

Определение счётной концентрации наночастиц совместно с измерением их размеров методом динамического рассеяния света

А. Д. ЛЕВИН, А. И. НАГАЕВ, А. Ю. САДАГОВ

Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений,
Москва, Россия, e-mail: levin-ad@vniiofi.ru, anton.sadagov@gmail.com, nagaev@vniiofi.ru

Предложен метод, позволяющий при измерениях размеров частиц на анализаторе динамического рассеяния света определять их счётную концентрацию в суспензии. Показано, что данным методом можно измерять параметры различных наночастиц, в том числе и несферических. Представлен экспериментальный образец анализатора динамического рассеяния света для измерений счётной концентрации наночастиц наряду с их размерами.

Ключевые слова: счётная концентрация, наночастицы, динамическое рассеяние света, экстинкция.

A method is proposed and implemented that allows one to determine the count concentration in the suspension when measuring the particle sizes on the dynamic light scattering analyzer. The applicability of this method to various nanoparticles, including non-spherical ones, has been studied. An experimental sample of a dynamic light scattering analyzer capable of measuring the countable concentration of nanoparticles along with their size is presented.

Key words: number concentration, nanoparticles, dynamic light scattering, extinction.

Характеризация наночастиц в жидких средах – одна из актуальных проблем в области нанотехнологий. Важными параметрами частиц являются размер и концентрация. На основе этих параметров контролируется эффективность синтеза частиц и подбирается оптимальный дисперсный состав жидкой среды. Наибольший интерес при синтезе представляет именно счётная концентрация частиц, т. е. количество частиц в единице объёма. Исследование состава жидкой среды также является первостепенной задачей, так как при синтезе наночастицы, как правило, находятся в суспензии. По этой причине особенное внимание уделяется неинвазивным оптическим методам, позволяющим проводить экспресс-анализ частиц в режиме реального времени и непосредственно в жидкой пробе.

Динамическое рассеяние света (ДРС) – высокоэффективный метод для определения размерных параметров наночастиц. Данный метод основан на исследованиях флуктуаций интенсивности лазерного излучения, рассеянного изучаемыми частицами. По параметрам этих флуктуаций вычисляют коэффициенты диффузии частиц, а по полученным значениям указанных коэффициентов определяют размеры частиц [1].

При измерениях концентрации частиц наряду со счётной концентрацией часто требуется информация об их массовой концентрации. Измерение массовой концентрации дисперсных частиц в жидких средах основано на определении объёма исследуемого жидкого образца, высушивании (выпаривании) этого образца и взвешивании его сухого остатка. Однако для применения такого подхода необходим относительно большой объём жидкости – не менее 100–200 мл для возможности её выпаривания. Определённая трудоёмкость и длительность процедуры выпаривания, невозможность отслеживать изменение концентрации в реальном времени также являются

недостатками данного подхода. Массовую концентрацию отдельных химических элементов из состава дисперсных частиц, взвешенных в жидкости, можно измерить на атомно-абсорбционных или атомно-эмиссионных спектрометрах. Однако для подобных измерений требуется полное разрушение образца, поэтому в реальном времени невозможно отследить изменения концентрации. Кроме того, описанный подход позволяет измерять только массовую концентрацию вещества, из которого состоят наночастицы. Для перехода от массовой концентрации к счётной нужна информация о геометрических параметрах частиц, но для этого требуются дополнительные, часто трудоёмкие измерения, которые осуществляют с помощью электронного или атомно-силового микроскопа.

Существуют и оптические способы измерений массовой и счётной концентраций наночастиц, например абсорбционная спектрофотометрия [2]. Метод заключается в следующем. Сначала определяют оптическую плотность анализируемого образца, измеренную на выбранной длине волны. Затем по градуировочному графику зависимости оптической плотности образца от концентрации частиц находят нужное значение концентрации. Заметим, что для реализации оптических способов измерения массовой или счётной концентрации необходима целая серия образцов с известными значениями концентрации частиц. На основании таких образцов и происходит построение калибровочной кривой.

