



UNIVERSITEIT UTRECHT

DEBYE INSTITUUT

QUANTUM NANOPHOTONICS GROEP

---

# Neerslagstatistiek van Goud in Vacuüm

---

*Auteur:*

Bart van Assen  
Student Nr. 3948722

*Supervisors:*

Dr. Dries van Oosten  
James Findley de Regt, BSc

17 juni 2015

# Inhoudsopgave

<b>1</b>	<b>Abstract</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Inleiding</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Theorie</b>	<b>4</b>
3.1	De Paul val . . . . .	4
3.2	Demping . . . . .	6
<b>4</b>	<b>Opstelling</b>	<b>7</b>
4.1	Elektrospray . . . . .	7
4.2	Optiek . . . . .	9
4.3	Vacuüm . . . . .	10
4.4	Meetmethode . . . . .	11
<b>5</b>	<b>Resultaten</b>	<b>12</b>
5.1	Hypothese . . . . .	12
5.2	Data . . . . .	13
5.3	Observaties . . . . .	14
<b>6</b>	<b>Conclusie/Discussie</b>	<b>15</b>
<b>7</b>	<b>Bronnen</b>	<b>16</b>
<b>8</b>	<b>Appendix</b>	<b>17</b>
8.1	Appendix A: Mathieu . . . . .	17
8.2	Appendix B: Resultaten . . . . .	19

# 1 Abstract

In dit onderzoek worden goudcolloïden gevangen in een quadrupool ionen val in vacuüm. Dit wordt gedaan met van elektro spray van een mengsel van goudcolloïden (AUPN100-25M van eurocomposix.eu) dat 1 op 1 verdund is met ethanol. Er worden in dit experiment drie verschillende spuitopstellingen gebruikt om de invloed van filtratie op de lading over massa ratio van de goudcolloïden te onderzoeken.

De drie verschillende vormen van filtratie die onderzocht en onderling vergeleken zijn, zijn:

- Geen filtratie, om te zien hoe de statistiek zonder filtratie eruit ziet en te dienen als referentiepunt.
- Enkele filtratie, waarbij het mengsel wordt gefilterd met een  $0.22 \mu\text{m}$ -filter voordat het de spuit in gaat.
- Dubbele filtratie, waarbij het mengsel wordt gefilterd door een  $0.22 \mu\text{m}$ -filter voor het de spuit in gaat en nogmaals door een  $0.22 \mu\text{m}$ -filter gaat die in de spuit is ingebouwd.

De invloed van filtratie wordt onderzocht door naar de lading-over-massa ratio te kijken, die men kan berekenen aan de hand van de drijffrequentie van de val.

De histogrammen die uit de data volgen, komen niet overeen met de verwachting en de Kolmogorov-Smirnov test geeft p-waardes  $\ll 1$ . Er mag aangenomen worden dat de gemeten waarden die volgen uit de verschillende filtratiemethoden niet uit dezelfde statistiek komen.

In dit paper wordt eerst de benodigde theorie aangaande de stabiliteit van deeltjes in de val behandeld waarna de verschillende onderdelen van de opstelling en de meetmethode worden besproken. Op pagina 13 zijn de resultaten te vinden en op pagina 15 staat de getrokken conclusie met daarna een discussie over eventuele interessante vervolgonderzoeken.

## 2 Inleiding

Ablatie is het proces waarbij materiaal vanaf het oppervlakte van een object wordt verwijderd. Dit kan onder andere gedaan worden met behulp van verdamping of corrosie. Het onderzoek besproken in dit paper is een voorbereiding op een groter onderzoek naar laserablatie.

Laserablatie heeft vele toepassingen, waaronder het aanmaken van microstructuren in materialen voor bijvoorbeeld elektronica, het creëren van nanobuisjes, maar het heeft ook toepassingen in de geneeskunde (denk hierbij bijvoorbeeld aan het doelgericht verwijderen van weefsel). De voordelen van laserablatie zijn ten eerste dat het doelwit nauwelijks verhit wordt, ten tweede dat het makkelijk te automatiseren is en ten derde dat het omgevingsvriendelijk is. Wanneer de laser een lage flux heeft, zal het materiaal waarop de laser gericht is verdampen of sublimeren. Wanneer de laser een hoge flux heeft zal het materiaal in een plasma veranderen.

Hoewel er al veel onderzoek gedaan is naar laserablatie, zijn de effecten en processen die zich in het femtoseconden-regime afspelen nog onbekend. Er is geopperd om via onderzoek in kaart te brengen wat er precies in dit regime gebeurt. Het onderzoek waar dit paper over gaat is een eerste opstap voor dit onderzoek.

Om het femtoseconden-regime goed te kunnen onderzoeken, wordt er met "vrije" deeltjes gewerkt. Deze deeltjes moeten wel eerst geklassificeert worden voordat men kan onderzoeken wat er gebeurt wanneer er laserablatie op wordt toegepast. In dit onderzoek wordt gekeken naar de lading over massa verhouding,  $q/m$ , van de deeltjes en onderzocht of het filtreren van de gebruikte vloeistof, waar deze deeltjes zich in bevinden, effect heeft op deze ratio.

### 3 Theorie

Het creëren van vrije deeltjes wordt gedaan in een quadrupool ionen val door middel van een elektrisch veld dat met een bepaalde frequentie van richting verandert. Hierdoor wordt een stabiliteitsgebied gecreëerd wat de deeltjes op hun plek houdt, zie Fig 2. Voordat er een vacuümkamer werd gebruikt, stond de val in een normale atmosferische omgeving, hierdoor ondervinden de deeltjes een hoge wrijving en is hun lading over massa ratio niet goed te meten. In de vacuümkamer is er een veel kleinere wrijvingskracht, waardoor de lading over massa ratio wel goed te bepalen is.

#### 3.1 De Paul val

Om de Paul val goed te kunnen begrijpen, is wat achtergrondinformatie over Mathieu-vergelijkingen vereist (zie hiervoor pagina 17, Appendix A).

De deeltjes in de opstelling worden op hun plek gehouden door gebruik te maken van een quadrupool ionen val ookwel een Paul val genoemd (zie Fig 1). De val bestaat uit vier metalen staven waarvan er twee aangesloten zijn op een wisselspanning van ongeveer 130 Volt en twee aangesloten zijn op aarde. Het elektrische veld van de val zorgt voor een potentiaal die de geladen deeltjes over de  $x$ -as de val in trekt en over de  $y$ -as de de val uit duwt (zie vergelijking 12). Om de deeltjes in de val te houden, moet er een hoogfrequent wisselspanning op de staven staan, zodat de polariteit van de  $x$ - en  $y$ -component van het elektrisch veld omwisselt. De deeltjes worden op zo in het midden van de val gehouden. Het wisselen van de polariteit moet met een bepaalde frequentie gebeuren. Deze frequentie noemen we de drijffrequentie van de val.

