

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Физтех-школа биологической и медицинской физики

**Отчёт о выполнении лабораторной работы**  
Методы статического и динамического рассеяния света  
для исследования наночастиц и макромолекул в  
растворах

Авторы:  
Акимов Максим  
Кондратюк Наталья

Б06-206

Долгопрудный  
22 сентября 2024 года

# 1 Аннотация

**Цель работы** : Оценить размер частиц в образцах с помощью методов статического (СРС) и динамического рассеяния света (ДРС), а также познакомиться с соответствующим этим методам техническим оборудованием.

**Задачи** :

- ознакомиться с содержанием работы; разобраться с работой спектрометра Photocor Complex и соответствующего ПО (Photocor/DynaLS);
- определить размер частиц в образцах с применением программ Photocor и DynaLS; сравнить полученные результаты и погрешности; сделать выводы об этих данных;
- провести измерения автокорреляционной функции для разных углов рассеяния; построить индикатрису рассеяния; оценить размер частиц по её виду;
- обработать данные, сделать выводы о соответствии результатов теоретически ожидаемым, сделать выводы о работе в целом, сдать и оформить отчёт о выполнении лабораторной работы.

## 2 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  $\omega$ . **Упругое** – рассеяние света, сопровождающееся перераспределением энергии между излучением и веществом, происходящее без существенного изменения частоты. Диапазоны:

1. *Рэля* ( $d < \frac{\lambda}{15}$ ) - все элементарные диполи рассеивающей частицы излучают в одной фазе;
2. *Ми* ( $\frac{\lambda}{15} \leq d \leq \lambda$ ) - переизлучение первичной волны элементарными диполями;
3. *Фраунгофера* ( $d > \lambda$ ) - преимущественно происходит процесс дифракции. Методы ДРС и СРС основываются на предположении об упругом рассеянии света. В теории Рэля предполагается, что электромагнитное излучение, проходя через среду, взаимодействует с ней, индуцируя появление диполей, являющихся источником вторичного излучения, распространяющегося во всех направлениях, кроме своей оси, с той же длиной волны, что и падающий свет.

Теория Ми применяется, когда характерные размеры рассеивающих центров соизмеримы со световой длиной волны. В этом случае интенсивность рассеяния зависит как от концентрации раствора, так и от угла рассеяния.

Если же размер частицы превышает длину волны падающего света, то происходит преимущественно процесс дифракции (Фраунгофера). Информация о размере частицы заключается в величине малого угла дифракционного расхождения.

### 2.1 Метод статического рассеяния света

В экспериментах по СРС регистрируется усреднённая по времени интенсивность рассеянного образцом 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  $\lambda$  (в вакууме), интенсивности падающего света  $I_0$ , рассеивающего объёма  $\omega$ , расстояния от рассеивающего объёма до приёмника  $x$ , поляризуемости частицы  $\alpha$ , концентрации рассеивающих частиц  $n_0$  и угла рассеяния  $\theta$ :

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

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  $\theta$  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:

$$I(\Theta) = P(\Theta)I(0)$$

Коэффициент формы всегда меньше или равен 1.

## 2.2 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 изменения которого обусловлены броуновским движением рассеивающих частиц.

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

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

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  $E(t) = \delta E(t) * e^{-i\omega_0 t}$ . Медленно меняющаяся со временем амплитуда поля  $\delta E(t)$  пропорциональна флуктуации концентрации рассеивающих частиц

с волновым вектором  $q$ , ответственным за рассеяние согласно условию Брэгга:

$$\delta C_{\vec{q}}(\vec{r}, t) = \delta A \cdot \sin(\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (3)$$

$$\delta E(t) = A \cdot \delta C_{\vec{q}}(\vec{r}, t). \quad (4)$$

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:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C. \quad (5)$$

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

$$1/t_c = D \cdot q^2. \quad (6)$$

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:

$$D = \frac{k_b T}{6\pi R \eta}. \quad (7)$$

### 3 Описание установки

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 установлен 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.

