

УДК 517.968

## **О ПОВЫШЕНИИ ДОСТОВЕРНОСТИ РЕШЕНИЯ ИНТЕГРАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ ПРИ БЕЗОТБОРНОЙ ДИАГНОСТИКЕ НАНОЧАСТИЦ**

Мышкин В. Ф., – д.ф.-м.н., профессор

Власов В. А., – д.ф.-м.н., профессор

Хан В. А., – д.т.н.

Тихомиров И. А., – д.ф.-м.н., профессор

Бурдовицын А. Н., – аспирант

*Томский политехнический университет*

Представлены результаты экспериментальных исследований наночастиц методом лазерной диагностики. Впервые предложен новый алгоритм обработки спектров пропускания частиц. Показано, что можно получать гистограммы распределения по размерам с высокой достоверностью при высокой экспериментальной погрешности.

Ключевые слова: ПОВЫШЕНИЕ ДОСТОВЕРНОСТЬ РЕШЕНИЕ ИНТЕГРАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ДИАГНОСТИКА НАНОЧАСТИЦА

Гранулометрический состав аэрозолей оказывает существенное влияние на перенос оптического излучения в атмосфере, определяет физико-химические процессы в гетерогенных (газодисперсных) системах.

Используется множество методов диагностики дисперсных частиц путем отбора проб. Например, седиментация уловленных частиц, осаждение на фильтрах и анализ под микроскопом. При этом недостаточно разработаны методы безотборной диагностики, которые позволяли бы определять гранулометрический состав, и не искажали бы физико-химические процессы, протекающие в гетерогенных системах. Лазерная диагностика относится к одному из наиболее эффективных безотборных методов.

Основные вопросы взаимодействия оптического излучения с одиночной дисперсной частицей и соотношения для расчета интенсивности рассеянного в разных направлениях света на малых частицах впервые рассмотрены в работе [1]. Теоретической основой интегральных оптических методов диагностики дисперсности аэрозолей является решение интегрального уравнения Фредгольма первого рода. Задача сводится к числен-

ному решению с помощью вычислительных машин обратной задачи рассеяния зондирующего оптического излучения.

К обратным методам оптики аэрозолей относятся: метод спектральной прозрачности (МСП), метод малых углов (ММУ), метод обращения полной индикатрисы рассеяния (МПИ) и лидарные дистанционные методы диагностики гранулометрического состава аэрозолей.

Например, задача обработки экспериментальных индикатрис рассеяния сводится к решению интегрального уравнения Фредгольма первого рода:

$$\int_a^b s(r, q) f(r) dr = I(q), \quad (1)$$

где  $s(r, \theta)$  – ядро интегрального уравнения – эффективное сечение рассеяния дисперсных частиц;  $f(r)$  – функция распределения дисперсных частиц по размерам;  $I(\theta)$  – индикатриса рассеяния. При неточно известных значениях величин ядра интегрального уравнения и его правой части интегральные уравнения могут иметь множество решений, т.е. задача некорректна [2]. В операторном виде уравнение (1) имеет вид:

$$Ay = f \quad y \in Y, f \in F, \quad (2)$$

где  $Y, F$  – некоторые метрические пространства,  $A$  – непрерывный оператор, отражающий метрические пространства  $Y$  на  $F$ .

На практике, как правило, экспериментальные данные представлены измерениями в конечном числе точек. Тогда интегральное уравнение может быть заменено матричным. В качестве приближенного регуляризованного решения матричного уравнения берется вектор  $S$ , минимизирующий функционал Тихонова, который может быть записан в следующем виде [2]:

$$M_a = \sum_{i=1}^m \left[ \sum_{j=1}^n A_{ij} s_j - m_i \right]^2 + a \left\{ p_0 \sum_{j=1}^n \Delta_j' s_j^2 + p_1 \sum_{j=1}^{n-1} \frac{(s_j - s_{j-1})^2}{\Delta_j} \right\}, \quad (3)$$

где  $A_{ij}$  – матрица эффективных факторов рассеяния (ослабления),  $\mu_i$  – матрица экспериментальных значений,  $a$  – параметр регуляризации.