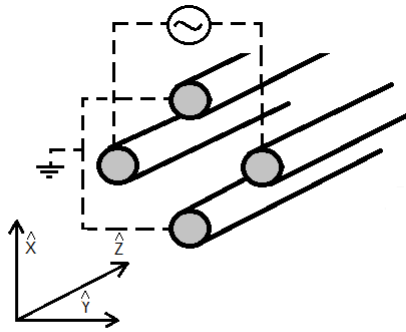
Voor de stabiliteit van de goudcolloïden zijn de instellingen van de val van groot belang. De drie variabelen van de val die voor stabiliteit zorgen zijn de hoogfrequente spanning  $V$ , de gelijkspanning  $U$  en de hoekfrequentie  $\omega$ . De drijffrequentie is gerelateerd aan de hoekfrequentie door  $\omega = 2\pi f$ , waarbij  $f$  de drijffrequentie is. De stabiliteitsfactoren die gerelateerd zijn aan de Mathieu-vergelijkingen zijn  $a$  en  $q$ . Deze zijn afhankelijk van de drie variabelen van de val

$$a = \frac{8eV}{mr_0^2\omega^2} \quad (1)$$

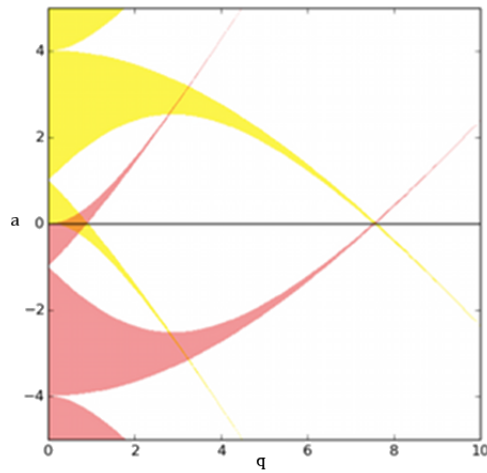
$$q = \frac{4eV}{mr_0^2\omega^2} \quad (2)$$

De vergelijkingen 1 en 2 gelden in deze opstelling dus als  $q = q_x = -q_y$  en  $a = a_x = -a_y$  en geven aan hoe de stabiliteit van een deeltje afhangt van de instellingen van de val. In Fig. 2 zijn de overlappende gebieden van stabiliteit op de  $x$ - en  $y$ -as te zien. In deze gebieden zijn de deeltjes stabiel op de  $x$ - en  $y$ -as en kunnen ze alleen nog maar over de  $z$ -as, langs de staven van de val, bewegen.

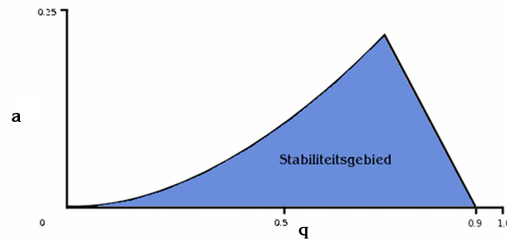
Omdat er geen gelijkspanning,  $U$  in de stabiliteitsconstante, staat, weten we dat de stabiliteitsfactor  $a$  gelijk is aan 0 is en we alleen maar naar de factor  $q$ , die afhankelijk van de hoogfrequent spanning  $V$  is, hoeven te kijken. De rand van het stabiliteitsregime, waar  $q$  en  $a$  overlappen, ligt bij  $q = 0.908$ . [2] Wanneer de drijffrequentie te laag wordt, zal voor een bepaalde  $q/m$  de waarde van  $q$  overschreden worden en begint het deeltje met een groter wordende amplitude trillen. Bij een te grote amplitude zal het deeltje neerslaan. Dit komt doordat de amplitude waarmee het deeltje trilt groot genoeg wordt dat het de staven raakt. In Fig. 3 is het relevante stabiliteitsgebied weergegeven.



Figuur 1: Schematische weergave van de Paul val. Twee van de vier staven van de val zijn aangesloten op aarde, de andere twee staven op een wisselspanning van ongeveer 130 Volt.



Figuur 2: Het stabiliteitsdiagram voor een 2-dimensionaal quadrupool veld. Parameters  $a$  en  $q$  zijn gedefinieerd in vergelijkingen 1 en 2. Geel geeft het gebied aan waarin  $x$  stabiel is en roze het gebied waar  $y$  stabiel is. Bij een lineaire Paul val is het gebied waar geel en roze elkaar overlappen van interesse; hier zijn de gevangen deeltjes stabiel over zowel de  $x$ - als  $y$ -as. [1]



Figuur 3: Het gebied waar de stabiliteitsregimes van  $x$  en  $y$  elkaar overlappen voor een 2-dimensionaal quadrupool veld. Dit is het gebied waar we in geïnteresseerd zijn, aangezien de deeltjes hier stabiel in de val zullen zijn.

### 3.2 Damping

Wanneer een deeltje een grootte heeft die kleiner is dan de vrije weglengte, ondervindt het een sleepkracht met een aanpassingsfactor die de 'Cunningham correctie factor' heet.[5] Deze factor  $C$  is in de vorm van

$$C = 1 + \frac{2\lambda}{d}(A_1 + A_2)e^{-\frac{A_3 d}{\lambda}} \quad (3)$$

Waarbij  $\lambda$  de vrije weglengte is,  $d$  de diameter van het deeltje en de  $A$ -coëfficiënten experimenteel gevonden waardes hebben.

$$A_1 = 1.1257$$

$$A_2 = 0.400$$

$$A_3 = 0.55$$

Deze factor komt terug in de stabiliteit doordat de drag coëfficiënt, een coëfficiënt die van belang is bij sleepkracht, gedeeld wordt door deze factor. De sleepkracht met Cunningham factor wordt gegeven door

$$F_d = \frac{1}{2} \frac{c_d}{C} \rho v^2 A \quad (4)$$

Waarbij  $c_d$  de drag coëfficiënt is,  $\rho$  de dichtheid van het medium waarin het deeltje zich bevindt,  $v$  de snelheid van het deeltje en  $A$  het referentiegebied van het object is waar de drag force voor uitgerekend wordt. Voor een bol geldt:  $A = \pi r^2$  en bij de situatie waarbij het Reynoldsgetal  $\sim 10^4$  is, geldt:  $c_d \approx 0.47$ .

Onder normale atmosferische omstandigheden is de vrije weglengte ongeveer  $10^{-8}$ m en in een vacuüm  $\sim 10^1$ pa, waarmee in dit onderzoek gewerkt wordt,  $10^{-3}$ m. De Cunningham factoren bij een normale atmosfeer en het gebruikte vacuüm zijn respectievelijk  $\sim 10^0$  en  $\sim 10^5$ . De wrijvingskracht die een deeltje in vacuüm ondervindt is dus  $\sim 10^5$  kleiner. Dit zal een grote invloed hebben op de stabiliteit van de 'vrije' deeltjes in de val. Verder zullen de colloïden in een normale atmosfeer een wrijving ondervinden die te danken is aan de lucht zelf omdat de dichtheid van de omgeving in normale atmosfeer veel hoger is dan in een vacuüm. In het vacuüm ondervinden de deeltjes een veel minder grote sleepkracht en zullen daardoor sneller neerslaan omdat de beweging die ze maken minder hard geremd worden. Ze zullen hierdoor sneller op de staven van de val terecht komen. Het is op deze manier makkelijker om de werkfrequentie waarbij de deeltjes neerslaan (de neerslagfrequenties) te meten, uit metingen blijkt dat het neerslaan van deeltjes nu tussen de 3 en 0.7 kHz zal gebeuren. De deeltjes krijgen een zichtbaar grotere uitwijking wanneer ze in een gebied van  $\Delta f \approx 3$ Hz rond de neerslagfrequentie komen. In de normale atmosfeer ligt het gebied van de neerslagfrequentie tussen 1Hz en 100Hz en is het gebied rond de neerslagfrequentie kleiner is dan in vacuüm,  $\Delta f \approx 1$ Hz. Hierdoor is het moeilijker de neerslagfrequentie in de normale atmosfeer te meten omdat de deeltjes vaak spontaan van het beeld verdwijnen.

