

Методы статистического и динамического рассеяния света для исследования наночастиц и макромолекул в растворах

Пискунова Ольга, Делинkevич Мария, Б06-205

12 сентября 2024 г.

1 Цель работы

Оценить размер частиц в бразцах Au и S с помощью методов статического (CPC) и динамического рассеяния света (ДРС).

1.1 Задачи

- построить зависимость обратного времени корреляции от квадрата волнового вектора рассеяния;
- построить индикатрису рассеяния;
- проанализировать автокорреляционную функцию;
- оценить гидродинамический радиус частиц

1.2 Оборудование

спектрометр Photocor Complex, программа DynaLS, коллоидный раствор золота Au, раствор серы S в ацетоне.

2 Теория

2.1 Введение

Рассеяние – это процесс, в котором молекула или частица заимствует у распространяющейся в среде электромагнитной волны некоторую долю энергии и впоследствии излучает эту энергию в окружающее пространство. Его можно представить в виде схемы из двух частей – возбуждение и переизлучение. В результате могут происходить изменения характеристик потока излучения: пространственного распределения интенсивности, частотного спектра, поляризации. Помимо переизлучения, часть энергии падающей электромагнитной волны может быть преобразована в другие виды энергии (например, в тепло) – происходит поглощение.

Различают два типа рассеяния. Неупругое рассеяние, приводящее к появлению в рассеянном свете линий $\omega_0 \pm \Omega$, смещённых по частоте относительно возбуждающего излучения ω . **Упругое** – рассеяние света, сопровождающееся перераспределением энергии между излучением и веществом, происходящее без существенного изменения частоты. Диапазоны:

1. *Рэлея* ($d < \lambda/15$) - все элементарные диполи рассеивающей частицы излучают в одной фазе;
2. *Ми* ($\lambda/15 \geq d \geq \lambda$) - переизлучение первичной волны элементарными диполями;
3. *Фраунгофера* ($d > \lambda$) - преимущественно происходит процесс дифракции. Методы ДРС и CPC основываются на предположении об упругом рассеянии света.

2.2 Метод статистического рассеяния света

В экспериментах по CPC регистрируется усреднённая по времени интенсивность рассеянного образца света. Анализ угловых зависимостей и зависимостей от концентрации интенсивности рассеянного света позволяет получить информацию о размерах и некоторых (влияющих на масштаб флуктуаций оптических свойств) термодинамических свойствах рассеивающих центров. Во многих практических

приложениях используются макромолекулы и частицы с размерами в диапазоне от нанометров до микрон. Под размером в методах СРС подразумевается радиус инерции - R_g - величина, характеризующая распределение элементарных излучателей в частице или макромолекуле:

$$R_g^2 = \frac{\sum_i m_i r_i^2}{\sum_i m_i}$$

Суммарная интенсивность рассеянного света I зависит от длины световой волны λ (в вакууме), интенсивности падающего света I_0 , рассеивающего объёма ω , расстояния от рассеивающего объёма до приёмника x , поляризуемости частицы α , концентрации рассеивающих частиц n_0 и угла рассеяния θ :

$$I = \frac{16^4}{\lambda^4 x^2} \alpha^2 n_0 \Omega I_0 P(\theta)$$

где $P(\theta)$ - коэффициент формы. Поляризуемость излучающей частицы, пропорциональна объёму частицы, если образующие частицу элементарные диполи излучают в одной фазе (это условие выполняется для достаточно малых частиц) $\alpha \sim d^3$. Из приведённой выше формулы следует, что интенсивность пропорциональна шестой степени размера частицы: $I \sim \alpha^2 \sim d^6$.

Индикатриса рассеяния - диаграмма направленности излучения, графически отображающая зависимость интенсивности рассеянного света от угла рассеяния. Вид угловой зависимости рассеяния $P(\theta)$ определяется размерами и формой рассеивающих частиц.