Вектор регуляризованного решения  $S_\alpha$ , минимизирующий функционал Тихонова, удовлетворяет системе линейных алгебраических уравнений:

$$(A^* \times A + aH)s = A^* m. \quad (4)$$

Здесь  $A^*$  – матрица, транспонированная к матрице  $A$ .

Сглаживающая матрица  $H$  имеет вид:

$$H = p_0 h T_0 + p_1 h^{-1} T_1, \quad (5)$$

где  $p_0$ ,  $p_1$  – масштабные множители, соответственно равные  $(r_2 - r_1)$  и  $(r_2 - r_1)^3$ ,  $r_1$ ,  $r_2$  – границы интервала радиусов дисперсных частиц.

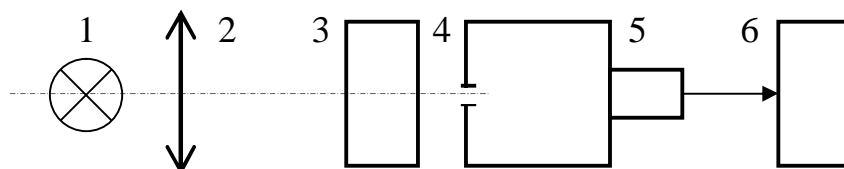
Важным и достаточно сложным вопросом при построении регуляризованного решения является выбор величины параметра регуляризации  $a$ . При малых значениях  $\alpha$  решаемое уравнение близко к исходному. С другой стороны, при очень малом  $a$ , в силу малой информативности оптических измерений и наличия ошибок, полученное решение будет сглаженным (или вовсе не иметь физического смысла). Параметр регуляризации  $a$  в уравнении (3) зависит от уровня ошибок экспериментальных данных. Наиболее простыми являются: выбор параметра регуляризации  $a$  по невязке, поиск квазиоптимального значения  $a$ .

На основе известных алгоритмов решения обратной задачи нами был сформирован программный комплекс для обработки экспериментальных спектров коэффициентов пропускания различных аэрозолей [3].

Тестирование программы обработки экспериментальных данных проводили в два этапа. На первом этапе выполнялись расчеты по схеме: дисперсность  $\rightarrow$  спектр пропускания  $\rightarrow$  дисперсность при различных уровнях вносимых в спектр пропускания случайных и систематических ошибок. Установлено, что при суммарной экспериментальной ошибке, не превышающей 10 %, расчетная погрешность, вносимая программой обработки

спектров, не превышает 25 %. На втором этапе сопоставлялись данные о дисперсности в счетном объеме, получаемые из анализа процессов седиментации различных фракций ультрадисперсного порошка (УДП) меди в циклогексане и обращением интегрального уравнения с регистрируемыми в те же моменты времени коэффициентами пропускания этой суспензии.

Для тестирования программы обработки спектров был разработан экспериментальный стенд (рисунок 1), состоящий из источника широкого спектра (лампа накаливания), объектива "Гелиос-44", прямоугольной кварцевой кюветы с анализируемой суспензией, фотоприемника (ФЭУ-28), установленных на оптической оси монохроматора. Рабочая и контрольная кюветы размерами 150×10×10 мм располагались на каретке, имеющей возможность перемещения перпендикулярно оптической оси системы. Зондирование осуществлялось лучом с диаметром 5 мм на отметке 100 мм ниже верхней свободной поверхности суспензии. Питание лампы накаливания, используемой в качестве источника света, осуществлялось стабилизированным напряжением.