## 4 Opstelling

De experimentele opstelling bestaat uit twee delen, de vacuümkamer met de Paul val (Fig. 7) en de elektropray setup, Fig. 4. In eerste instantie kwam er aan dit onderzoek geen vacuüm kamer te pas, maar, zoals genoemd in sectie 3.2, was de drag force op de deeltjes veel te groot waardoor het lastig was ze nauwkeurig neer te laten slaan omdat dit heel snel en bij zeer lage drijffrequenties gebeurde. De grote wrijvingskracht introduceerde een forse dempingsfactor in de stabiliteitsvergelijking waardoor de waarde van  $q = 0.908$  moeilijk te overschreden was. De vacuümkamer zorgt ervoor dat we de dempingsfactor kunnen negeren omdat hij extreem klein wordt en daardoor vergelijking 21 aan kunnen houden. De filters die worden gebruikt zijn  $0.22 \mu\text{m}$ -filters. Om de val op de juiste spanning te krijgen is er een versterker bij onze voeding ingebouwd. De spanning die de versterker aan de Paul val levert neemt lineair af naarmate de drijffrequentie van de val naar beneden wordt gedraaid, dit verband is  $V(f) = 0.0041f + 122.3$ , waarbij  $f$  de drijffrequentie van de val is waarbij de constante 122.3 in Volt is gegeven en de constante 0.0041 in Volt/Hz.

### 4.1 Elektropray

In dit onderzoek wordt gebruik gemaakt van elektropray om vrije goudcolloïden in de Paul val te krijgen. Als elektropray is hier gebruik gemaakt van een configuratie, zoals aangegeven is in Fig. 4 en een mengsel van goudcolloïden (AUPN100-25M van eurocomposix.eu) 1 op 1 verdund met ethanol waarbij een deeltje een colloïde van ongeveer  $10^7$  atomen is.

Bij elektropray wordt er een mengsel door een naald geleid. Deze naald is aangesloten op een hoge spanning. Dankzij deze hoge spanning worden druppels en deeltjes met gelijke lading afgestoten door de naald vanwege de afstotende Coulomb kracht. Er ontstaat een nevel aan geladen druppels die zich van de naald af beweegt, richting elektrode, als gevolg van de afnemend potentiaal tussen naald en elektrode. [1]

Aan de punt van de naald, waar de deeltjes en druppels afgestoten worden, werkt de Coulomb kracht loodrecht op het oppervlakte. De oppervlaktespanning van de druppels werkt deze kracht tegen. Wanneer deze 2 krachten gelijk zijn, is er een balans die de Rayleigh Limiet wordt genoemd. Wanneer de vloeistof zich op deze limiet bevindt, vormt het mengsel een kegel die de 'Taylor kegel' wordt genoemd. Wanneer de Coulomb kracht groter is dan de oppervlaktespanning, ontstaat er een nevel met als punt van oorsprong de punt van de Taylor cone; dit noemen we elektropray. [1] De nevel die ontstaat gaat in de richting de elektrode waarna het door een gaatje in het midden van de elektrode gaat en in de Paul-val terecht komt. Hier wordt de nevel gevangen door het elektrische veld tussen de staven van de val.

Tijdens het voortbewegen door de lucht, worden de druppels kleiner door verdamping en doordat geladen deeltjes onderling een afstotende kracht ondervinden. Dit alles resulteert in een nevel van geladen deeltjes die in de richting van de elektrode gaat.

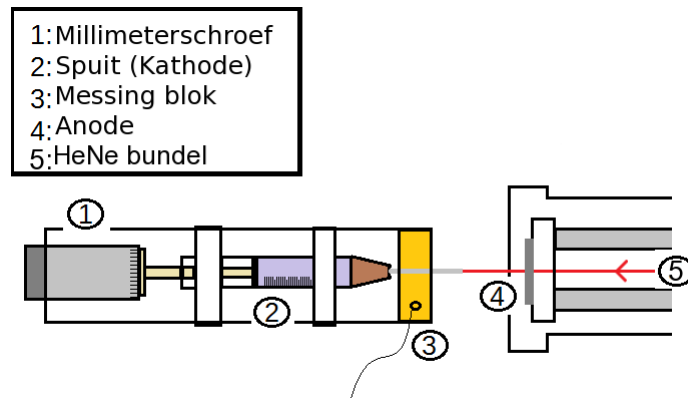
Er is een limiet die een druppel met straal  $r$  aan lading kan hebben. Deze limiet is door Rayleigh in 1882 bepaald en is

$$q < q_r, \quad q_r = 8\pi\sqrt{\gamma\epsilon_0}r^3 \quad (5)$$

waarbij  $\gamma$  de oppervlaktespanning van het mengsel is. Gaat een druppel over deze limiet heen, dan stoot het een kleinere druppel met massa  $\Delta m$  en lading  $\Delta q$  af zodat de totale lading van de druppel weer onder  $q_r$  komt.[1]



De anode ligt in de gebruikte opstelling aan aarde en is ongeveer 97mm van de naald, waarop 3kV staat, verwijderd. Deze instellingen zijn na een stel testen aangenomen als configuratie die werkt en er is geen verder onderzoek gedaan naar een betere setup. Er zal echter geen elektropray ontstaan als de spanning over op de naald te laag is of als de naald te ver weg van de elektrode staat. Proefondervindelijk is gebleken dat het vangen van deeltjes het best gaat bij lage frequenties. Uit vergelijking 21 kan men opmaken dat de deeltjes die worden gevangen bij deze lagere frequenties stabiel zullen zijn als de frequentie verhoogd wordt. De drijffrequentie wordt verhoogd als de vacuümkamer op vacuüm is gebracht omdat de deeltjes dan minder snel uit de val getrokken zullen worden door de tocht die ontstaat bij het pompen. Aangezien er een grote dempingsfactor nog aanwezig is bij het vangen van de deeltjes in de val, maakt het niet uit dat de frequentie laag is; de dempingsfactor zorgt er voor dat de deeltjes stabiel zijn.



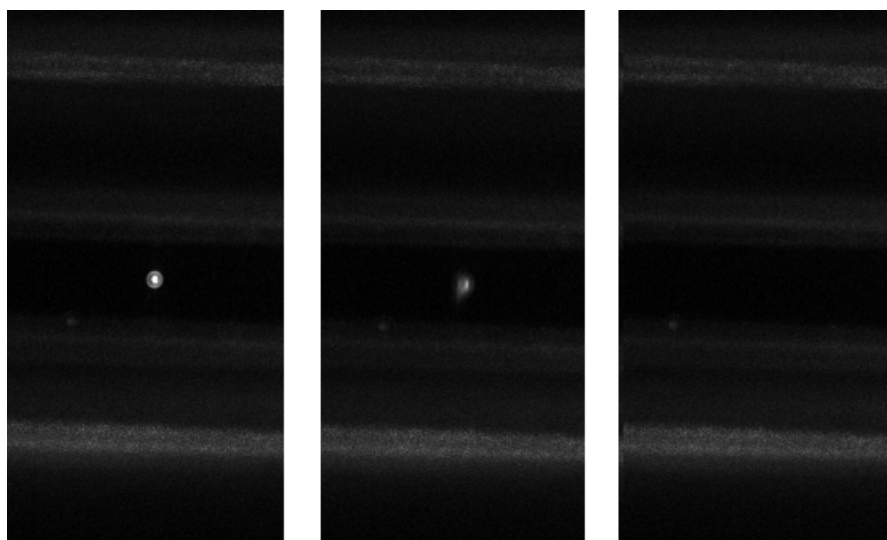
Figuur 4: Schematische weergave van de elektropray-opstelling. De HeNe laser schijnt door de val op de naald zodat goed waarneembaar is of er elektropray ontstaat. Op de naald staat een hoge spanning doordat het blok nikkel, waar de naald in bevestig is, aangesloten is op een spanning van 3 kV. Door aan de millimeterschroef te draaien zal de spuit ingedrukt worden en de vloeistof de naald uit geduwd worden. Wordt de druppel te groot, dan zal de Coulomb-kracht de oppervlaktespanning overschrijden en zal er elektropray plaatsvinden.