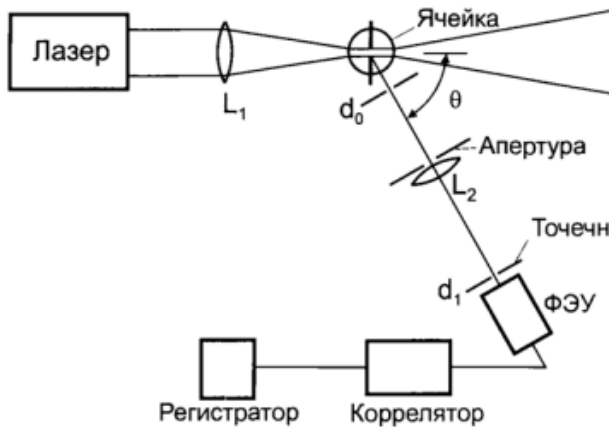


Рис. 1: Принципиальная схема прибора.

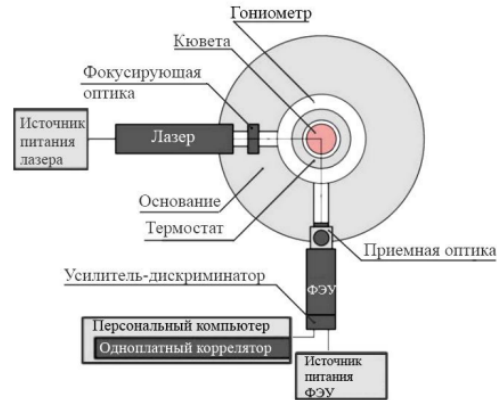


Рис. 2: Схема прибора Photocor Complex.

## 4 Результаты и обсуждение

В работе метод динамического рассеяния света применялся к двум коллоидным растворам: раствор серы в ацетоне и золь золота. В обоих случаях измерения проходили по следующей схеме:

- Кювета с исследуемым раствором помещалась в соответствующее отделение прибора Photocor Complex;
- На кювету падает свет от лазера, который рассеивается на коллоидных частицах в растворе;
- Рассеянный свет под некоторым фиксированным углом детектируется приёмной оптикой и через ФЭУ попадает в регистратор, а затем в компьютер (угол пробегает значения от  $20^\circ$  до  $140^\circ$  с шагом в  $10^\circ$ );
- С помощью программ Photocor и DynaLS на выходе получаем следующие данные: интенсивность рассеяния (+STD) и время корреляции (+STD);

Дальнейшая обработка данных сводится к построению зависимости из формулы (6), определению коэффициента диффузии и размера частиц по формуле (7). При этом модуль вектора рассеяния высчитывается по следующей формуле:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$$

Для определения характера рассеяния частиц и определения примерного соотношения длины волны  $\lambda$  и размера частиц  $d$  строится индикатриса рассеяния - зависимость  $\frac{I_\theta \sin \theta}{I_{90}}$  от  $\theta$  в декартовых и полярных координатах.

### 4.1 Коллоидный раствор золотых частиц

Коллоидный раствор золотых частиц приготавливался в дистиллированной воде. Таким образом, показатель преломления раствора очень близок к таковому для дистиллированной воды:  $n \approx 1,333$ . Соберём полученные экспериментальные данные и вычисления на их основе в Таблицу 2. По этим данным построим

Таблица 1: Данные ДРС для коллоидного раствора золотых частиц

$\theta, ^\circ$	$q, \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$	$t_c, \text{ мс}$	$STD$	$I, \cdot 10^3 \text{ усл. ед.}$	$STD, \cdot 10^3$
20	0,44	4,379	0,982	835	40
30	0,66	1,767	0,603	630	20
40	0,87	1,123	0,272	495	15
50	1,07	0,713	0,23	418	6
60	1,27	0,453	0,179	366	6
70	1,46	0,335	0,101	356	8
80	1,63	0,288	0,085	338	6
90	1,80	0,213	0,027	328	8
100	1,95	0,183	0,052	330	5
110	2,08	0,183	0,051	351	5
120	2,20	0,157	0,037	370	6
130	2,31	0,135	0,039	402	10
140	2,39	0,713	0,144	468	6