**Рис. 1.** Принципиальная схема экспериментальной установки для тестирования компьютерной программы

1 - лампа накаливания, 2 – коллиматор, 3 - рабочая кювета,  
4 – монохроматор, 5 – ФЭУ, 6 - регистрирующий прибор

Измерение уровня напряжения ФЭУ проводилось с помощью цифрового вольтметра и осциллографа. При подготовке суспензии ультрадисперсный порошок меди насыпался в кювету с жидкостью. Суспензия размешивалась и разбавлялась так, чтобы оптическая плотность в кювете не превышала значения 2,0 во всем спектральном интервале измерения. Далее кювета с суспензией облучалась ультразвуком для разбивания возможных

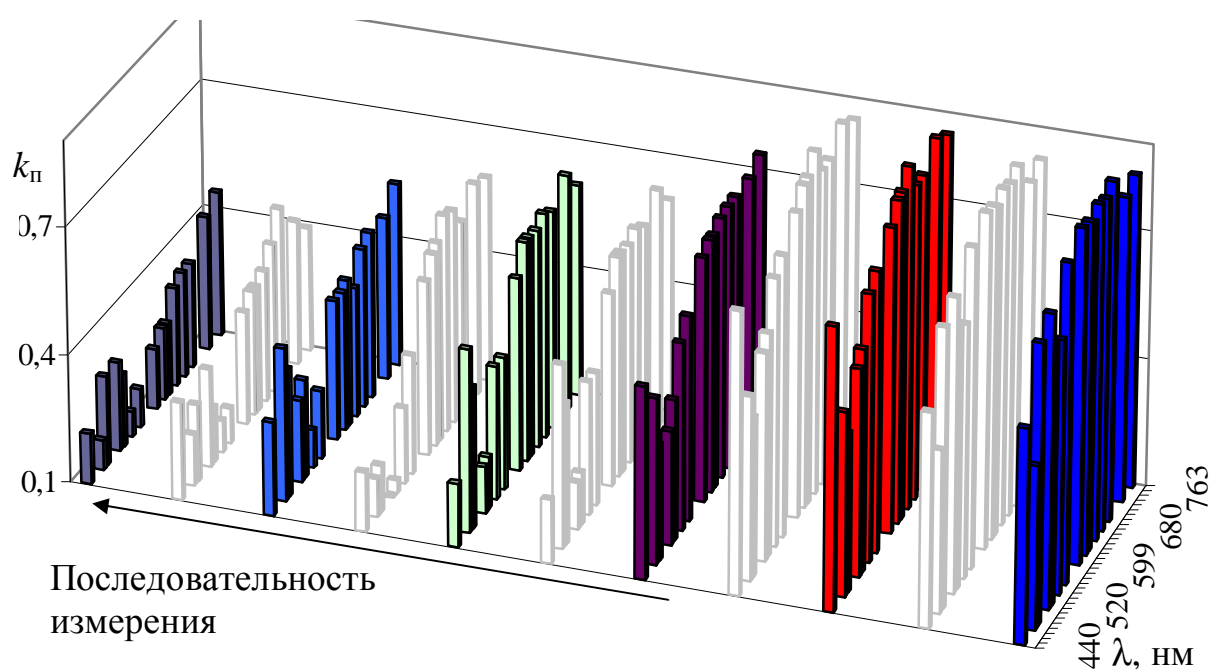
конгломератов в течение 30 мин. Кювета помещалась на стенд, предназначенный для измерения коэффициентов пропускания. Определялись значения интенсивности прошедшего суспензию излучения на дискретных длинах волн в видимой области, по которым строился нулевой спектр коэффициентов пропускания.

После обработки суспензии в центрифуге в течение 15 с кювета устанавливалась в колориметрическую установку. Измерялся первый спектр. Далее кювета с суспензией помещалась в центрифугу и процедура повторялась. Для каждого отсчета измерялись уровни напряжений ФЭУ на выбранных длинах волн с пустой кюветой и с кюветой с суспензией, по которым определялся коэффициент пропускания суспензии во всем рабочем диапазоне спектра. Весь тестовый эксперимент с суспензией продолжался непрерывно в течение 5 часов. Экспериментальные данные, снятые в выборочные моменты времени, приведены ниже. Рассчитанная по нулевому спектру поглощения (методом МСП) дисперсность порошка меди принималась за исходный гранулометрический состав при расчете по седиментационной формуле.