## 4.2 Optiek

In dit onderzoek wordt de positie en de staat van de deeltjes vastgelegd met een Point Grey Chameleon-13S2M-CS camera. Deze camera staat achter een lens met een diameter van 5cm en een brandpuntsafstand van 150mm, zoals weergegeven is in Fig. 7. De camera heeft zelf een extra lens met een brandpuntsafstand van 50mm en een diameter van 2.5cm. De focusering van de camera staat op oneindig. De sluitertijd van de camera is 33ms en de versterking 24dB. De camera-instellingen zijn zo genomen, dat het goed met het oog is waar te nemen of er iets met de deeltjes gebeurt.

De deeltjes die gevangen zijn in de Paul-val zullen naar het midden van de trap drijven als ze eenmaal in evenwicht zijn en zullen ongeveer een vaste afstand van elkaar hebben vanwege de afstotende kracht die ze onderling ondervinden.

Wanneer de drijffrequentie in de buurt van de resonantiefrequentie komt, begint het deeltje te trillen. Wanneer men de drijffrequentie verder naar beneden draait zal het deeltje neerslaan en uit het beeld verdwijnen. Het aantal Hertz dat tussen het beginnen met trillen en neerslaan zit, varieert van ongeveer 3 Hz tot het direct verdwijnen van het deeltje. Dit laatste maakt het zeer lastig om nauwkeurige metingen te doen. In Fig. 5 is het neerslaan van een deeltje te zien.



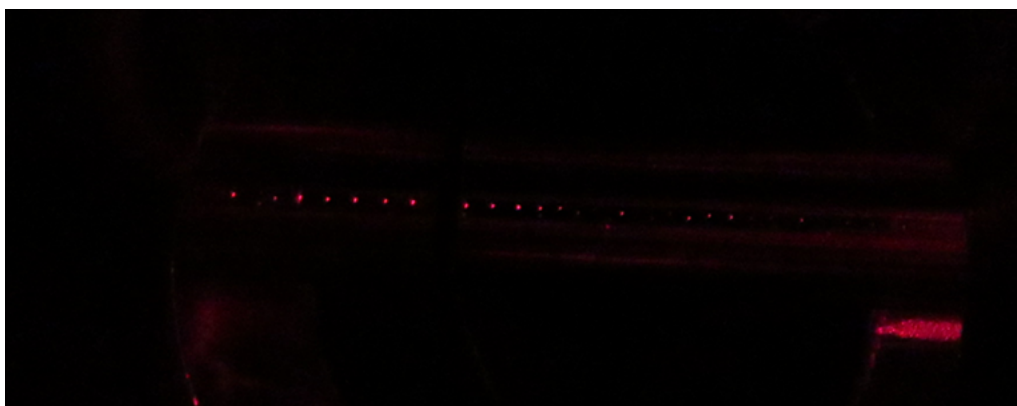
Figuur 5: Het neerslaan van een deeltje. Hier is een deeltje te zien waarbij de drijffrequentie van de val in de buurt van de resonantiefrequentie van het deeltje komt. Het deeltje begint te trillen en slaat uiteindelijk tegen de staven de val. het frequentiegebied waarin dit gebeurt varieert sterk, van ongeveer 3Hz tot het direct verdwijnen van het deeltje zelf.

### 4.3 Vacuüm

In eerste instantie had de opstelling voor dit onderzoek geen vacuümkamer en stond de Paul-val in een doos van perspex om luchtstromen tegen te gaan. Om er voor te zorgen dat de elektropray goed de val in komt, heeft het gat in de elektrode de vorm van een kegel met een afnemende diameter van 4mm aan de buitenkant tot 1mm aan de binnenkant, de kant van de val.

De lucht zorgde echter voor een grote dempingsfactor in de stabiliteit van de deeltjes, de grote drag force besproken in sectie 3.2. Deze grote dempingsfactor zorgt ervoor dat de deeltjes pas bij een lage frequentie neer slaan en dit, wanneer de drijffrequentie van de val in de buurt van de neerslagfrequentie komt, te snel gebeurd om de neerslagfrequentie nauwkeurig te bepalen. Hierdoor is er voor gekozen de volledige opstelling in een vacuümkamer te zetten, zie Fig. 7. De afstand van een zijde met een venster erin tot het midden van de kamer is 140mm.

De vacuümkamer is zo gebouwd dat we 5 optische ingangen hebben. Aan de bovenkant is de bedrading voor de Paul-val gepositioneerd. De kanten waar de laser binnen komt, de camera en lens staan en de kant waar elektropray plaats vindt, hier gaat de laser de kamer uit, zijn voorzien van ramen waar het licht zich ongehinderd door kan voortplanten. (Zie Fig 7). De rechterzijde, vanaf boven gezien, is dat de zijde waar de pomp en de ventielen zich bevinden. In deze opstelling is er gebruik gemaakt van een naaldventiel en een groot ventiel. Het eerste ventiel wordt gebruikt om de kamer tot ongeveer  $10^3\text{Pa}$  te brengen en moet voorzichtig worden geopereerd omdat de deeltjes bij een te grote luchtverplaatsing uit de val gezogen kunnen worden. Wanneer de kamer zich op ongeveer  $10^3\text{Pa}$  bevindt, wordt het grote ventiel langzaam open gedraaid om de druk in de kamer te laten dalen tot ongeveer  $10^1\text{Pa}$ -gebied. Bij de meeste metingen was de uiteindelijk druk in de kamer 12 - 13Pa. Het uitpompen van de vacuümkamer wordt gedaan bij een drijffrequentie van 5KHz. Omdat de dempingsfactor afneemt naarmate de kamer steeds verder wordt leeg gepompt is het nodig om dit bij zo'n hoge frequentie te doen. Uit vergelijking 21 blijkt dat de deeltjes ver in het stabiliteitsregime zitten bij deze hoge frequentie.