В зависимости от размеров рассеивающих частиц, показателей преломления и направления наблюдения интерференция волн может усиливать или ослаблять интенсивность рассеянного света. В случае рэлеевского рассеяния все диполи внутри частицы излучают в одной фазе, поэтому интенсивность рассеянного излучения для всех θ совпадает с максимально возможной (при заданном количестве элементарных диполей). Для более крупных частиц удобно провести нормировку на максимальную интенсивность рассеянного излучения, рассчитываемую по теории Рэлея. Эффекты интерференции описываются коэффициентом формы $P(\theta)$, введенным ранее:

$$I(\theta) = P(\theta)I(0) = P(\theta)I_{Rayleigh}$$

Коэффициент формы всегда меньше или равен 1.

2.3 Метод динамического рассеяния света

Методы динамического светорассеяния позволяют определить время жизни флуктуации. Одной из разновидностей ДРС является метод фотонной корреляционной спектроскопии.

В данном методе изучается корреляция (во времени) количества фотонов, рассеянных образцом в заданном направлении. В качестве источника излучения используется лазер. Электромагнитные волны, рассеянные соседними частицами, интерферируют друг с другом. Возникающие при этом временные флуктуации интенсивности рассеянного света формируют на фотодетекторе сигнал $I(t)$, характерные времена изменений которого обусловлены броуновским движением рассеивающих частиц.

Прибор, называемый коррелятором, который строит автокорреляционную функцию сигнала. вткорреляционная функция показывает корреляцию значений сигнала (в данном случае – интенсивности рассеянного света) измеренных через промежуток времени τ .

$$g_2(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle \quad (1)$$

АКФ электрического поля, называемая корреляционной функцией первого порядка (в отличие от корреляционной функции второго порядка для интенсивности поля), вводится аналогично:

$$g_1(\tau) = \langle E^*(t)E(t + \tau) \rangle \quad (2)$$

Электрическое поле как падающей, так и рассеянной волн линейно поляризовано, поэтому рассмотрим только z-компоненту поля. Электрическое поле световой волны, рассеянной на флуктуациях показателя преломления среды в направлении вектора k' , можно представить в виде $E(t) = \delta E(t) * e^{-i\omega_0 t}$.

Здесь подразумевается, что флуктуации представлены в виде пространственного Фурье-разложения. В соответствии с гипотезой Онзагера, релаксация микроскопических флуктуаций концентрации к равновесному состоянию может быть описана уравнением диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C. \quad (3)$$

Согласно этому уравнению флуктуации концентрации экспоненциально затухают с течением времени. Причём величина, обратная времени жизни такой флуктуации, равна:

$$1/t_c = D \cdot q^2. \quad (4)$$

В этом случае автокорреляционная функция электрического поля рассеянного излучения затухает также по экспоненциальному закону с тем же характерным временем. Таким образом, по результатам аппроксимации автокорреляционной функции интенсивности рассеянного света можно определить коэффициент диффузии частиц. Далее, исходя из него, размер частиц может быть найден из формулы Стокса–Эйнштейна:

$$D = \frac{k_b T}{6\pi R \eta}. \quad (5)$$

3 Прибор

В данной работе используется Photocor Complex для измерения параметров диспергированных в жидкости наноразмерных частиц.

На жестком основании смонтированы прецизионный гониометр и оптическая скамья, на которой размещены диодный лазер Photocor-DL ($\lambda_0 = 658.6$ нм) и фокусирующий узел. Термостат и адаптер кювет установлены на гониометре коаксиально с его осью. На поворотной консоли гониометра располагается фотоприемный блок, в состав которого входит приемная оптическая система со сменной диафрагмой выбора апертуры, малошумящий фотоумножитель, работающий в режиме счета фотонов, быстрый усилитель-дискриминатор со сквозным по постоянному току трактом и специальный высоковольтный источник питания ФЭУ без паразитных корреляций.

