

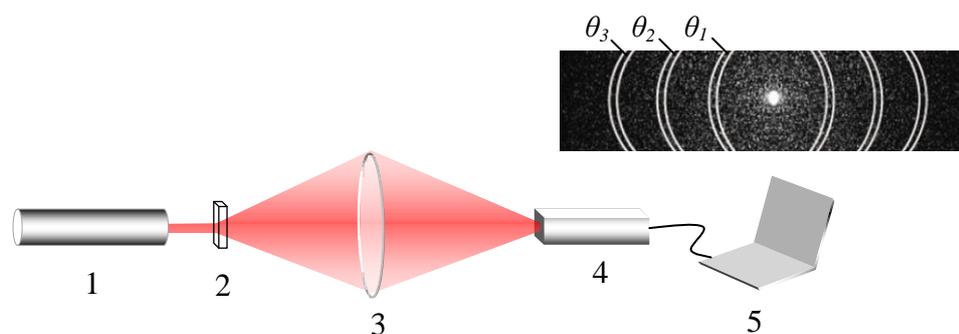
## **I. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность работы, дана общая характеристика научной проблемы, выполнен обзор литературных источников, сформулирована цель и поставлены задачи, показана научная новизна и практическая ценность результатов работы.

В первой главе настоящей работы разработана и исследована физическая модель корреляционного экспресс-метода измерения *in-situ* размеров наночастиц в жидких стационарных средах, основанного на процедуре пространственного усреднения данных о распределении дальнего поля рассеянного наночастицами лазерного излучения. В разделе 1 теоретически показано, что пространственное усреднение данных об интенсивности спекловых полей дает следующее выражение для автокорреляционной функции динамического рассеяния света:

$$B(t) = I_{sum}^2 \left( 1 + \exp\left(\frac{t}{\tau_{cor}}\right) \right); \quad \text{где} \quad \frac{1}{\tau_{cor}} = \frac{k^2 n^2 \theta^2 k_b T}{3\pi\eta r_p} \quad (1)$$

где  $\tau_{cor}$  - характерное время корреляции АКФ;  $k$  – волновое число;  $n$  – оптический показатель преломления среды;  $\theta$  – угол рассеяния в воздухе;  $\eta$  - динамическая вязкость среды;  $k_b$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура среды;  $r_p$  – радиус частиц. Это выражение, для небольших углов рассеяния, совпадает с выражением для АКФ при временном усреднении данных в методе ДРС, что позволяет использовать в обоих случаях одну и ту же методику обработки результатов измерения функции  $B(t)$  и определения размеров наночастиц. В разделе 2 реализована методика и определены условия получения контрольных образцов гетерогенных жидкофазных сред на основе сферических изотропных наночастиц с низким показателем дисперсии необходимых для экспериментальной верификации модели пространственно-корреляционного метода измерения размера частиц. В разделе 3 практически реализована и экспериментально исследована лазерная бесконтактная система (рис. 2) для определения *in-situ* среднего диаметра ультрадисперсных частиц в жидких растворах, реализующая предложенный корреляционный измерительный метод. В указанной системе излучение He-Ne лазера (1) рассеивается взвесью наноразмерных частиц (2) и фокусируется с помощью линзы (3) в плоскости ПЗС-матрицы видеокамеры (4), полученное изображение обрабатывается компьютером (5). В процессе обработки изображения, разбиваются на систему колец с шириной равной среднему размеру спеклов, соответствующих различному углу рассеяния (врезка на рис. 2). Для указанных кольцевых областей вычисляются экспериментальные значения АКФ, расчет выполняются синхронно для нескольких различных колец, что позволяет установить зависимость  $B(t)$  для нескольких углов рассеяния одновременно (рис. 3). Для каждой из полученных АКФ вычисляется  $\tau_{cor}$ , исходя из которого в соответствии с (1) рассчитывается значение радиуса частиц. Затем полученные данные о значениях  $r_p$  усредняются. Экспериментально продемонстрировано, что предложенная в работе реализация корреляционного метода обеспечивает проведение измерений без предварительного термостатирования контрольного образца раствора частиц. Показано что метод обеспечивает 15% точность при измерении размеров частиц в диапазоне значений от 10 до 750 нм, взвешенных в водном дистилляте при комнатной температуре, время измерения при этом составляет ~16 мс, что на 3 – 4 порядка меньше времени, необходимого при стандартном временном подходе в методе ДРС.