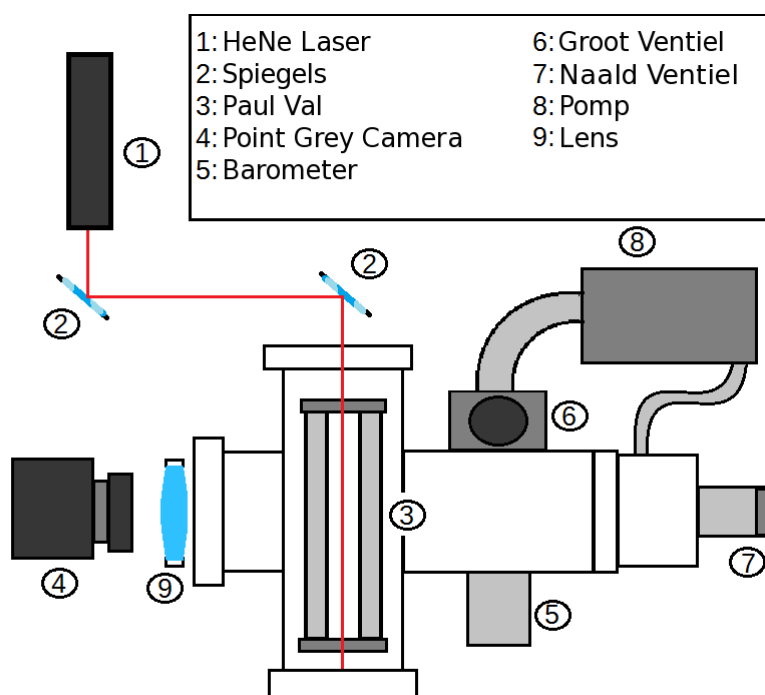
Figuur 6: Deeltjes in vacuüm zoals te zien vanaf te positie van de Point-Grey camera.

## 4.4 Meetmethode

Omdat we de drijffrequentie en de hoogfrequent spanning van de val kunnen instellen, is het mogelijk om de lading-over-massa ratio van de gevangen deeltjes te bepalen. We weten dat de deeltjes in de gebruikte Paul val stabiel zijn wanneer  $q \leq 0.9$ .

Wanneer de trap geladen is met deeltjes aan de hand van elektropray en de vacuümkamer uitgedrukt en stabiel is, dan beginnen we de drijffrequentie van de val omlaag te draaien in stappen van 4 Hertz. De grootte van deze stappen is bepaald in een parallel lopend experiment dat betrekking heeft op het frequentiedomein rond de resonantiefrequentie van de deeltjes. Deze resonantiefrequentie is de frequentie waarbij de deeltjes, wanneer de drijffrequentie van de val in de buurt van de resonantiefrequentie komt zal de trilling van het deeltje een te grote amplitude bereiken en op de staven van de val neerslaan waarna ze niet meer terug komen in de val. We noemen dit ookwel de neerslagfrequentie. De is de frequentie waarop de stabiliteit verloren gaat en de factor  $q$  de waarde 0.9 overschrijdt. Omdat we weten hoe de spanning afneemt naarmate de drijffrequentie lager wordt, valt deze frequentie ook direct te relateren aan  $q/m$ .

Op deze manier is er naar het verband tussen de neerslagfrequenties van de drie verschillende configuraties gekeken om te zien of het filteren een grote invloed zou hebben op de statistiek van  $q/m$ . Met behulp van een Kolmogorov-Smirnov test wordt gekeken of de data onderling significant verschilt door te kijken hoe groot de kans is dat de data uit eenzelfde distributie komt.



Figuur 7: Schematische weergave van de opstelling van de Paul val.

## 5 Resultaten

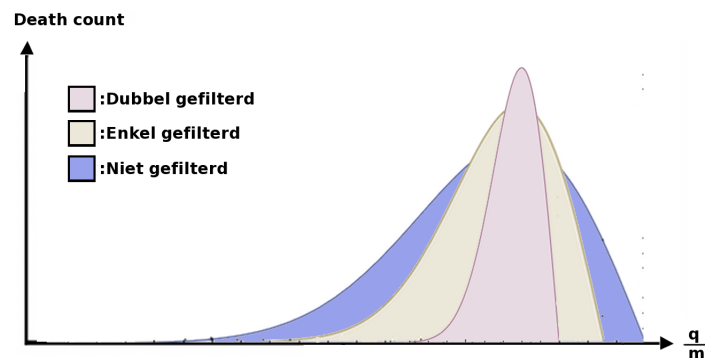
Zoals in sectie 4.4 uitgelegd, is er in dit onderzoek gezocht naar een correlatie tussen filtratie en de lading-over-massa ratio van vrije goudcolloïden door naar de statistiek te kijken achter de resonantie/neerslag-frequentie van gevangen deeltjes in een Paul val. Aan de hand van de Kolmogorov-Smirnov test wordt gekeken of de statistiek achter de 3 verschillende spuit-opstellingen niet gefilterd, vooraf gefilterd en dubbel gefiltreerd, overeenkomen en of er een kans is dat de verdelingen uit eenzelfde distributie komen.

### 5.1 Hypothese

Bij filtreren kan men er van uit gaan dat, als een bepaald mengsel door een filter wordt geleid, aggregaten achterblijven in het filter.

We weten dat de massa  $m$  evenredig loopt met het volume van de deeltjes en dat de ratio  $q/m$  dus evenredig loopt met het inverse volume van de deeltjes. Wanneer elk deeltje eenzelfde lading zou hebben, verandert de ratio  $q/m$  alleen met het inverse volume en is het groter bij kleinere deeltjes. De verwachting is dat na filtratie er veel meer deeltjes met een hogere  $q/m$  in de val zullen zitten in vergelijking tot een val waarbij het mengsel gebruikt voor elektrospay niet gefilterd is. Verder verwachten we dat de verdeling bij een niet gefiltreerd mengsel een vorm heeft zoals in Fig. 8 te zien is. We achten de kans op samenklontering van colloïden hoger in een niet gefiltreerd mengsel en dat de ratio  $q/m$  over een breder gebied verspreid zal zijn omdat er geen deeltjes weggefilterd zijn. Omdat bij kleinere deeltjes de waarde voor  $q/m$  hoger ligt dan bij grotere deeltjes met dezelfde waarde, zal de stabiliteitsfactor ook sneller worden overschreden naarmate de drijffrequentie van de val verlaagd wordt en zullen de deeltjes instabieler zijn.

Omdat we er van uit gaan dat filtreren alleen effect heeft op de ratio  $q/m$  aangezien alleen kleinere deeltjes doorgelaten zullen worden welke slechts een maximale lading van  $q_r$  kunnen hebben (vergelijking 5), en omdat er bij elke opstelling van de injectiespuit hetzelfde systeem gebruikt wordt, verwachten we dat de verdelingen bij elk van de drie opstellingen overeen komen en uit dezelfde distributie komen.

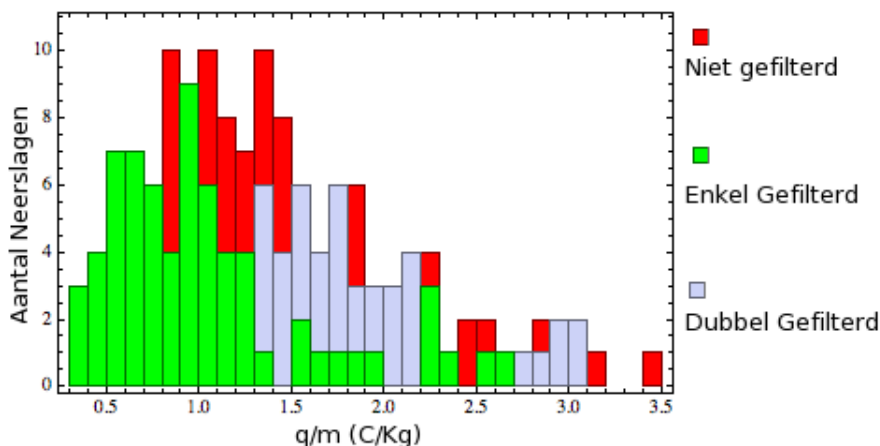


Figuur 8: Hypothese van de genormaliseerde verdeling van  $q/m$  tegen de hoeveel deeltjes die in dat gebied neerslaan. De verwachting is dat bij de niet gefiltreerde elektrospay, de verdeling breder ligt dan bij de gefiltreerde opstellingen omdat bij filtratie een gedeelte van de deeltjes, en dus mogelijk waarden voor  $q/m$ , worden tegengehouden. Verder verwachten we dat de vorm van de verdelingen op elkaar zullen lijken aangezien ze uit dezelfde distributie zouden komen.