зависимость  $\frac{1}{t_c}(q^2)$ , изображённую на Рис. 3

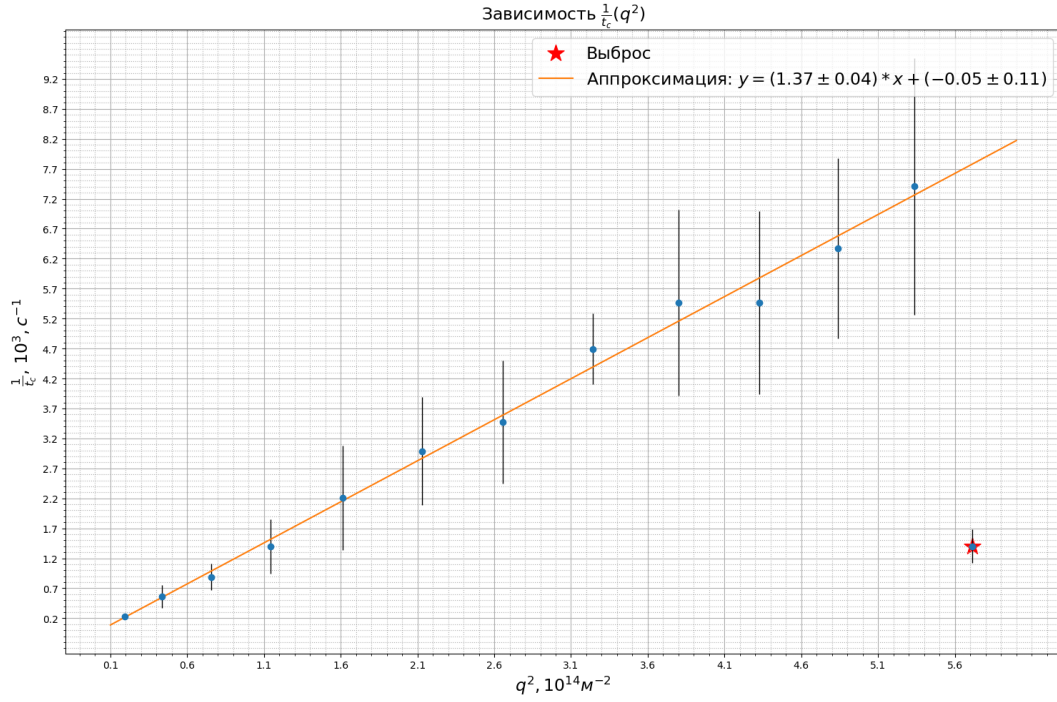


Рис. 3: Зависимость  $\frac{1}{t_c}(q^2)$  для ДРС золя золота.

По МНК и с учётом погрешностью МНК и погрешностью анализируемых данных получаем следующее значение коэффициента диффузии:

$$D = (1,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$$

Оценим размер частиц по формуле (7) ( $T = 295 \text{ K}$ ,  $\eta(20^\circ \text{C}) = 0,9579 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$ ):

$$R = (16 \pm 6) \text{ нм}, d = (32 \pm 12) \text{ нм}$$

Учитывая длину волны лазера, можем отметить, что в данном случае применима теория рассеяния Рэлея:  $d < \frac{\lambda}{15}$ .

Чтобы окончательно в этом убедиться, построим индикатрисы рассеяния в декартовых и полярных координатах (Рис. 4 и Рис. 5)

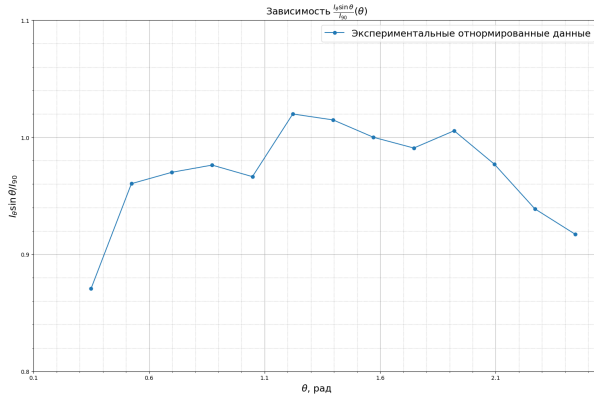


Рис. 4: Индикатриса рассеяния в декартовых координатах.