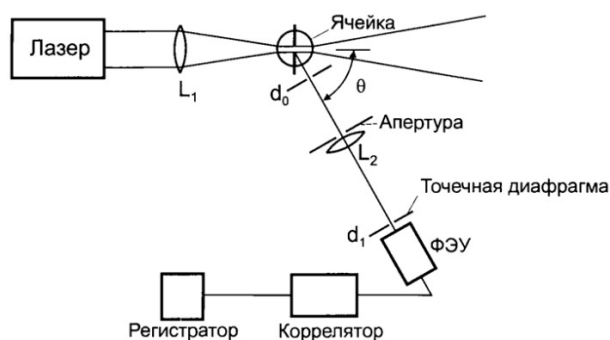


Рисунок 1 – Принципиальная схема прибора.

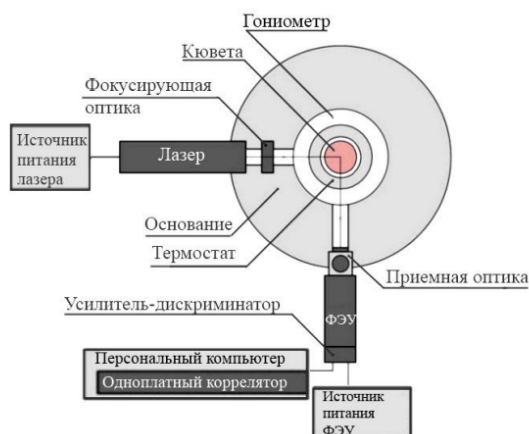


Рисунок 2 – Схема прибора Photocor Complex.

4 Ход работы

В данной работе исследовались два образца: золь золота и сера в ацетоне. Кювета с исследуемым раствором помещается в кюветное отделение анализатора. Пучок света, испускаемый лазером, рассеивается на дисперсных частицах, находящихся в растворе. Рассеянный свет принимается системой счета фотонов, сигнал с выхода которой подается на вход коррелятора. Коррелятор накапливает корреляционную функцию флуктуаций интенсивности рассеянного света. По завершении выбранного времени измерения корреляционная функция передается в компьютер в виде функции, связанной с АКФ линейной зависимостью. Фотоприемный блок фиксируется под определенным углом от 20° до 140° . Компьютер (программа обработки DynaLS, описанная ниже) рассчитывает размер частиц, обрабатывая измеренную корреляционную функцию.

4.1 Сера

4.1.1 Оценка размера частиц

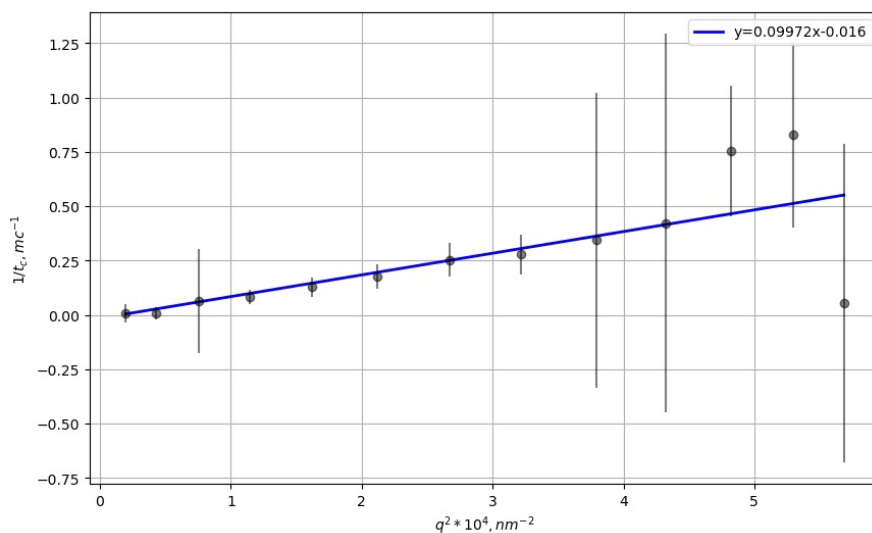


Рисунок 3 – Зависимость обратного времени когерентности от квадрата разности волновых векторов.