## 5.2 Data

In Fig. 9 zijn de resultaten van dit onderzoek weergegeven in één histogram. Op pagina 19 en 20 zijn de afzonderlijke histogrammen per filtratie-opstelling te vinden.

Wat meteen opvalt is dat de histogrammen bijna volledig afwijken van de hypothese. Hoewel er enigszins een spiegeling waargenomen kan worden, is er bijna geen vorm van correlatie tussen de setups te herkennen. Verder zien we dat de hoogste pieken niet bij een hogere  $q/m$  ratio liggen, maar dat deze juist bij de lagere liggen en dat dit niet heel erg veel van de filtering afhangt. De piek bij de niet gefilterde verdeling ligt significant verder naar rechts vergeleken met die van de enkel gefilterde verdeling dit terwijl verwacht werd dat het andersom zou zijn. Verder is op te merken dat de verdeling die hoort bij de dubbele filtratie zeer breed gespreid is, iets wat we juist bij de niet gefilterde opstelling hadden verwacht.



Figuur 9: Histogram van  $q/m$  tegen de hoeveel deeltjes die in dat gebied neersloegen. Deze resultaten horen bij een mengsel van goudcolloïden (AUPN100-25M van eurocomposix.eu), 1 op 1 verdund met ethanol die is gebruikt bij het vangen van deeltjes in de Paul val. Hierbij zijn drie verschillende opstellingen gebruikt om naar het effect van filtratie op de lading-overmassa ratio te kijken. Bij de niet gefilterde setup werd er van 102 deeltjes de neerslagfrequentie gemeten, bij alleen vooraf gefilterd, waren dit 68 deeltjes en bij dubbel gefilterd, vooraf en in de spuit zelf, werden er 73 deeltjes gemeten.

Wanneer men de Kolmogorov-Smirnov test toepast op de verdelingen om te kijken of ze uit dezelfde distributie komen, krijgen we de p-waarden

	Niet Gefilterd	Enkel Gefilterd	Dubbel Gefilterd
Niet Gefilterd	X	$1.18 \cdot 10^{-6}$	0.13
Enkel Gefilterd	$1.18 \cdot 10^{-6}$	X	$2.41 \cdot 10^{-7}$
Dubbel Gefilterd	0.13	$2.41 \cdot 10^{-7}$	X

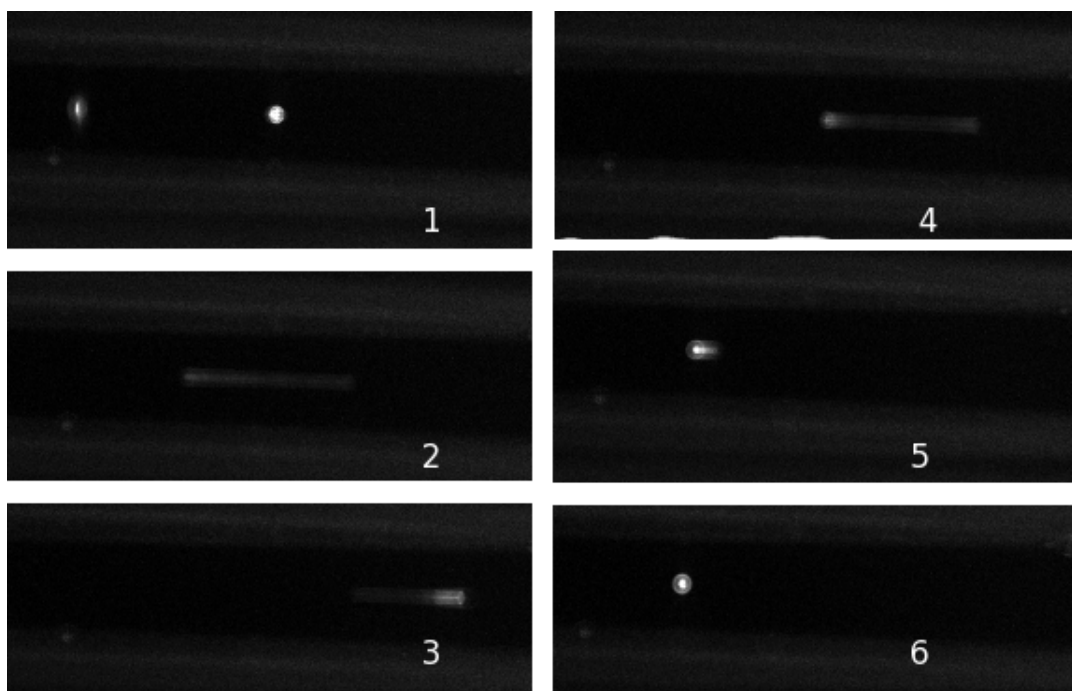
Hoe dichter de waarde van de Kolmogorov-Smirnov test bij 1 ligt hoe groter de kans dat de 2 datasets uit dezelfde verdeling komen. Zoals te zien is in deze tabel liggen de waarden van de test voor het enkel-dubbel gefilterd paar, en niet-enkel gefilterd paar ver van de 1 af waardoor we de nul-hypothese voor deze 2 paren kunnen verwerpen. De P-waarde voor het niet-dubbel gefilterd paar ligt boven de 10% wat aan geeft dat er een redelijke kans is dat de datasets uit dezelfde verdeling komen.

### 5.3 Observaties

Tijdens het meten zijn er meerdere opvallende observaties gedaan. De meesten hiervan zijn verklaard door de gebruikte opstelling een beetje aan te passen. Denk hierbij aan bijvoorbeeld tocht die de deeltjes een bepaalde kant op drijft en verholpen wordt door de vacuümkamer beter af te sluiten. Echter hebben er 2 opvallende situaties zich voor gedaan die we tot nu toe niet hebben kunnen verklaren.

De deeltjes in de val bewegen in de richting van de propagatie van de laser zoals hij in Fig. 7 is gepositioneerd. De gedeeltes die de vacuümkamer afsluiten zijn extra gechecked om te kijken of het geen tocht was vanaf de kant waar de laser de kamer in gaat die de deeltjes zo bewoog, dit bleek niet het geval te zijn. Het idee dat het lichtdruk kon zijn werd ook afgedaan toen de laser vanaf de andere kant de val in werd geleid en de deeltjes nu tegen de laser in bewogen.

Een andere merkwaardige observatie is het verplaatsen van deeltjes zonder zichtbare invloed van andere deeltjes. In Fig. 10 is te zien dat het deeltje niet op dezelfde plek blijft wanneer de frequentie naar beneden wordt gedraaid, het deeltje eindigt zelfs links van zijn beginpositie. Dit fenomeen is ook waargenomen in een geladen val waarbij een deeltje bij een bepaalde frequentie verdwijnt en bij een lagere frequentie opduikt op een andere plek. Er is geoppert dat een hoogfrequent en onzichtbaar aggegraat van links naar rechts beweegt en tussen beeld 3 en 4 sterft.