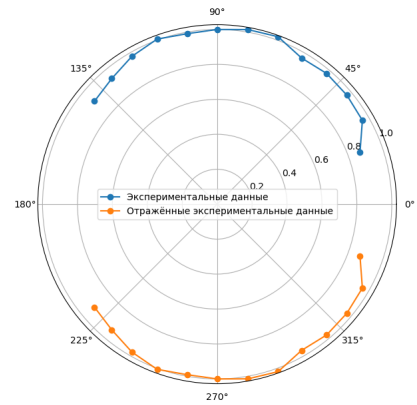


Рис. 5: Индикатриса рассеяния в полярных координатах.

Оценивая индикатрису в декартовых координатах, можно отметить, что нормированное значение интенсивности хоть и меняется, но укладывается в 10% погрешность. Также заметно, что в полярных координатах, в целом, индикатрисы выглядят симметрично. Следовательно, наши предположения о рассеянии Рэля были верны и оценка для размеров частиц золота применима ( $d < \frac{\lambda}{15} = 43,9$  нм)

## 4.2 Коллоидный раствор серы в ацетоне

Аналогичную обработку проведём для коллоидного раствора серы.

Таблица 2: Данные ДРС для коллоидного раствора серы

$\theta, ^\circ$	$q, \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$	$t_c, \text{ мс}$	$STD$	$I, \cdot 10^3 \text{ усл. ед.}$	$STD, \cdot 10^3$
20	0,44	42,34	4,95	1250	150
30	0,66	26,9	6,62	860	80
40	0,87	17,09	5,356	630	50
50	1,07	8,02	2,91	480	40
60	1,27	5,094	1,703	400	25
70	1,46	4,379	1,577	345	30
80	1,63	3,236	0,846	295	15
90	1,8	1,767	0,546	280	10
100	1,95	2,056	0,793	260	10
110	2,08	2,056	0,531	250	10
120	2,2	2,056	0,499	244	10
130	2,31	1,519	0,412	260	12

По этим данным построим зависимость  $\frac{1}{t_c}(q^2)$ , изображённую на Рис. 6