Для золотых и серебряных наночастиц определить размеры и концентрацию можно по спектрам экстинкции, т. е. оптической плотности [3–5]. Данный метод предполагает выполнение следующей последовательности операций.

1. Измерение на спектрофотометре спектра экстинкции анализируемого образца в диапазонах 450–600 и 350–500 нм для золота и серебра, соответственно.

2. Определение среднего диаметра частиц по положению

нию на спектре максимума, соответствующего плазмонному резонансу в наночастицах золота, серебра или их сплавов.

3. Вычисление с помощью теории рассеяния Ми [6] эффективности рассеяния на одной из характерных длин волн, находящейся в пределах того же диапазона, в котором был измерен спектр экстинкции.

4. Определение искомой концентрации наночастиц по вычисленному значению рассеяния и измеренной на характерной длине волны оптической плотности.

Кроме того, что рассмотренный метод определения размеров и массовой концентрации наночастиц по спектрам экстинкции применим лишь для частиц из золота, серебра или их сплавов, у него есть дополнительные ограничения:

он может быть реализован лишь для частиц, имеющих пик плазмонного резонанса. При этом длина волны должна превышать 190 нм, что соответствует границе вакуумного ультрафиолета;

положение пика плазмонного резонанса зависит не только от размеров частиц, но и от свойств жидкости, в которой они были взвешены, а также от состояния поверхности частицы.

Указанные факторы влияют на точность определения концентрации частиц и их размеров. Относительная погрешность определения концентрации может значительно превышать погрешность измерений размеров частицы и составляет более 30 % [7].

В настоящей работе авторы предложили метод, позволяющий определять счётную концентрацию наночастиц совместно с измерением их размеров методом ДРС, т. е. посредством фотонной корреляционной спектроскопии. И размеры частиц, и их концентрацию можно измерить в одном устройстве – ДРС-анализаторе, в котором предусмотрена также возможность измерения оптической плотности. Это позволяет использовать данный метод для нахождения концентраций частиц различных материалов и повышает точность проводимых измерений.

С учётом найденных значений экстинкции и размеров можно определить счётную концентрацию наночастиц. Для этого к сферическим частицам нужно применить теорию Ми, а для несферических использовать метод Т-матриц [8]. Для таких вычислений должны быть известны оптические постоянные наночастиц – показатель преломления и коэффициент поглощения. Однако возможна и обратная процедура, т. е. при известной счётной концентрации наночастиц их оптические постоянные, зависящие от размера, могут быть рассчитаны по экспериментально определённым значениям размера и экстинкции.

Вычисление счётной концентрации наночастиц. В качестве входных параметров используются полученные экспериментальным путём значения гидродинамического радиуса и оптической плотности (экстинкция) A_3 наночастиц. Для вычислений необходима также информация о действительной и мнимой частях комплексного показателя преломления. Для суспензий сферических наночастиц оптическая плотность (экстинкция) определяется как

$$A_3 = \pi a^2 Q_3 \ln / \ln 10, \quad (1)$$

где a , n – радиус сферических наночастиц и их счётная кон-

центрация, соответственно; l – длина оптического пути в кювете; Q_3 – эффективность экстинкции.

Эффективность экстинкции для сферических частиц можно рассчитать, опираясь на теорию рассеяния Ми [9]:

$$Q_3 = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n), \quad (2)$$

где $x=ka$ – дифракционный параметр; $k=2\pi n_m/\lambda_0$ – волновое число; λ_0 – длина световой волны в вакууме; a_n , b_n – коэффициенты Ми для рассеянной волны, зависящие от дифракционного параметра x и комплексного показателя преломления $m=(n_c+ik_c)/(n_{cp}+ik_{cp})$; n_c , n_{cp} , k_c , k_{cp} – действительная и мнимая части комплексного показателя преломления для частиц и окружающей их среды, соответственно; i – мнимая единица.