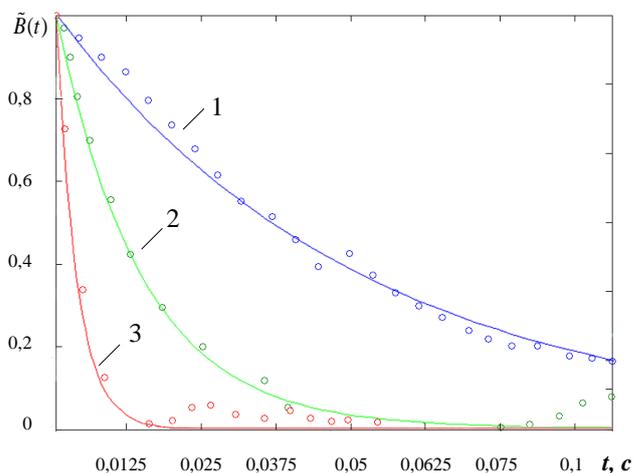


**Рис. 2.** Схема экспериментальной установки. 1 - He-Ne лазер, 2 - взвесь малоразмерных частиц, 3 – линза, 4 – ПЗС матрица, 5 – компьютер.

В разделе 4 предложены методы регистрации и частичной компенсации влияния неконтролируемых внешних факторов на результаты измерений размеров частиц. Предложен метод компенсации воздействия на результаты измерений неконтролируемых поступательных смещений кюветы с раствором частиц, за счёт компьютерной эмуляции смещения картины спеклового поля рассеяния от исследуемого образца. Показано что метод позволяет скомпенсировать эффект ускоренной декорреляции картин динамического рассеяния света в результате смещений кюветы, и как следствие, возникновение систематической погрешности при построении АКФ.

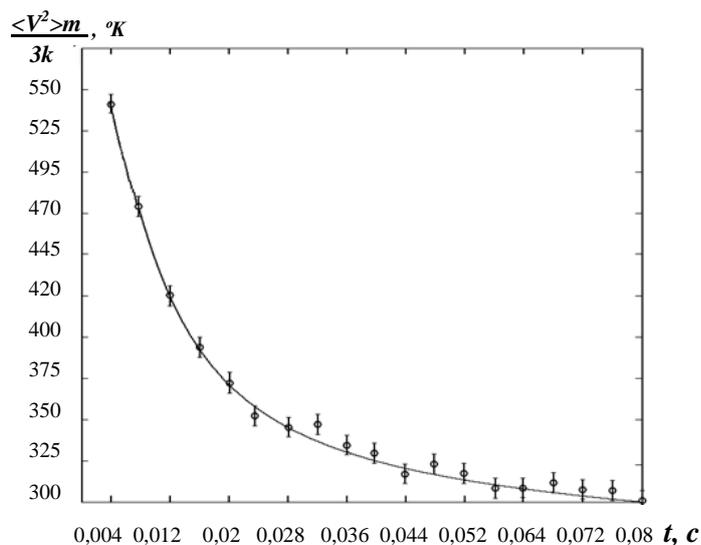
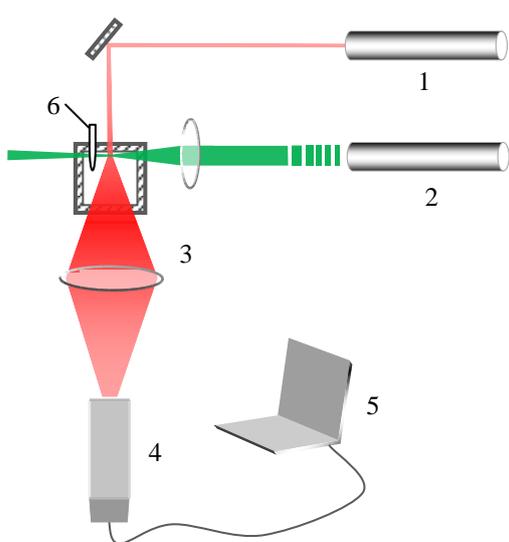
Показано что в случае воздействия на исследуемый образец жидкости шумового виброакустического сигнала, измерительная система регистрирует осцилляции АКФ на сообщаемой частоте. В случае воздействия на образец широкополосных акустических полей - регистрируется характерный кратковременный всплеск корреляционной функции. Регистрация указанных изменений АКФ позволяет отделить результаты измерений при воздействии такого типа помех от достоверных.