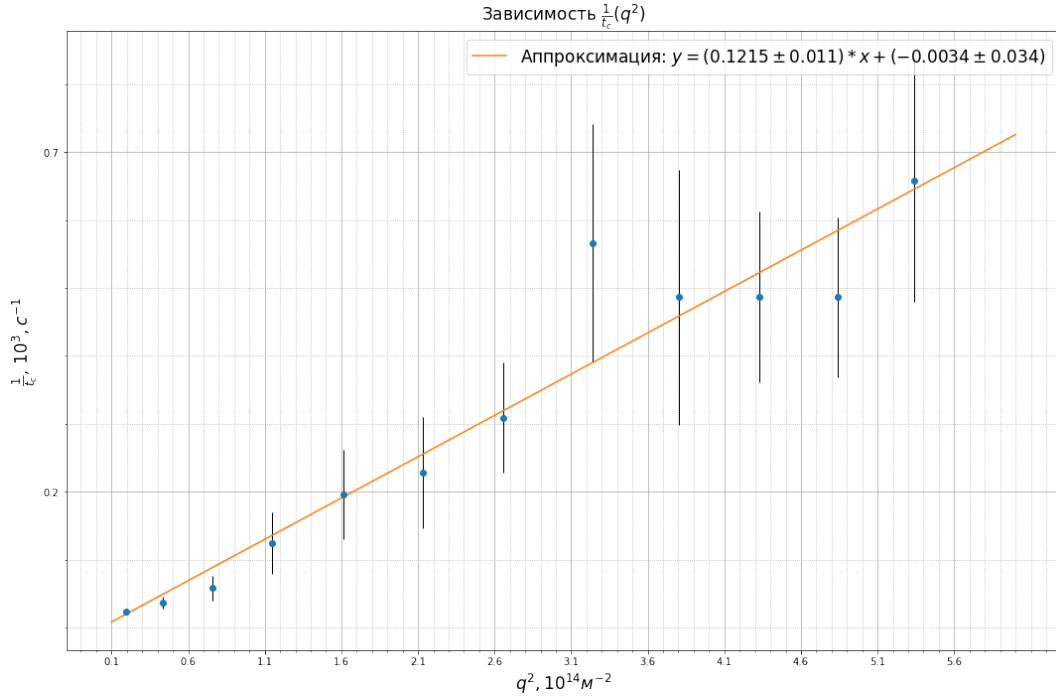


Рис. 6: Зависимость  $\frac{1}{t_c}(q^2)$  для ДРС коллоидного раствора серы.

По МНК и с учётом погрешности МНК и погрешностью анализируемых данных получаем следующее

значение коэффициента диффузии:

$$D = (0,12 \pm 0,05) \cdot 10^{-11} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}$$

Оценим размер частиц по формуле (7):

$$R = (184 \pm 76) \text{ нм}, d = (368 \pm 152) \text{ нм}$$

Учитывая длину волны лазера, можем отметить, что в данном случае применима теория рассеяния Ми:  $d > \frac{\lambda}{15}$ . А также, рассмотрим индикатрисы рассеяния в декартовых и полярных координатах (Рис. 7 и 8).

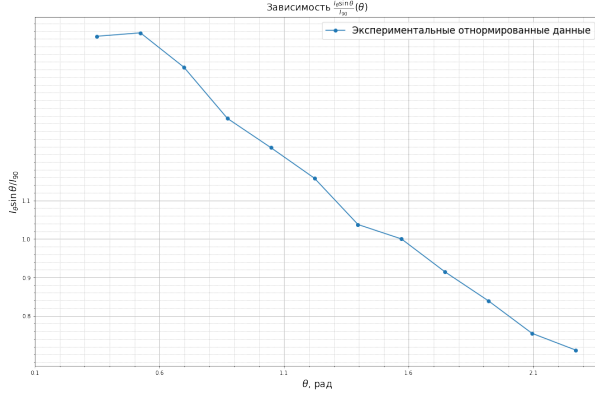


Рис. 7: Индикатриса рассеяния для серы в декартовых координатах.

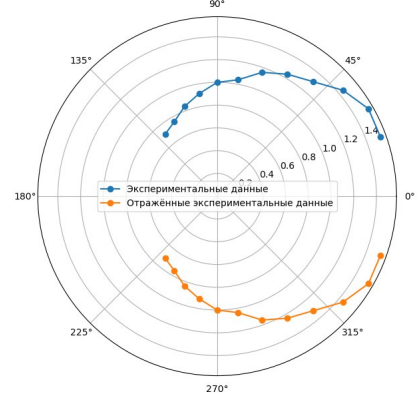


Рис. 8: Индикатриса рассеяния для серы в полярных координатах.

### 4.3 Автокорреляционная функция

Для угла  $90^\circ$  для образцов серы и золота проведем анализ автокорреляционной функции, имеющей следующий вид:

$$G(t) = \langle I(t)I(t - \tau) \rangle = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} I(t)I(t - \tau) dt \quad (8)$$