При измерениях экстинкции и диаметра частиц можно сформулировать две обратные задачи:

вычисление счётной концентрации наночастиц по известным значениям n_c , k_c ;

расчёт зависящих от размера значений n_c , k_c по известной счётной концентрации наночастиц.

В обоих случаях надо применить формулы (1), (2).

Описание эксперимента. Для проверки алгоритма, предложенного в основу предложенного способа, были измерены счётные концентрации наночастиц в пяти образцах жидких дисперсных сред – четырёх дисперсиях на основе наночастиц двуокиси кремния (SiO₂ № 2, № 16, № 17, № 19) и в дисперсии на основе наночастиц серебра. Вычисления эффективности экстинкции по формулам теории Ми производили в среде Matlab с использованием функций, приведённых в [10], а также на основе информации из базы показателей преломления [11]. Значения действительной и мнимой частей показателей преломления для объёмных образцов приведены в табл. 1.

Для наночастиц двуокиси кремния ввели поправку на зависимость показателя преломления от диаметра d_n частиц. Для этой зависимости применили следующую аппроксимацию [12]:

$$n(d) = n_{об} - C_1 + C_2/d_n,$$

где C_1 , C_2 – численные коэффициенты.

Коэффициенты C_1 , C_2 подбирали по экспериментально измеренной оптической плотности для образцов, имеющих известную массовую концентрацию наночастиц. В результате были получены значения $C_1=0,1117$, $C_2=4,9625$. По найденным предложенным способом значениям счётной концентрации вычисляли концентрацию массовую, значения которой сравнивали с исходны-

Т а б л и ц а 1
Оптические постоянные материалов частиц,
измеренные на длине волны гелий-неонового лазера

Материал	λ , нм	$n_{об}$	$k_{об}$
Двуокись кремния (SiO ₂)	632,8	1,4570	0
Серебро	632,8	0,1568	3,806
Вода	632,8	1,3317	$1,47 \cdot 10^{-8}$

Таблица 2

Результаты экспериментального опробования способа

Образец	$d_n, \text{нм}$	Концентрация		A_λ при $\lambda=632,8 \text{ нм}$	Вычисленное значение счётной концентрации, см^{-3}
		массовая	счётная, см^{-3}		
$\text{SiO}_2 \text{ № 2} + \text{H}_2\text{O}$	22,0	5 %	$4,31 \cdot 10^{15}$	0,100	$4,07 \cdot 10^{15}$
$\text{SiO}_2 \text{ № 16} + \text{H}_2\text{O}$	34,0	2 %	$6,61 \cdot 10^{14}$	0,090	$6,07 \cdot 10^{14}$
$\text{SiO}_2 \text{ № 17} + \text{H}_2\text{O}$	40,5	1,5 %	$1,99 \cdot 10^{14}$	0,065	$1,96 \cdot 10^{14}$
$\text{SiO}_2 \text{ № 19} + \text{H}_2\text{O}$	27,0	2,75 %	$7,67 \cdot 10^{14}$	0,062	$8,81 \cdot 10^{14}$
$\text{Ag} + \text{H}_2\text{O}$	48,6	78,0 мг/л	$1,24 \cdot 10^{11}$	0,062	$1,12 \cdot 10^{11}$

ми данными. В качестве исходных данных для частиц двуокиси кремния принимали значения концентрации в весовых процентах, сообщённые производителем, а для частиц серебра – значения массовой концентрации, определённые по спектрам плазмонного резонанса.