Во второй главе настоящей работы проведена апробация оптического корреляционного метода ДРС на основе пространственного усреднения данных для измерений *in-situ* размеров частиц и параметров их движения в условиях нестационарных процессов в несущей среде. В разделе 1 исследован характер про-



**Рис. 3.** Зависимости корреляционной функции, полученные на основе процедуры пространственного усреднения данных. Кривые 1, 2, 3 – расчётные соответственно для  $\theta=0,077$ ,  $\theta=0,154$ ,  $\theta=0,307$ . Экспериментальные данные представлены точками.

цесса релаксации избыточной кинетической энергии частиц жидкой среды к энергии теплового движения. Как показано на схеме экспериментальной установки (рис. 4), избыточная кинетическая энергия частиц инициируется облучением наносреды мощным сфокусированным пучком параметрического лазера с длиной волны  $\lambda = 530$  нм (1). Для считывания информации о движении частиц используется непрерывный He-Ne лазер (2), рассеянное излучение которого регистрируется высокоскоростной ПЗС-матрицей (4). В результате обработки картин динамического рассеяния установлено, что после воздействия на образец мощного лазерного импульса наблюдается значительное снижение времени корреляции для АКФ. Поскольку повышения средней температуры взвеси при ее облучении зарегистрировано не было, уменьшение параметра  $\tau_{cor}$  было интерпретировано как результат возрастания кинетической энергии частиц по сравнению с молекулами остальной среды. На рис.5 представлены результаты пересчёта полученных для  $\tau_{cor}$  данных в нормированную величину среднеквадратичной скорости частиц.



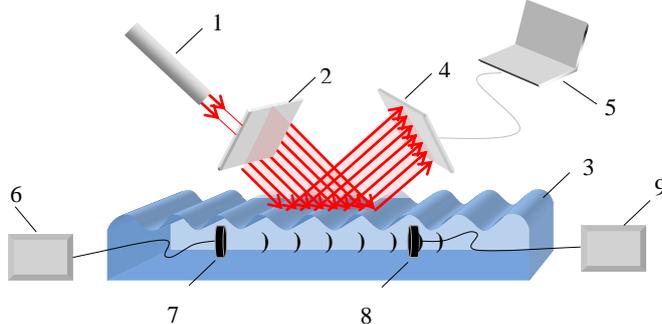
**Рис. 4.** Схема экспериментальной установки. 1 - He-Ne лазер, 2 - параметрический импульсный лазер, 3 - линза, 4 - ПЗС матрица, 5 - ПК, 6 - термометр.

**Рис. 5.** Зависимость нормированной среднеквадратичной скорости неравновесных наночастиц от времени.

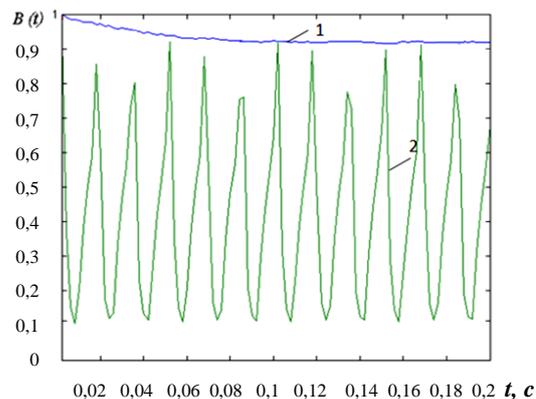
Видно, что величина избыточной скорости исследуемых частиц уменьшается с течением времени по закону близкому к  $t^{-1}$ . Время релаксации составляет  $\sim 20$  мс, что значительно больше времени торможения частиц, определяемым классически законом Стокса. Экспериментально установлено, что характерное время релаксации избыточной скорости частиц, близко к характерному времени затухания акустических колебаний в растворе, возникающих из-за воздействия