Влияние коагуляции частиц с размерами 0,01–0,5 мкм в циклогексане оценивалось по отношению интенсивностей рассеяния в направлении углов  $3$  и  $175^\circ$  на длине волны 0,63 мкм после размешивания ультразвуком и по истечении времени не менее времени регистрации коэффициентов пропускания. Для этого суспензия наливалась в стеклянный цилиндр высотой 140 мм, а зондирование осуществлялось на расстоянии 120 мм от свободной поверхности. Установлено, что при первом измерении отношение интенсивностей рассеянного вперед и назад излучения составило 1,60, а при втором – 1,62. Поэтому влиянием коагуляции за время измерения можно было пренебречь.

Экспериментально определены коэффициенты поглощения суспензией излучения в видимой области спектра (рисунок 2). Номера гистограмм

соответствуют порядковому номеру измерения от начала эксперимента. За время измерения наблюдается изменение спектра поглощения. Оптическая плотность в измеряемом спектральном интервале находится в диапазоне 0,1–1,9 (коэффициент пропускания 0,9–0,16). Уменьшение оптической плотности на каждой длине волны происходит не монотонно, а имеет участки возрастания и убывания. Значения коэффициентов пропускания, определяемых с погрешностью менее 2,5 %, увеличиваются с увеличением длины волны.



**Рис. 2.** Изменение спектральной зависимости коэффициентов поглощения света ультрадисперсным порошком меди при его седиментации в циклогексане

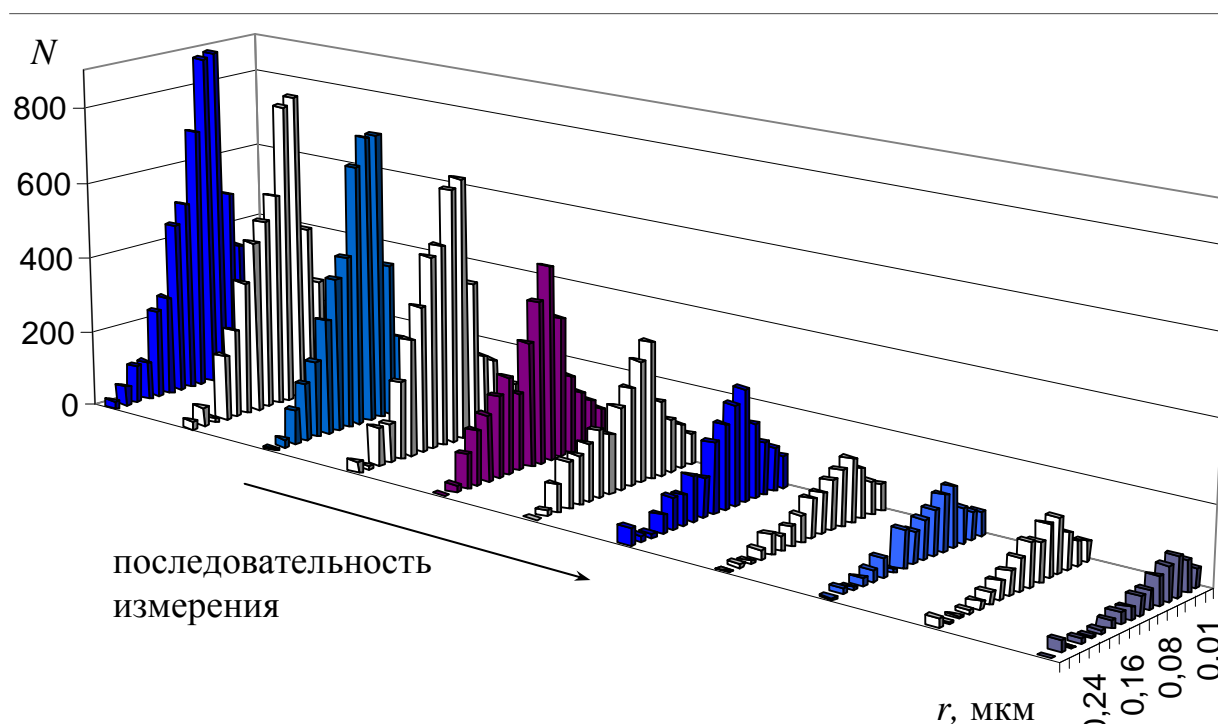
На рисунке 3 приведены функции распределения дисперсных частиц по размерам в различные моменты времени, полученные обработкой на ЭВМ экспериментальных спектров поглощения суспензии. Номера гистограмм приведены в соответствии с рисунком 2.