По зависимости из формулы 4:

$$D = (99,7 \pm 5,6) \cdot 10^{13} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$$

С помощью формулы 5 определим радиус частиц серы:

$$R = (245 \pm 25) \text{ нм}$$

4.1.2 Индикатриса рассеяния

Угол рассеяния, θ	$\sin\theta$	I_θ	$I_\theta \sin\theta / I_{90}$
0,35	0,342898	900000	3,055525
0,52	0,49688	590000	2,902567
0,7	0,644218	385000	2,455681
0,87	0,764329	280000	2,118932
1,05	0,867423	196000	1,683316
1,22	0,939099	150000	1,394702
1,4	0,98545	115000	1,122047
1,57	1	101000	1
1,75	0,983986	81000	0,789137
1,92	0,939645	73800	0,686592
2,09	0,868215	72000	0,618925
2,27	0,765355	77500	0,587277
2,44	0,645435	96500	0,616678

Рисунок 4 – Данные для построения индикатрисы рассеяния.

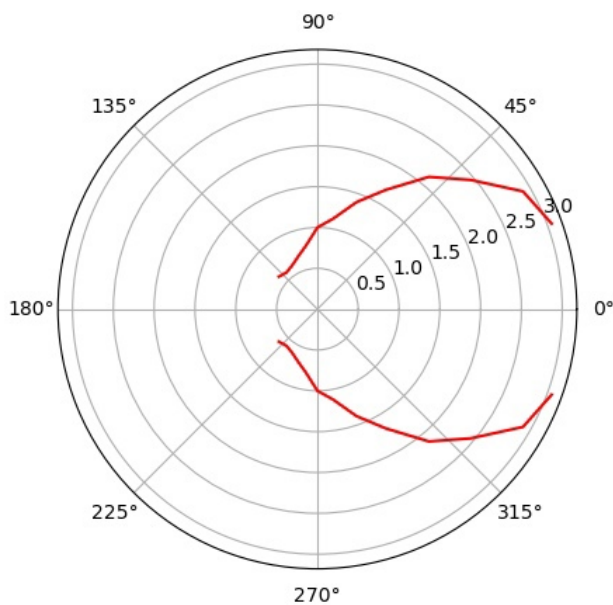


Рисунок 5 – Зависимость интенсивности рассеянного света от угла рассеяния.

Индикатриса рассеяния асимметрична, что говорит о росте размера частиц. Похоже, применимо приближение Ми.

Угол рассеяния, θ	$\sin\theta$	I_θ	$I\sin\theta/I_{90}$
0,35	0,342898	886000	0,964468
0,52	0,49688	625000	0,985873
0,7	0,644218	497000	1,016432
0,87	0,764329	428000	1,038517
1,05	0,867423	382000	1,051923
1,22	0,939099	340000	1,013631
1,4	0,98545	317000	0,991707
1,57	1	315000	1
1,75	0,983986	314000	0,980862
1,92	0,939645	327000	0,975441
2,09	0,868215	345000	0,950902
2,27	0,765355	395000	0,959731
2,44	0,645435	462000	0,946638

Рисунок 7 – Данные для построения индикатрисы рассеяния.