лазерного импульса на наносреду, вследствие чего, в работе сделан вывод о том, что акустическое воздействие является одним из главных факторов определяющих долгое время релаксации неравновесных частиц к равновесному состоянию. В разделе 2 продемонстрирована возможность применения оптического метода ДРС на основе пространственного усреднения данных для измерений *in-situ* размеров частиц жидкого пектиносодержащего сырья непосредственно в ходе процесса желирования (естественной межмолекулярной ассоциации). Получены численные данные, показывающие, что в пектиносодержащем сырье через 20 минут после начала процесса желирования, размер частиц для 25% раствора составляет ~ 20 нм, для 17% раствора – 13 нм, для 3% раствора – 8 нм. В разделе 3 показана возможность применения оптического корреляционного метода ДРС на основе пространственного усреднения данных для экспресс измерений *in-situ* среднего диаметра частиц в составе образцов органического нефтесодержащего сырья и стабилизированного раствора углеводорода. Диаметр частиц составил ~ 240 нм и ~ 1 мкм соответственно. В разделе 4 продемонстрирована возможность использования метода ДРС на основе пространственного усреднения данных для экспериментального исследования в режиме реального времени процесса осаждения наночастиц в водной среде. В качестве объекта исследования выбран раствор полидисперсных частиц органического силиката SiO<sub>2</sub> в водном дистилляте. Установлено, что размер частиц в данном растворе после 12-часового отстаивания монотонно изменяется от ~50 нм в верхних слоях жидкой матрицы, до ~350 нм в нижних слоях. После 48-часового отстаивания раствор частиц становится монодисперсным, со средним размером частиц ~ 50 нм.

В третьей главе проведена апробация корреляционного метода ДРС с пространственным усреднением данных для определения параметров низкочастотных гидроакустических сигналов. В разделе 1 разработана и практически реализована экспериментальная схема исследования (рис.6). В разделе 2 показано, что при распространении в водной среде акустической волны, регистрируемая измерительной системой спекловая картина рассеяния испытывает дополнительные изменения, следствием чего является модуляция корреляционной функции  $B(t)$  с частотой, равной частоте источника акустических колебаний (рис.7 кривая 2). В разделе 3 исследованы особенности формирования корреляционного сигнала рассеяния водной средой при воздействии на неё внешнего акустического сигнала.



**Рис. 6.** Схема экспериментальной установки в режиме отражения лазерного луча водной поверхностью. 1 - He-Ne лазер, 2 - матовая пластина, 3 – кювета с водой, 4 – ПЗС-матрица видеокамеры, 5 - компьютер, 6 – звуковой генератор, 7 – источник звуковых колебаний, 8 – гидрофон, 9 – электронный осциллограф.



**Рис. 7.** Экспериментальные зависимости корреляционной функции; 1 – в отсутствие акустического давления; 2 – модуляции  $V(t)$  при возбуждении в водной среде акустического сигнала частотой 60 Гц.

Установлено, что регистрируемый измерительной системой корреляционный сигнал (рис. 7.) в основном формируется рассеянием лазерного излучения поверхностным рельефом жидкости, вместе с тем, модуляции оптического показателя преломления среды, наведённые акустическим полем, также оказывают существенное влияние на формирование корреляционного сигнала. Экспериментально установлено, что наличие низкочастотного акустического поля может быть зарегистрировано предлагаемым методом в предельно малых кюветах объёмом  $\sim 4 \text{ см}^3$ . Установлено, что минимальный акустический сигнал, выделяемый на фоне шумов оптической измерительной системы, регистрируется при уровне акустического давления  $\sim 40 \text{ Па}$ . Это давление в  $\sim 70$  выше, чем минимальное давление, регистрируемое контрольным гидрофоном низкочастотного диапазона, однако такая пороговая чувствительность измерительной системы является высокой по сравнению с чувствительностью других бесконтактных методов измерения низкочастотного акустического давления.