В начальный момент времени функция распределения дисперсных частиц по размерам имеет распределение с модовым диаметром 0,08 мкм. Скорость седиментации частиц разных размеров оценивалась соотношении-

ем [4]:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{2r^2(r - r_c)}{9m} w^2 y, \quad (6)$$

где  $\mu$ ,  $\rho_c$  – динамическая вязкость и плотность циклогексана соответственно;  $r$  – плотность меди;  $r$  – радиус дисперсных частиц;  $w$  – угловая частота вращения центрифуги;  $y$  – высота столба жидкости, на которой находится дисперсная частица заданного размера в момент измерения.

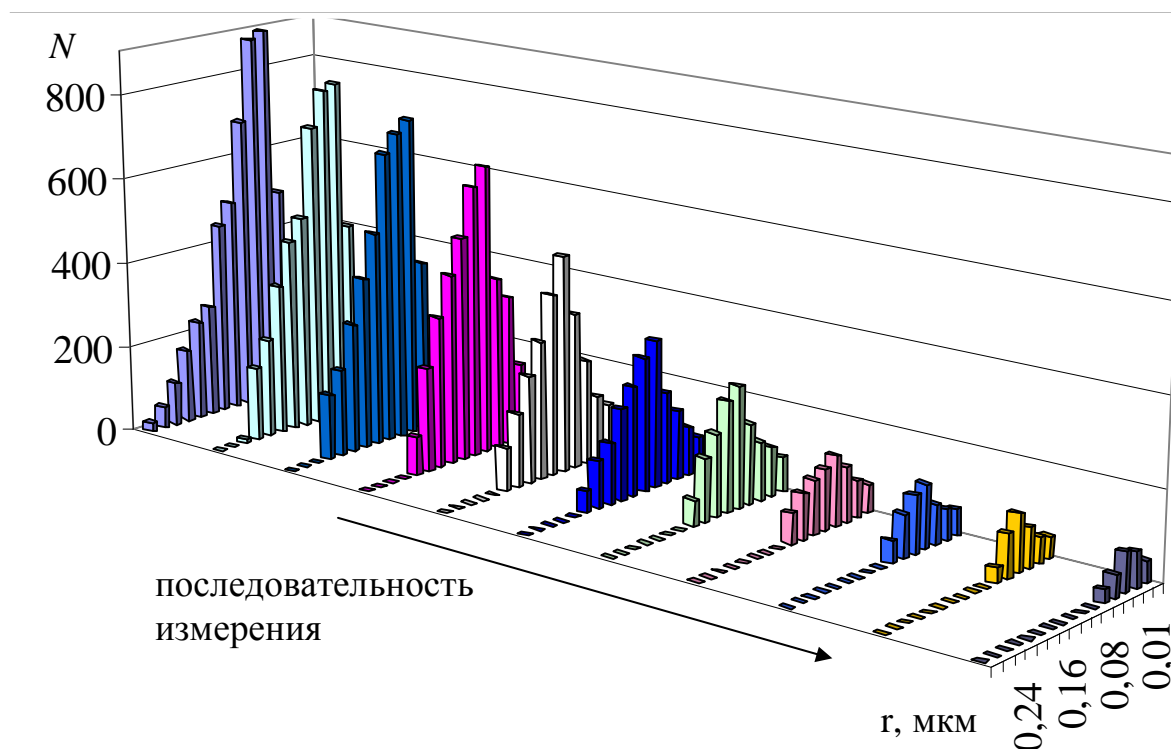


**Рис. 3.** Гранулометрический состав ультрадисперсного порошка меди в циклогексане, рассчитанный по спектрам поглощения

На рисунке 4 приведены усредненные функции распределения дисперсных частиц меди для объема зондирующего пучка, рассчитанные по седиментации дисперсных частиц при установлении кюветы с суспензией во вращающейся центрифуге.

Сопоставлялись распределения частиц по размерам, полученные из обработки спектрального хода коэффициентов поглощения и рассчитанные по седиментационной формуле. Для модельных экспериментов наблюдается достаточно хорошая сходимость гистограмм гранулометриче-