4.2 Золото

4.2.1 Оценка размера частиц

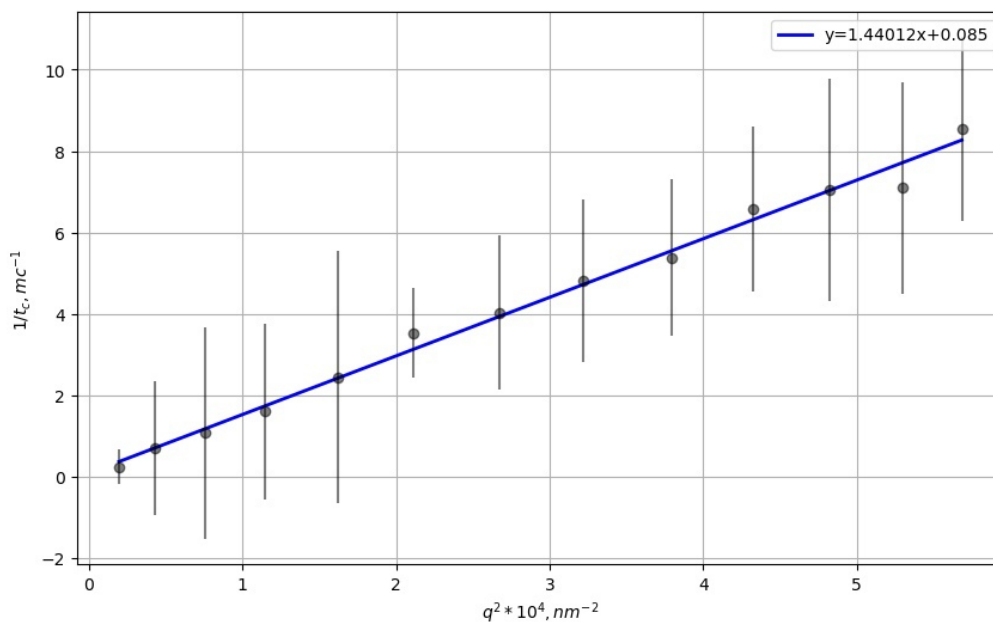


Рисунок 6 – Зависимость обратного времени когерентности от квадрата разности волновых векторов.

По зависимости из формулы 4:

$$D = (144,0 \pm 7,8) \cdot 10^{13} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$$

С помощью формулы 5 определим радиус частиц золота:

$$R = (17 \pm 5) \text{ нм}$$

4.2.2 Индикатриса рассеяния

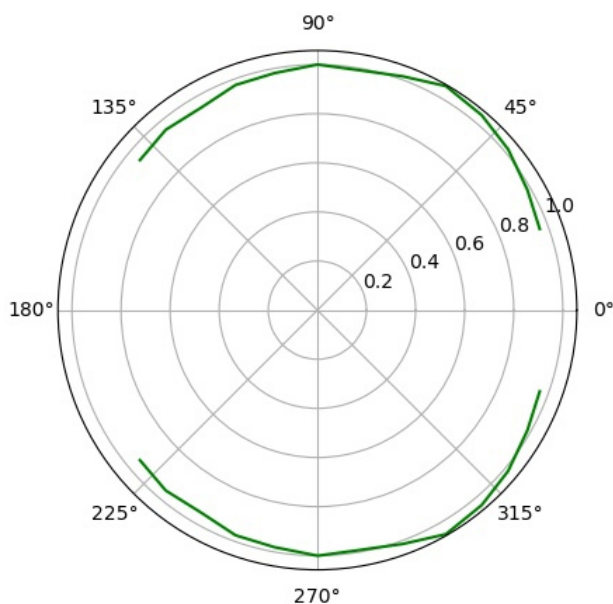


Рисунок 8 – Диаграмма в полярных координатах зависимости интенсивности рассеянного света от угла рассеяния.

Интенсивность излучения равномерно распределена на всех измеренных значениях углов, следовательно, наблюдаем рэлеевский характер рассеивания на коллоидном растворе золота, тогда частицы не превышают $\lambda/15 \leq 44$ нанометров в размере.

4.3 Автокорреляционная функция

Для угла 90° для образцов серы и золота проведем анализ автокорреляционной функции, имеющей следующий вид:

$$G(t) = \langle I(t)I(t - \tau) \rangle = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} I(t)I(t - \tau) dt \quad (6)$$