Figuur 10: Een deeltje dat van plek verwisselt naarmate de drijffrequentie van de val naar beneden wordt gedraaid, het linkerdeeltje slaat tussen beeld 1 en 2 neer. De stip links onderin op de staaf is een goed referentiepunt voor de positie van het deeltje. Er is hier goed te zien dat het deeltje eerst uitwijkt naar links waarna het zich ver naar rechts beweegt om vervolgens uit te komen op een positie links van zijn beginpunt.

## 6 Conclusie/Discussie

Aan Fig. 7 is al meteen te zien dat de hypothese die gesteld werd niet klopt. Naast dat de verdelingen niet overeen komen, bevinden de pieken zich aan de linkerkant, bij lage  $q/m$ , in plaats van aan de rechterkant, bij hoge  $q/m$ , van de verdeling. Verder blijkt uit de p-waarden,  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$ , die voort komen uit de Kolmogorov-Smirnov tests dat er een zeer kleine kans is dat de datasets van enkel-dubbel gefilterd paar en niet-enkel gefilterd uit dezelfde distributie komen. Het feit dat de Kolmogorov-Smirnov test een veel hogere waarde geeft voor de datasets van het niet-dubbel gefilterd paar, een p-waarde van 0.13, kan een statistische uitschieter zijn en zou verder moeten worden onderzocht met een veel grotere dataset.

De conclusie die we kunnen trekken uit de meetdata van dit onderzoek is dat de gestelde hypothese niet klopt en filtratie niet de verwachte invloed heeft op de ratio van  $q/m$ , we hebben geen idee wat de invloed van het filtreren is .

Om een goed beeld te krijgen van wat het effect van filtratie is, zou onder andere een veel grotere dataset kunnen worden genomen. De kennis van wat de massa  $m$  van de colloïden in  $q/m$  is zou ook een grote toevoeging hebben. Wanneer  $m$  gemeten is zou  $q$  uitgerekend kunnen worden en gekeken kunnen worden en zo beter begrepen worden hoe  $q/m$  tot stand komt sinds het enige wat we nu weten over  $q$ , is dat het een maximum waarde van  $q_r$  heeft, zie vergelijking 5.

Een manier om een grotere dataset te verkrijgen is door het proces te automatiseren. De frequentie werd in dit onderzoek met de hand gecontroleerd op een toongenerator. De toongenerator heeft een 'sweep' functie die het proces een stuk sneller zou maken wanneer men de camera een film laat maken die even lang duurt als de sweep zodat je aan de hand van de time-stamps kan zien bij welke frequentie het deeltje is neergeslagen. Dit is geprobeerd, echter lukte dit niet wegens niet functionerende apparatuur. De limiterende factor in het besparen van tijd zit hem in het uitpompen van de kamer. Met een beetje vaardigheid kostte dit ongeveer 40 minuten waardoor we al snel aan 70 minuten zaten voor 1 meting. Verder zou een breder beeld van de val een groot voordeel leveren omdat nu maar maximaal 9 deeltjes tegelijk waargenomen konden worden, waardoor er een kans bestaat dat je het neerslaan van een deeltje gemist wordt als dit buiten beeld gebeurt. Wat hier wel bij helpt is dat de afstand tussen de deeltjes in het vacuüm zo goed als overal gelijk is waardoor er een verschuiving is te zien in de waargenomen deeltjes wanneer er eentje buiten beeld neerslaat.

Een ander interessant onderzoek zou zijn om uit te vinden waarom deeltjes van posities veranderen naarmate de drijffrequentie van de val naar beneden wordt gedraaid, zoals beschreven in sectie 5.3, omdat er geen verklaring voor gevonden is.



## 7 Bronnen

- [1] *N. D. Kusters, Isolation of single gold nanoparticles, Utrecht University*(2014)
- [2] *R. E. March, An Introduction to Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry, J. Mass Spectrom. 32, 351 – 369*(1997)
- [3] *K Hiraoka, Fundamentals of Mass Spectrometry, Springer Science + Business Media New York* (2013)
- [4] *S S Mao, Laser Ablation Fundamentals And Applications, University of California* (2005)
- [5] *E. Cunningham, "On the velocity of steady fall of spherical particles through fluid medium," Proc. Roy. Soc. A83(1910)357.*

## Dankwoord

Hierbij wil ik James Findley de Regt bedanken voor zijn begeleiding en hulp bij de onderzoek. Jouw hulp heeft me een goede zet in de rug gegeven aan het begin en het geduld en begrip dat je toonde was erg fijn tijdens deze 4 maanden.

## 8 Appendix

### 8.1 Appendix A: Mathieu

De Mathieu vergelijkingen zijn essentieel om de stabiliteit van deeltjes te kunnen begrijpen, in deze appendix volgt een afleiding naar de stabiliteitsfactoren die in dit onderzoek van toepassing zijn.

De Paul val zorgt voor een elektrisch potentiaal van de vorm

$$\phi = A(\lambda x^2 + \sigma y^2 + \gamma z^2) \quad (6)$$

De Laplace vergelijkingen leiden tot

$$\nabla\phi = 2A(\lambda + \sigma + \gamma) = 0 \quad (7)$$

We definiëren de z-as parallel aan de val en stellen dat  $\lambda = -\sigma = 1$  en  $\gamma = 0$ . Zoals te zien in Fig. 11 is de afstand vanuit het midden van de val tot de staven op de y-as gelijk aan  $y_0$  en op de x-as gelijk aan  $x_0$ , met  $x_0 = y_0 = r_0$  en stellen we het potentiaalverschil tussen de staven op de y-as gelijk aan  $\phi_{yy}$  en op de x-as gelijk aan  $\phi_{xx}$ . Dan volgt:

$$y = 0, \quad x_0^2 = r_0^2, \quad \phi_{xx} = Ar_0^2 \quad (8)$$

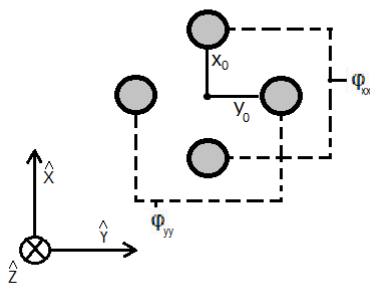
$$x = 0, \quad y_0^2 = r_0^2, \quad \phi_{yy} = -Ar_0^2 \quad (9)$$

Er geldt dat  $\phi_0 = \phi_{xx} - \phi_{yy}$  met als gevolg dat

$$\phi_0 = 2Ar_0^2 \quad (10)$$

Wat ons een voorfactor  $A = \phi_0/2r_0^2$  geeft en

$$\phi = \frac{\phi_0}{2r_0^2}(x^2 - y^2) \quad (11)$$



Figuur 11: Schematische weergave van val-parameters. Hierbij zijn  $\phi_{xx}$  en  $\phi_{yy}$  de potentialen van de respectievelijke staven en  $y_0$  en  $x_0$  de afstanden vanaf het midden van de val tot de respectievelijke staven waarbij  $x_0 = y_0 = r_0$

Dit potentiaalveld zorgt voor een elektrisch veld met de vorm

$$E = \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{\phi_0}{r_0^2}x \\ -\frac{\phi_0}{r_0^2}y \\ 0 \end{pmatrix} \quad (12)$$