Значения гидродинамического диаметра измеряли на анализаторе размеров частиц АРН-2 (Россия),

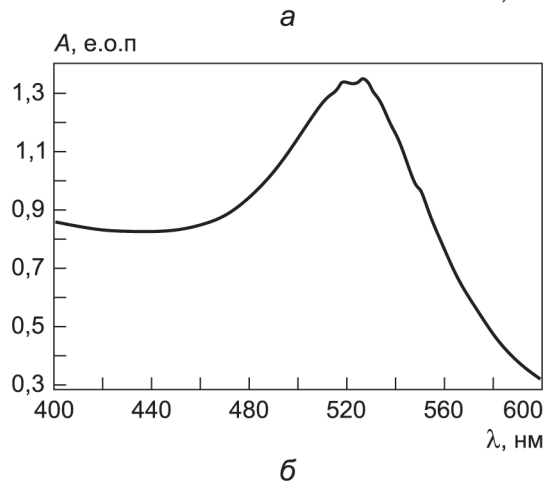
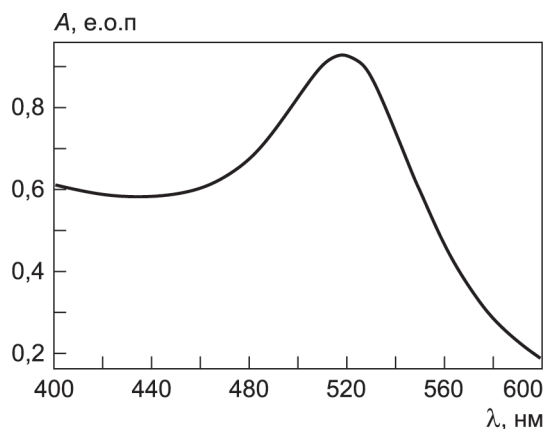


Рис. 1. Спектр плазмонного резонанса для золотых наночастиц диаметрами 20,3 нм (а) и 42,2 нм (б)

а оптическую плотность – на спектрофотометре-флуориметре СФФ-2 «Флуоран» (Россия). Оба прибора разработаны во ВНИИОФИ в лаборатории аналитической спектроскопии и метрологии наночастиц. Полученные данные сведены в табл. 2.

Разработанный авторами метод был опробован на золотых наночастицах (наносферах) с неизвестными параметрами. Диаметр наночастиц устанавливали методами ДРС и просвечивающей электронной микроскопии. Счётную концентрацию определяли с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии, плазмонного резонанса и рассмотренным методом. Спектры плазмонного резонанса измеряли на спектрофотометре-флуориметре СФФ-2 «Флуоран». Результаты измерений приведены на рис. 1, а, б. Таким образом, средний гидродинамический диаметр частиц составил в первом случае $d_n=20,3 \text{ нм}$, а во втором $d_n=42,2 \text{ нм}$. Счётная концентрация, определённая методом атомно-абсорбционной спектроскопии, в первом случае составила $N_{\text{ААС}}=6,8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, а во втором – $N_{\text{ААС}}=9,3 \cdot 10^{10}$. Счётная концентрация, вычисленная по плазмонному резонансу, получилась $N_{\text{п,р}}=6,7 \cdot 10^{11}$ и $N_{\text{п,р}}=8,9 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ для первого и второго случая, соответственно. Для длин волн 500, 550 и 633 нм посредством комбинации экстинкции и ДРС-метода вычислили счётную концентрацию, которая составила $N_{500}=6,7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, $N_{550}=5,8 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, $N_{633}=4,0 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, для первого образца и второго образца $N_{500}=9,7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $N_{550}=7,4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $N_{633}=10,8 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$, соответственно.

Комплексный показатель преломления для наночастиц можно получить из показателя преломления для объёмного вещества с поправкой на размерные эффекты. Согласно аппроксимации по Хлебцову, в случае золотых наночастиц коррекция необходима только для мнимой части показателя преломления. Она должна учитывать длину свободного пробега электронов, а также плазменную частоту [4]:

Комплексный показатель преломления для наночастиц можно получить из показателя преломления для объёмного вещества с поправкой на размерные эффекты. Согласно аппроксимации по Хлебцову, в случае золотых наночастиц коррекция необходима только для мнимой части показателя преломления. Она должна учитывать длину свободного пробега электронов, а также плазменную частоту [4]:

$$\varepsilon_n(\lambda, d) = \varepsilon_{\text{об}}(\lambda) + \varepsilon \Delta(\lambda, d_n),$$

где ε_n – комплексный показатель преломления для наночастиц; $\varepsilon_{\text{об}}$ – комплексный показатель преломления для объёмного вещества.