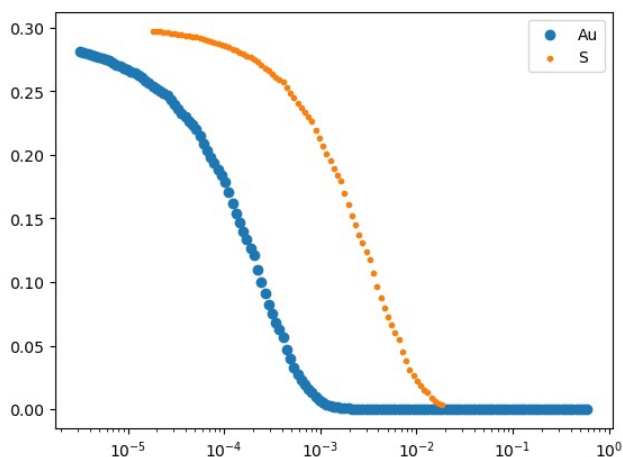


Рисунок 9 – Автокорреляционная функция для серы и золота.

Видно, что частицы золота меньше, т.к. экспонента начинает убывать на меньших каналах соответствующих меньшим временам. Каналы и времена сконвертированы в соответствии с руководством пользователя ($\tau = 2^{n/8} \cdot 10^{-7}$).

Приблизим кривые экспонентой:

$$g_1(\tau) = p \exp\left(-\frac{\tau}{t_c}\right)$$

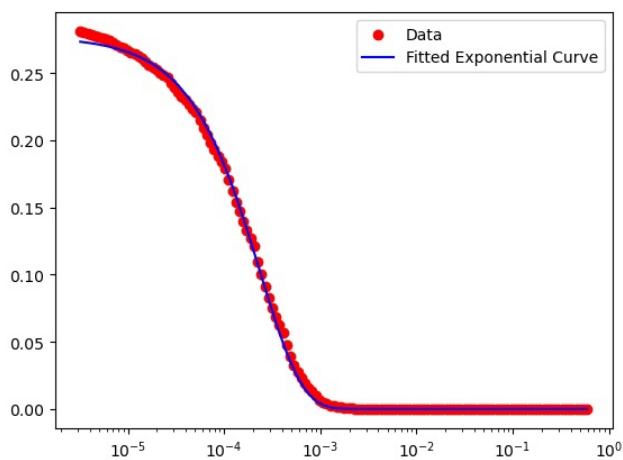


Рисунок 10 – Автокорреляционная функция для золота.

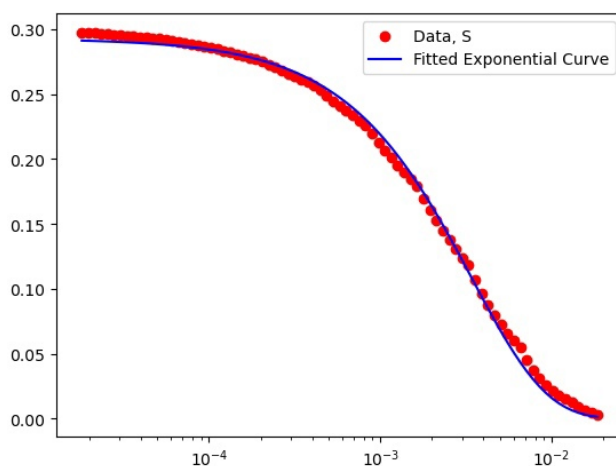


Рисунок 11 – Автокорреляционная функция для серебра.

$$Au : t_c = 0.00023715 \text{ сек}$$

$$S : t_c = 0.003435 \text{ сек}$$

При 90° : $q = 0.018 \text{ нм}^{-1}$. Тогда из формул 4 и 5: $R_{Au} = (19 \pm 2) \text{ нм}$, $R_S = (273 \pm 20) \text{ нм}$.

5 Вывод

В результате применения метода статического рассеяния (СПС) света получены индикатрисы рассеяния серебра S и золота Au. Из диаграммы оценка размера частиц: для золота - десятки нм, для серебра - сотни нм. Для оценки размера частиц был также применен метод динамического рассеяния света (ДРС). В результате для частицы золота оценочный средний размер 17 нм, серебра - 245 нм. По результатам анализа автокорреляционной кривой размер частиц золота 19 нм, серебра - 273 нм. Результаты совпали в пределах погрешности.