ского состава определенных из седиментации и обработки спектральной зависимости коэффициентов поглощения.



**Рис. 4.** Гранулометрический состав ультрадисперсного порошка меди в суспензии, рассчитанный по седиментационной формуле

Таким образом, приведенные тесты для компьютерной программы обработки экспериментальных данных показывают возможность получения достоверных данных о гранулометрическом составе при малой экспериментальной погрешности. Эти же исследования показывают, что при высоких экспериментальных погрешностях задача определения дисперсности наночастиц не может быть решена. Поэтому задача разработки алгоритмов обработки спектров пропускания, гарантирующих приемлемый результат при достаточно высоких экспериментальных погрешностях, является актуальной.

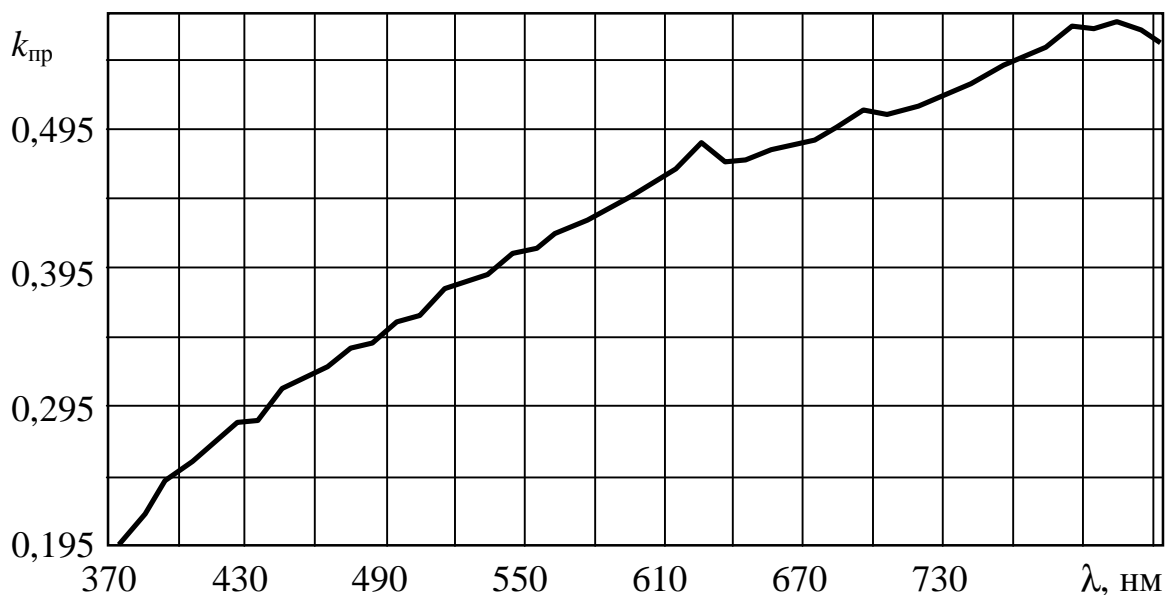
На начальном этапе разработки алгоритмов решения интегрального уравнения в распоряжении экспериментаторов имелась аппаратура для выполнения экспериментальных исследований, позволявшая получать ограниченный объем информации, в то время как современная аппаратура,



позволяет получать практически неограниченный объем экспериментальных данных. Такой объем информации является избыточным.