Для коррекции мнимой части выражения при использовании золотых наночастиц было применено следующее выражение:

$$\Delta\varepsilon(\lambda) = i \frac{10}{d} \left(\frac{\lambda}{520} \right)^3.$$

Приведённые результаты (см. табл. 2) показывают, что с помощью предложенного авторами метода можно опреде-

лять счётную концентрацию сферических наночастиц с погрешностью, не превышающей 15 %.

Применение метода для несферических наночастиц.

Для приложения разработанного подхода к несферическим наночастицам необходимо сначала определить их геометрические параметры и сечение экстинкции. Длину и диаметр несферических наночастиц, таких как цилиндры и вытянутые эллипсоиды, можно рассчитать ДРС-методом с помощью деполяризованного или мультиполяризационного ДРС [13, 14].

Для вычисления сечения экстинкции несферических наночастиц существует несколько подходов [6]. Простейшим приближением является замена несферической наночастицы сферой, эквивалентной частице либо по площади поверхности, либо по объёму. Однако такое приближение работает не всегда. Если имеют место резонансы, например поверхностный плазмонный резонанс, то данный подход использовать нельзя. Точные аналитические подходы для нахождения сечения экстинкции были получены для сфероидов в работе [15]. Для произвольных несферических частиц целесообразно применять метод Т-матриц [16].

Для обработки результатов, приведённых в данной работе, авторы использовали SMARTIES – Spheroid Modeled Accurately with a Robust T-matrix Implementation for Electromagnetic Scattering [17]. Это код в среде программирования MATLAB, отличительной чертой которого является полная свобода применения в исследовательских целях. Этот код предназначен для сфероидов и его использование для наностержней приводит к росту неточности измерений.

В качестве входных параметров были заданы: радиус, волновое число $k=2\pi/\lambda$, действительная и мнимая части показателя преломления, где последние связаны с комплексной диэлектрической проницаемостью наночастицы. Сечение экстинкции вычисляли для некоего среднего значения. Такое значение выбирали для множества частиц, ориентированных случайным образом. Размерные параметры несферических наночастиц измеряли методом ДРС, а дополнительно использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Роль несферических наночастиц выполняли золотые наностержни (Alfa Aesar, США).

Результаты измерений размеров наностержней обоими методами представлены в табл. 3.

Концентрацию наночастиц определяли методом атомной абсорбции. Измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА) (фирма КОРТЭК, Россия). Значение диэлектрической функции золота для вычисления сечения экстинкции было получено из работы [18]. В качестве референтных значений концентраций с помощью ААС-ЭТА была измерена массовая концентрация, которая составила $C_{Au}=27,5$ мг/л. Счётная концентрация $N_{AAS}=1,48 \cdot 10^{11}$ см⁻³ была получена с использованием измеренного значения C_{Au} , а также геометрических параметров несферических частиц, определённых мультиполяризационным ДРС.

Результаты описанных выше измерений и найденные значения счётной концентрации приведены в табл. 4.

Таблица 3

Размерные параметры несферических наночастиц

Метод	L , нм	d , нм
ДРС	35,7	18,5
ПЭМ	$40,7 \pm 1,5$	$16,1 \pm 1,0$

Таблица 4

Результаты измерения параметров несферических наночастиц

λ , нм	A_s , е.о.п.	$C_{экт}$, см ²	$N_{ДРС}$, см ⁻³	N_{AAS} , см ⁻³
633	0,1358	$1,80 \cdot 10^{-12}$	$1,74 \cdot 10^{11}$	$1,48 \cdot 10^{11}$
550	0,4309	$4,61 \cdot 10^{-12}$	$2,15 \cdot 10^{11}$	$1,48 \cdot 10^{11}$

Из табл. 4 следует, что результат, полученный для длины волны 633 нм, более достоверен, так как на эту длину волны не приходится ни один пик плазмонного резонанса (рис. 2).