В заключении подводятся итоги проделанной работы, приводятся важнейшие результаты, полученные в ходе диссертационного исследования.

## II. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

В диссертационной работе получены следующие результаты:

1. Предложен новый принцип обработки данных для метода динамического рассеяния света (ДРС), заключающийся в применении процедуры пространственного усреднения при вычислении корреляционной функции для интенсивности рассеянного жидкими гетерогенными наносредами лазерного излучения.

Разработана физическая модель метода ДРС, основанного на пространственном подходе к обработке данных. Теоретически обосновано и экспериментально показано, что для малых углов рассеяния пространственный подход к усреднению данных об интенсивности спекловых полей дают такое же выражение для корреляционной функции как и временной, используемый в стандартном методе ДРС, что позволяет использовать в обоих случаях одну и ту же методику определения размеров наночастиц. Однако время измерений среднего радиуса частиц при пространственном подходе на три-четыре порядка меньше времени, требуемого при стандартном временном подходе.

2. Разработана и экспериментально исследована лазерная бесконтактная система для экспресс измерения *in-situ* среднего диаметра ультрадисперсных частиц в жидких растворах, реализующая предложенный корреляционный измерительный метод. Экспериментально продемонстрировано, что данная система обеспечивает такую же точность (15%) при измерении размеров частиц, как и стандартный метод ДРС и не требует термостатирования образца, при этом время выполнения цикла измерений диаметра частиц взвешенных в дистилляте при комнатной температуре разработанным методом составляет  $\sim 16$  мс.

3. Показано, что минимальный размер частиц, измеряемый пространственным методом ДРС, определяется частотой кадровой развёрстки регистрирующих сигнал рассеяния ПЗС-матриц и для частиц растворённых в водном дистилляте при  $T=293$  ° К при частоте 1000 кадров/сек. составляет 10 нм.

4. Предложены методы обнаружения сигналов о воздействии факторов помехи (виброакустических полей, механических смещений и ударов) на исследуемую взвесь, позволяющие отделить результаты измерений при воздействии помехи от достоверных.

5. Продемонстрирована возможность использования оптического корреляционного метода ДРС на основе пространственного усреднения данных для измерения параметров движения наночастиц с временным разрешением  $\sim 2$  мс, определяемым быстродействием ПЗС-матрицы видеорегирующей системы, в случае неравновесных процессов, когда частицы приобретают избыточную, по сравнению с окружающей их средой, кинетическую энергию. Установлено, что избыточная среднеквадратичная скорость наночастиц приобретённая после облучения их жидкой взвеси мощными лазерными импульсами релаксирует к среднеквадратичной скорости термодинамического равновесия по закону близкому к  $t^{-1}$ . Время релаксации составляет  $\sim 20$  мс, что значительно больше, времени торможения частиц, определяемым законом Стокса. Показано что, акусти-

ческое воздействие является одним из главных факторов, определяющих долгое время релаксации неравновесных частиц к равновесному состоянию.

6. Продемонстрирована возможность использования лазерного корреляционного метода ДРС на основе пространственного усреднения данных для экспериментального исследования в режиме реального времени процесса осаждения наночастиц в водной среде. Установлено, что размер частиц в растворе после 12-часового отстаивания монотонно изменяется от ~50 нм в верхних слоях жидкой матрицы, до ~350 нм в нижних слоях. После 48-часового отстаивания раствор частиц становится монодисперсным, со средним размером частиц ~ 50 нм.

7. Показана возможность применения оптического корреляционного метода ДРС на основе пространственного усреднения данных для экспресс измерений *in-situ* среднего диаметра частиц в составе образцов органического нефтесодержащего сырья и стабилизированного раствора углеводорода. Диаметр частиц составил ~ 240 нм и ~ 1 мкм соответственно.