В связи с этим нами впервые предложен новый подход обработки экспериментальных спектров пропускания, по которому из всего набора экспериментальных данных составляется несколько выборок. Эти выборки обрабатываются независимо друг от друга. Из полученных в результате обработки нескольких выборок гистограмм достоверны те, которые имеют максимальное совпадение между собой, а невязка между спектрами пропускания для каждой выборки – наименьшее значение.

С целью поиска критерия для составления наиболее эффективной выборки были проведены измерения коэффициентов пропускания модельного аэрозоля. На рисунке 5 приведен спектр пропускания взвеси ультрадисперсного порошка оксида алюминия в воде. Коэффициент пропускания растет с длиной волны. При этом спектр имеет участки с локальными экстремумами.



**Рис. 5.** Спектр пропускания взвеси порошка оксида алюминия в воде

Для определения дисперсности УДП из всего набора (рисунок 5) было составлено 15 выборок по коэффициентам пропускания на десяти длинах волн. Эти длины волн выбирались в областях некоторых локальных экс-

тремумов графика спектра пропускания. При выполнении расчетов для каждого значения  $\alpha$  проводилось несколько итераций (iter). Расчеты останавливались, когда изменение невязки между расчетным и экспериментальными коэффициентами пропускания проходило через экстремум.

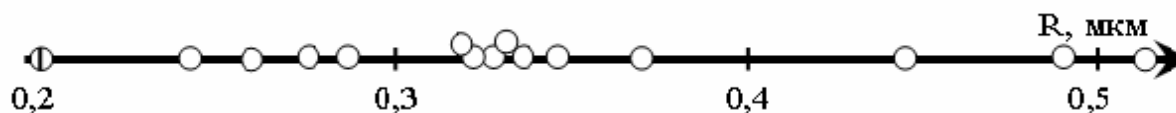
При проведении расчетов проводили оптимизацию также по значениям комплексного показателя преломления и диапазона размеров дисперсных частиц. Три результата обработки (из множества случайных выборок) по десяти значениям длин волн из спектра пропускания приведены в таблице 1. Используются следующие обозначения: R – радиус дисперсной частицы, m – комплексный показатель преломления материала частицы,  $\alpha$  – начальное значение параметра регуляризации, iter – число итераций решения интегрального уравнения с заданным значением  $\alpha$ ,  $\delta U$  – невязка между расчетными и экспериментальными ( $k_{pp}$ ) коэффициентами пропускания на выбранных длинах волн,  $Z_{rach}$  – расчетная гистограмма распределения дисперсных частиц по размерам.