Аппаратная реализация. Для реализации предложенного метода разработан модифицированный ДРС-анализатор – устройство, представляющее собой усовершенствованный анализатор частиц. Принцип действия такого анализатора основан на методе ДРС, а его схема приведена на рис. 3.

Для осуществления предложенного авторами способа необходимо последовательно реализовать следующие режимы работы устройства.

Режим измерения оптической плотности. В зависимости от длины волны, на которой нужно измерить оптическую плотность, включается один из двух источников света – либо лазер 8, либо светодиод 10, который вводят в схему как дополнительный источник определения оптической плотности на дополнительных длинах волн. С помощью фотоприёмника 1 измеряют значения интенсивности излучения, прошедшего поочередно через кюветы с образцом и фоном. По этим значениям вычисляют оптическую плотность. Остальные элементы несут вспомогательную функцию и либо не участвуют в процессе измерений в данном режиме, либо служат для фокусировки, диафрагмирования и т. д.

Режим измерения гидродинамического диаметра частиц.

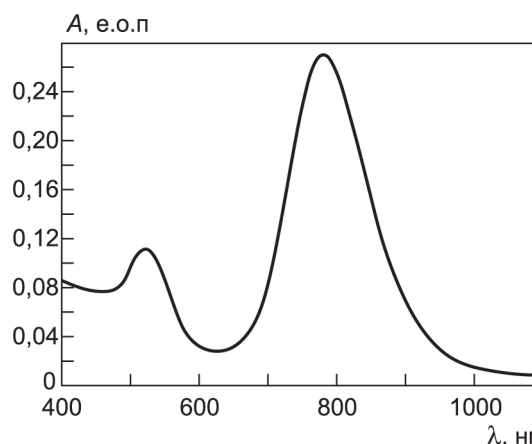


Рис. 2. Спектры плазмонного резонанса золотых наностержней

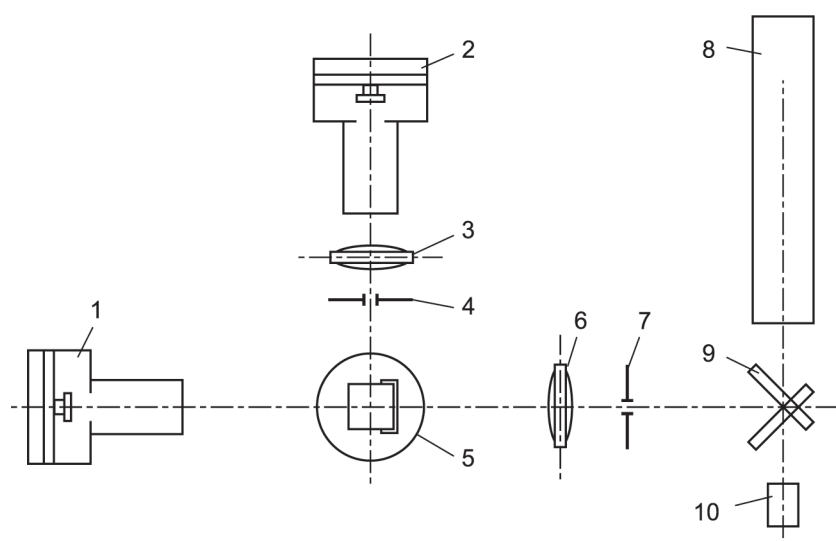


Рис. 3. 1 – приёмник проходящего излучения; 2 – модуль счёта фотонов, являющийся приёмником рассеянного излучения; 3, 6 – фокусирующие линзы; 4, 7 – диафрагмы; 5 – кювета с образцом; 8 – основной источник излучения (лазер); 9 – поворотное зеркало; 10 – дополнительный источник излучения

С помощью модуля счёта фотонов 5 определяют зависимость от времени интенсивности рассеянного излучения. Применяя компьютерную программу, содержащую в себе программный коррелятор, определяют гидродинамический диаметр частиц d_h . Затем, по полученным значениям оптической плотности, среднему гидродинамическому диаметру и оптическим постоянным вычисляют счётную концентрацию наночастиц.