8. Продемонстрирована возможность применения оптического корреляционного метода ДРС на основе пространственного усреднения данных для измерений *in-situ* размеров частиц жидкого пектиносодержащего сырья непосредственно в ходе процесса желирования. Получены численные данные, показывающие, что в пектиносодержащем сырье через 20 минут после начала процесса желирования, размер частиц для 25% раствора составляет ~ 20 нм, для 17% раствора – 13 нм, для 3% раствора – 8 нм.

9. Проведена апробация разработанного пространственного метода ДРС для измерения параметров низкочастотных гидроакустических сигналов в реальном времени в диапазоне частот 10 – 90 Гц. Установлено, что регистрируемый в этом случае корреляционный сигнал в основном формируется рассеянием лазерного излучения поверхностным рельефом жидкости и индуцированным акустическим полем изменением оптического показателя преломления среды. Показано, что пороговая чувствительность разработанного метода к уровню акустического давления составляет ~ 40 Па. Экспериментально установлено, что наличие низкочастотного акустического поля может быть зарегистрировано предлагаемым методом в предельно малых кюветах объемом ~ 4 см<sup>3</sup>.

**Материалы диссертационной работы полностью отражены в следующих публикациях:**

**В журналах из перечня ВАК:**

1. Ю.Н. Кульчин, О.Б. Витрик, Н.П. Краева. Корреляционный метод обработки картин динамического рассеяния света малоразмерными частицами осно-

ванный на процедуре пространственного усреднения данных//Автометрия. 2010. Т. 46, № 3.- с. 96-99.

2. Kulchin, Y.N., Vitrik, O.B., Lantsov, A.D., Kraeva, N.P. Coherent optical method for studies of nanoscale objects in liquid media based upon spatial averaging of data// 2010. Key Engineering Materials, 437, pp. 25-29.

3. Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Дзюба В.П., Краева Н.П. Релаксация скорости неравновесных наночастиц в жидкости //ПЖТФ, 2011, т. 37, в. 12, с. 57-67.

4. Ю. Н. Кульчин., О. Б. Витрик, Н. П. Краева. Дистанционный метод мониторинга параметров гидроакустических колебаний// Метрология. - 2012. - № 4. - С. 20-27.

5. Y.N. Kulchin, O.B. Vitrik, N.P. Kraeva. Remote optical method for monitoring the parameters of hydroacoustic vibrations //Physics Procedia V.23 P. 119-122. 2012.

#### **В других журналах и сборниках трудов конференций:**

1. Ю.Н. Кульчин, О.Б. Витрик, А.Д. Ланцов, Н.П. Краева. Особенности измерения характеристик наноразмерных объектов в жидких средах при помощи спекл-корреляционного метода //XII Межрегиональная конференция молодых ученых по физике полупроводниковых, диэлектрических и магнитных материалов: сборник трудов. – Владивосток: ИАПУ ДВО РАН, 2009. – с.347-349.

2. Yu. Kulchin, O. Vitrik, N. Kraeva and A. Lantsov. Speckle correlation analysis of characteristics of nanoscale objects in liquid media //Pacific Science Review, vol.11, no.1, 2009. pp. 35-37.

3. Yu. Kulchin, O. Vitrik, A. Lantsov, N. Kraeva. Complex studies of nanoscale objects and physical processes in liquid media by using coherent optical method //Proceedings of The 10th Asia Pacific Conference on Optics and Microelectronics, Vladivostok, Russia, 2009, electronic paper.

4. Yu. Kulchin, O. Vitrik, A. Lantsov, N. Kraeva. Features of coherent optical method for studies of nanoscale objects in liquid media //Proceedings of The 9th International Symposium on Measurement Technology and Intelligent Instruments, Saint-Petersburg, Russia, 2009, vol. 1, p. 118-122.

5. Ю.Н.Кульчин, О.Б. Витрик, А.Д. Ланцов, Н.П. Краева. Оптический спекл-корреляционный метод обработки картин динамического рассеяния света малоразмерными частицами, основанный на процедуре пространственного усреднения данных //Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН, т.3, с. 221-229, 2010.