Aan de hand van de bewegingsvergelijking in de x-richting

$$F_x = m \frac{\delta^2 x}{\delta t^2} = -e \frac{\delta \phi}{\delta x} \quad (13)$$

waarbij m de massa en e de lading van het deeltje is. Met een toegepaste spanning van de vorm  $\phi_0 = 2(U + V \cos(\omega t))$ , met U de gelijkspanning en V de hoogfrequent wisselspanning van de val en de hoeksnelheid  $\omega$ , volgens:  $\omega = 2\pi f$ , gerelateerd is aan de werkfrequentie van de val. We krijgen dan:

$$m \frac{\delta^2 x}{\delta t^2} = -e \frac{\phi_0}{r_0^2} x = -2e \frac{U + V \cos(\omega t)}{r_0^2} x \quad (14)$$

$$\frac{\delta^2 x}{\delta t^2} + \frac{2e}{mr_0^2} (U + V \cos(\omega t)) x = 0 \quad (15)$$

Hetzelfde kunnen we doen voor de y-richting. Dat geeft:

$$\frac{\delta^2 y}{\delta t^2} - \frac{2e}{mr_0^2} (U + V \cos(\omega t)) y = 0 \quad (16)$$

Als we Eq. 15 en Eq. 16 naast de algemene Mathieu vergelijkingen leggen

$$\frac{\delta^2 x}{\delta \epsilon^2} + (a + 2q \cos(2\epsilon)) x = 0 \quad (17)$$

$$\frac{\delta^2 y}{\delta \epsilon^2} + (a + 2q \cos(2\epsilon)) y = 0 \quad (18)$$

Dan zien we  $\epsilon = \omega t/2$  wat geeft:  $\frac{\delta}{\delta t} = \frac{\omega}{2} \frac{\delta}{\delta \epsilon}$  en  $\frac{\delta^2}{\delta t^2} = \frac{\omega^2}{4} \frac{\delta^2}{\delta \epsilon^2}$  en met Eq. 15

$$\frac{\omega^2}{4} \frac{\delta^2 x}{\delta \epsilon^2} + \left( \frac{2eU}{mr_0^2} + \frac{2eV}{mr_0^2} \cos(\omega t) \right) x = 0 \quad (19)$$

Als we dit naast de Mathieu vergelijking voor de x-richting houden zien we dat:

$$a_x = \frac{8eU}{mr_0^2 \omega^2} \quad (20)$$

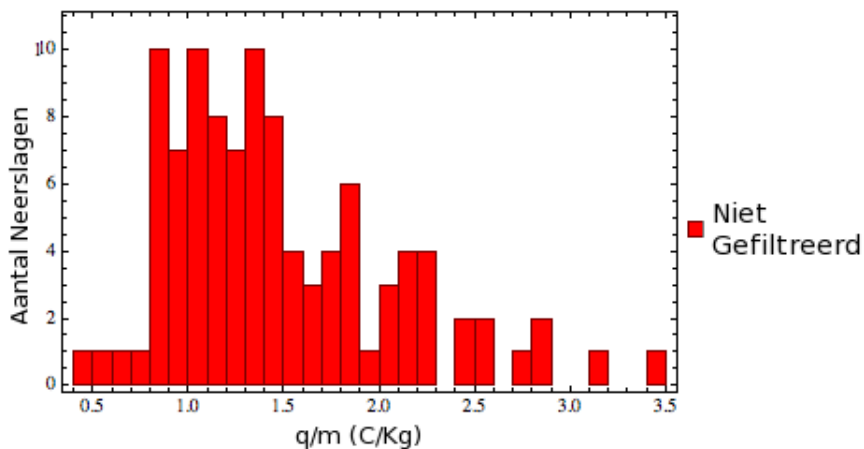
$$q_x = \frac{4eV}{mr_0^2 \omega^2} \quad (21)$$

Voor de y-richting geldt:  $a_y = -a_x$  en  $q_y = -q_x$

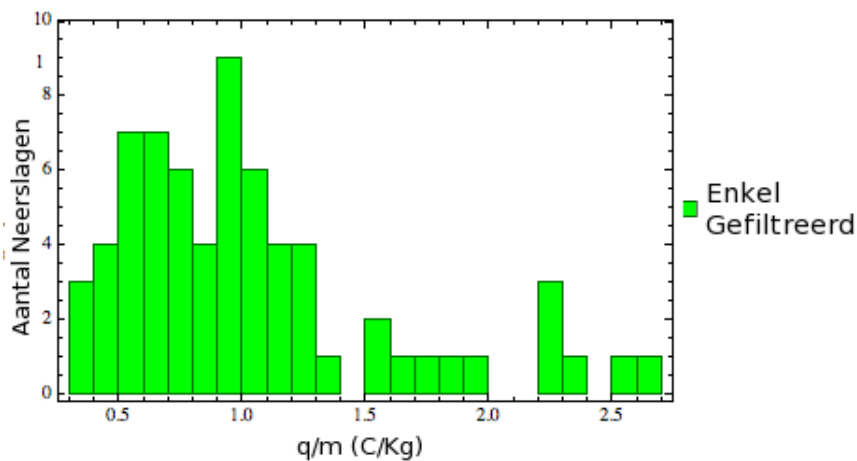
$$a_y = -\frac{8eU}{mr_0^2 \omega^2} \quad (22)$$

$$q_y = -\frac{4eV}{mr_0^2 \omega^2} \quad (23)$$

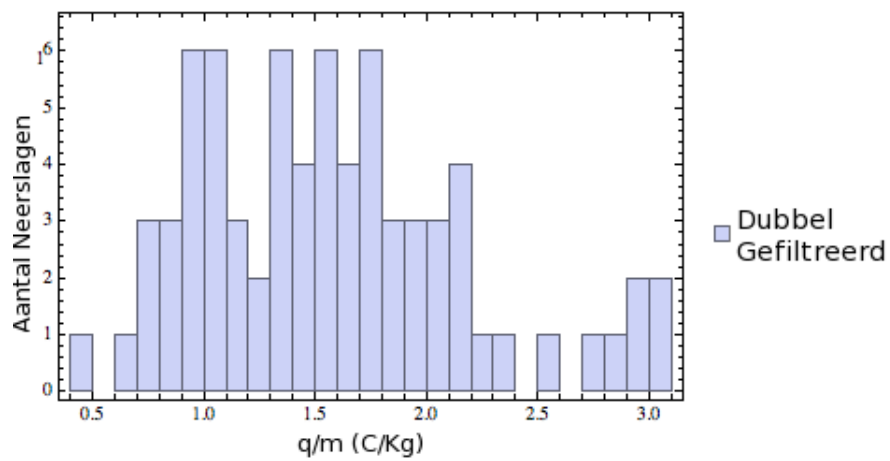
## 8.2 Appendix B: Resultaten



Figuur 12: Histogram van  $q/m$  tegen de hoeveel deeltjes die in dat gebied neersloegen. Deze resultaten horen bij een niet gefiltreerd mengsel van goudcolloïden (AUPN100-25M van eurocomposix.eu), 1 op 1 verdund met ethanol



Figuur 13: Histogram van  $q/m$  tegen de hoeveel deeltjes die in dat gebied neersloegen. Deze resultaten horen bij een mengsel van goudcolloïden (AUPN100-25M van eurocomposix.eu), 1 op 1 verdund met ethanol die voor de elektro spray 1 keer gefiltreerd is voordat het mengsel door de spuit ging



Figuur 14: Histogram van  $q/m$  tegen de hoeveel deeltjes die in dat gebied neersloegen. Deze resultaten horen bij een mengsel van goudcolloïden (AUPN100-25M van eurocomposix.eu), 1 op 1 verdund met ethanol dat gefiltreerd werd voordat het de spuit in ging en nogmaals met een filter in de spuit.