Разработанная авторами схема (см. рис. 3) была реализована в экспериментальном образце анализатора геометрических параметров наночастиц и дзета-потенциала, а также в малогабаритном анализаторе размеров наночастиц.

Заключение. Предложенный метод позволяет совместно измерять размерные параметры и счётную концентрацию наночастиц в жидкой пробе. Метод реализуется на ДРС-анализаторе, который определяет не только гидродинамический диаметр наночастиц, но и их оптическую плотность экстинкции. Счётная концентрация наночастиц рассчитывается по этим данным согласно теории рассеяния света. Для таких вычислений необходима информация об оптических постоянных наночастиц – показателе преломления и коэффициенте поглощения. Для коллоидных систем с известной счётной концентрацией возможно решение обратной задачи, т. е. определение оптических постоянных по измеренным значениям гидродинамического диаметра и оптической плотности экстинкции.

Особенно актуален разработанный метод при синтезе наночастиц, так как позволяет оперативно оценивать счётную концентрацию одновременно с размером, а эти параметры важны при отработке наиболее эффективных методик синтеза. Совместное измерение размерных параметров и счётной концентрации находит широкое применение и в оптических наносенсорных системах, принцип действия которых основан

на агрегации наночастиц в результате их взаимодействия с молекулами аналита. При такой агрегации изменяются как размерные параметры, так и счётная концентрация наночастиц.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках прикладного научного исследования (уникальный идентификатор RFMEFI62417X0045). Соглашение о предоставлении субсидии от 26.09.2017 г. № 14.624.21.0045.

Литература

1. Puthusserickal A. H., Suman R., Gunjan V. Making Sense of Brownian Motion: Colloid Characterization by Dynamic Light Scattering // *Langmuir*. 2015. V. 31. P. 3–12.
2. Шмидт В. М. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера, 2007.
3. Haiss W., Thanh N. T. K., Aveyard J., Fernig D. G. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra // *Analytical Chemistry*. 2007. V. 79. P. 4215–4221.
4. Khlebtsov N. G. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from Extinction Spectra // *Analytical Chemistry*. 2008. V. 80. P. 6620–6625.
5. Parmelle D., Sadovoy A., Gorelik S., Free P., Hobley J., Fernig D. G. A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra // *The Analyst*. 2014. V. 139. P. 4855–4861.
6. Quinten M. Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond. N.Y.: John Wiley & Sons, 2010.
7. Hendel T., Wuithschick M., Kettemann F., Birnbaum A., Rademann K., Polte J. In Situ Determination of Colloidal Gold Concentrations with UV-Vis Spectroscopy: Limitations and Perspectives // *Analytical Chemistry*. 2014. V. 86. P. 11114–11124.
8. Waterman P. C. Symmetry, Unitarity, and Geometry in Electromagnetic Scattering // *Phys. Rev. D*. 1970. No. 3. P. 825–839.
9. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
10. Matzler C. Matlab codes for Mie scattering and absorption. Bern: Institut für Angewandte Physik, 2002.
11. База данных по показателям [Электрон. ресурс]: <http://www.refractiveindex.info> (дата обращения: 20.03.2018).
12. Хлебцов Б. Н., Ханадеев В. А., Хлебцов Н. Г. Определение размера, концентрации и показателя преломления наночастиц оксида кремния методом спектротурбидиметрии // *Оптика и спектроскопия*. 2008. Т. 105. № 5. С. 801–808.
13. Glidden M., Martin M. Characterizing Gold Nanorods in Solution Using Depolarized Dynamic Light Scattering // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 116. P. 8128–8137.
14. Levin A. D., Shmytkova E. A., Khlebtsov B. N. Multipolarization Dynamic Light Scattering of Non-spherical Nanoparticles in Solution // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. P. 3070–3077.
15. Asano S., Yamamoto G. Light scattering by a spheroidal particle // *Applied Optics*. 1975. V. 14. P. 29–49.