6. Yu. Kulchin, O. Vitrik, N. Kraeva. Relaxation of velocity of nonequilibrium nonparticles in a liquid //Proc. International symposium on laser medical applications. p. 113. Moscow. 2010.

7. Yu. Kulchin, O. Vitrik, N. Kraeva. Velocity relaxation of nonequilibrium nanoparticles in a liquid //Proc. XIV International conference "Laser Optic-2010", St. Petersburg. 2010.
8. Yu. Kulchin, O. Vitrik, N. Kraeva. Relaxation of velocity of nonequilibrium nanoparticles in a liquid.// Pacific Science Review, vol.12, no.1, 2010. pp.104-106.
9. Ю.Н. Кульчин, О.Б. Витрик, А.Д. Ланцов, Н.П. Краева. Пространственное усреднение данных при обработке картин динамического рассеяния света мало-размерными частицами //ВЕСТНИК РФФИ, 2011, №1 (69), с. 44-48.
10. Yu. Kulchin, O. Vitrik, N. Kraeva. Remote optical method for monitoring the parameters of hydroacoustic vibrations// Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics APCOM-2011, 4-8 July 2011, Moscow, Samara, Russia. 2011, P.38\_ОНО9.
11. Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Краева Н.П. Исследование релаксации скорости неравновесных наночастиц в жидкости// Научная сессия МИФИ-2011, - М.: НИЯУ МИФИ, 2011. – С. 49-50.
12. Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Дзюба В.П., Краева Н.П. Исследование процесса релаксации скорости неравновесных наночастиц в жидкости оптическим корреляционным методом// Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН. Владивосток, Дальнаука, 2011, т.4, с. 8-15.
13. Yu. Kulchin, O. Vitrik, N. Kraeva. Noncontact Laser Method for Monitoring the Parameters of Hydroacoustic Vibrations// Pacific Science Review, 2011. V.13. N.3. P.267-269.
14. Yu. Kulchin, O. Vitrik, N. Kraeva. Distance Optical Method for Monitoring the Parameters of Hydroacoustic Vibrations//10th International Symposium on Measurement Technology and Intelligent Instruments ISMTII-2011, 29 June - 2 July Daejeon, Korea, 2011, P.F5-1.
15. Y.N. Kulchin, O.B. Vitrik, N.P. Kraeva. Remote optical method for monitoring the parameters of hydroacoustic vibrations//Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials, 21-28 August, 2011, Vladivostok, Russia.
16. Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Краева Н.П. Бесконтактный лазерный метод мониторинга параметров гидроакустических колебаний// Научная сессия МИФИ-2012, -М.: НИЯУ МИФИ, 2012. – С. 138-139.
17. Yuri N. Kulchin, Oleg B. Vitrik, Nataliya P. Kraeva. Investigation of Deposition Process in Dynamics Using Non-contact Method with Spatial Averaging of Data//Proceeding of the Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics APCOM-2012, pp. 182-184, 21-24 August, Dalian, China.

18. Кульчин Ю.Н., Витрик О.Б., Краева Н.П. Исследование динамики процесса осаждения наночастиц в жидкой гетерогенной матрице оптическим бесконтактным методом на основе процедуры пространственного усреднения данных. //Научная сессия МИФИ-2013,-М.: НИЯУ МИФИ, 2013. – С. 191-193.
19. Yuri N. Kulchin, Oleg B. Vitrik, Nataliya P. Kraeva. Analysis Deposition Process in Dynamics Using Non-contact Method with Spatial Averaging of Data// Pacific Science Review, 2013. V.15. N.1. P.117-120.

Краева Наталья Петровна

Корреляционная обработка сигналов динамического рассеяния лазерного излучения на основе пространственного усреднения

Автореферат

Подписано к печати 26.09.2013 г.      Усл.п.л. 1.0      Уч.-изд.л. 0.8  
Формат 60×84/16.      Тираж 100 экз.      Заказ № 9.

---

Издано ИАПУ ДВО РАН. 690041, г. Владивосток, ул. Радио,5  
Отпечатано участком оперативной печати ИАПУ ДВО РАН.  
690041, г. Владивосток, ул. Радио,5