**Таблица 1** – Данные, полученные обращением интегрального уравнения

I выборка				II выборка				III выборка			
R=0.126-0.47 мкм				R=0.2-0.39 мкм				R=0.111-0.801 мкм			
m=1.52-i 0.005				m=1.496-i 0.005				m=1.485-i 0.005			
$\alpha = 0,001$ , iter=18				$\alpha = 1,22 \cdot 10^{-6}$ iter=19				$\alpha = 4,1510^{-7}$ , iter=20			
$\delta U=0.00681606646$				$\delta U=0.0162833291$				$\delta U=0.0066851075$			
$\lambda$ , мкм	$k_{pp}$	R, мкм	$Z_{rach}$	$\lambda$ , мкм	$k_{pp}$	R, мкм	$Z_{rach}$	$\lambda$ , мкм	$k_{pp}$	R, мкм	$Z_{rach}$
0.61	0.468	0.126	4085	0.43	0.284	0.200	4112	0.42	0.283	0.111	2095
0.62	0.485	0.164	5456	0.44	0.307	0.221	1193	0.43	0.284	0.188	7034
0.63	0.47	0.202	6710	0.45	0.315	0.242	4025	0.47	0.337	0.264	18035
0.64	0.472	<b>0.241</b>	<b>11064</b>	0.61	0.468	0.263	374	0.48	0.341	<b>0.341</b>	<b>21144</b>
0.68	0.496	0.279	10678	0.62	0.485	0.284	4715	0.53	0.390	0.418	10928
0.69	0.51	0.317	-120	0.63	0.470	0.306	7449	0.54	0.404	0.494	1746
0.70	0.505	0.355	-737	0.68	0.496	<b>0.327</b>	<b>15602</b>	0.55	0.407	0.571	-3890
0.78	0.57	0.394	3592	0.69	0.510	0.348	-803	0.60	0.458	0.648	1337
0.80	0.567	0.432	4462	0.70	0.505	0.369	35	0.61	0.468	0.724	-1194
0.825	0.572	0.47	10659	0.71	0.508	0.390	6055	0.62	0.485	0.801	-1804

При обработке различных выборок из экспериментальных значений коэффициентов пропускания появляются отрицательные значения числа частиц (таблица 1). Для сопоставительного анализа гистограмм составлялись выборки, при обработке которых отрицательное значение не превышало 3 % от максимальной величины. В таблице 1 жирным шрифтом выделены параметры гистограммы в максимуме распределения по размерам.

Модальные радиусы получаемых распределений по размерам имели следующие значения: 0,200; 0,241; 0,255; 0,274; 0,283; 0,320; 0,324; 0,327; 0,330; 0,335; 0,341; 0,366; 0,444; 0,491; 0,514. Эти данные для наглядного представления приведены на числовой оси (рисунок 6).



**Рис. 6.** Положения модальных радиусов распределения по размерам для нескольких результатов обращения интегрального уравнения со спектрами пропускания взвеси оксида алюминия

Из рисунка 6 видно, что модальные радиусы шести результатов расчетов объединяются в компактно расположенную группу. Это позволяет утверждать (с высокой достоверностью), что максимум кривой распределения по размерам находится в области 0,32–0,34 мкм. Расчеты по остальным выборкам были остановлены в связи с попаданием результатов расчета в один из многочисленных локальных минимумов функционала Тихонова.

Авторы выражают искреннюю признательность д.ф.-м.н., профессору ТПУ Корепанову В. И. за оказанную помощь при проведении экспериментальных исследований.

## **ВЫВОДЫ**

Результаты показывают, что путем обращения интегрального уравнения с использованием экспериментального спектра пропускания аэрозо-

лей, регистрируемого на большом числе длин волн зондирования, можно получать достоверные данные о гранулометрическом составе дисперсной фазы УДП, даже при достаточно высокой экспериментальной погрешности измерения интенсивностей зондирующих потоков.

### Литература

1. Ван де Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами.- М.: Изд. Иностран. лит., 1961. – 320с.
2. Верлань А.Ф., Сизиков В.С. Интегральные уравнения: методы, алгоритмы, программы. Спр. пос. Киев. “Наукова Думка”. 1986.- 544с.
3. Мышкин В.Ф., Тихомиров И.А., Цимбал В.Н. и др. Лазерная диагностика гранулометрического состава дисперсной фазы плазмы горения пиротехнических составов // Заводская лаборатория. 1999.- №3.- Т.65.- С.24-27.
4. Диагностика металлических порошков/ В. Я. Буланов, Л. И. Квартер, Т. В. Долгаль, Т. А. Угольникова. В. Б. Акименко.- М.: Наука, 1983.- 278 с.