16. **Khlebtsov N. G.** T-matrix method in plasmonics – An overview // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2013 V. 123. P. 184–217.

17. **Somerville W. R. C., Auguie B., Le Ru E. C.** User-friendly codes for fast and accurate calculations of light scattering by spheroids //

J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 2016. V. 174 P. 39–55.

18. **Johnson P., Christy R.** Optical constants of noble metals // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. No. 12. P. 4370–4379.

Дата принятия: 22.05.2018.

ИЗМЕРЕНИЯ ВРЕМЕНИ И ЧАСТОТЫ

Двадцать пять лет на острие технологии частотно-временных измерений

10 сентября 2018 г. празднует 25-летие Нижегородская компания «Время-Ч», известная инновационными разработками аппаратуры хранения и воспроизведения единиц измерения времени и частоты: квантовых водородных стандартов и рубидиевых реперов; прецизионных частотных и фазовых компараторов; систем формирования и передачи эталонных сигналов и шкал времени; аппаратуры тактовой сетевой синхронизации связи. За время существования компания, образованная несколькими энтузиастами – молодыми инженерами и учёными, превратилась в сильное научно-производственное предприятие с собственной мощной производственной базой. В настоящее время ЗАО «Время-Ч» выполняет важнейшие опытно-конструкторские работы в целях обеспечения государственных программ по развитию эталонной базы Российской Федерации.

Компания «Время-Ч» разработала и выпускает лучшие в мире по точностным характеристикам стандарты частоты и времени. Количество производимых стандартов времени и частоты значительно превышает выпуск аналогичной аппаратуры в зарубежных странах, включая, в первую очередь, США, Германию, Францию. Водородные стандарты частоты ЗАО «Время-Ч» составляют основу Государственной службы времени и частоты России. Рубидиевый репер фонтанного типа, созданный совместно с учёными из ВНИИФТРИ, позволил в три раза повысить точность воспроизведения единиц времени и частоты на Государственном эталоне времени и частоты.

С 2003 г. ЗАО «Время-Ч» активно участвует в космических программах Российской Федерации. Впервые в мире водородный стандарт частоты, разработанный компанией «Время-Ч», был установлен на космическом радиотелескопе «Радио-Астрон», где успешно отработал семь лет и обеспечил получение уникальных результатов радиоастрономических наблюдений.

С 2007 г. предприятие активно участвует в новейших разработках в рамках Федеральной целевой программы «Поддержка, развитие и использование космической навигационной системы ГЛОНАСС». Инженерами ЗАО «Время-Ч» подготовлены к лётной квалификации образцы водородного стандарта частоты для бортового синхронизирующего устройства с лучшими в мире характеристиками. Ведётся разработка комплекса наземных средств формирования шкалы времени с относительной нестабильностью частоты не более $3 \cdot 10^{-16}$ за сутки и погрешностью хранения шкалы времени не более $\pm 0,2$ нс в сутки.

Приборы компании «Время-Ч» пользуются большим спросом не только в России, но и за рубежом. Ежегодно компания экспортирует до 50 единиц высокотехнологичного оборудования в страны ЕС, Австралию, Китай, Индию, Канаду и др.

На страницах журнала предлагаем вниманию читателей ряд статей, посвящённых перспективным разработкам компании в области частотно-временных измерений.

А. А. Беляев, к.т.н., генеральный директор ЗАО «Время-Ч»