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

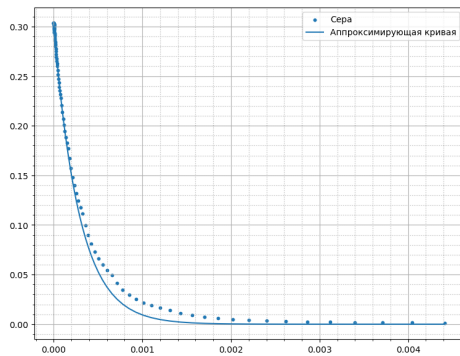


Рис. 9: АФК коллоида серы

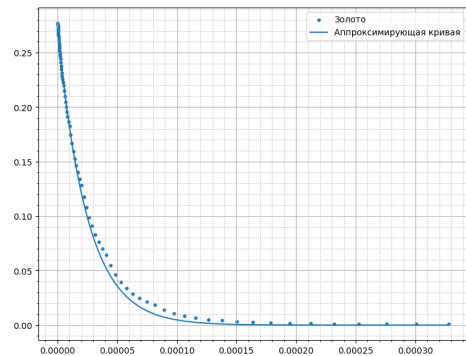


Рис. 10: АФК коллоида золота



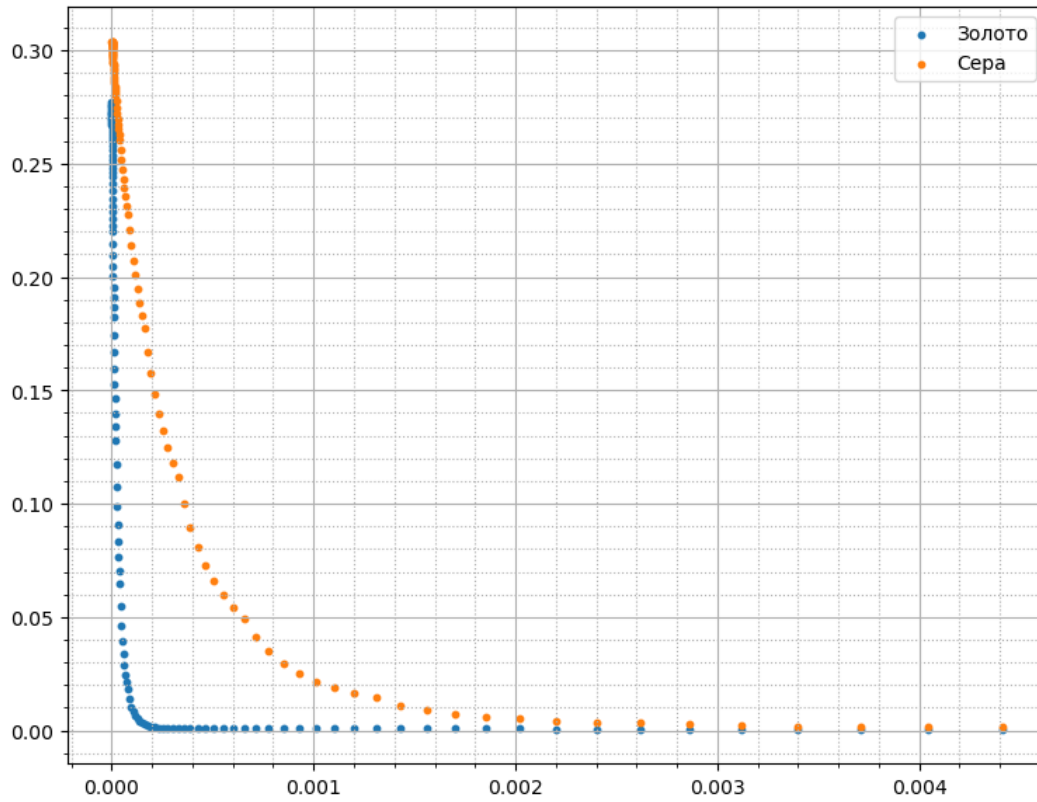


Рис. 11: Сравнение АФК коллоида серы и АФК коллоида золота.

На основе аппроксимаций АФК рассчитаем  $t_c$ :

$$Au : \frac{1}{t_c} = 4.06 \cdot 10^4$$

$$S : \frac{1}{t_c} = 3.27 \cdot 10^3$$

Из  $t_c$  нетрудно получить значение коэффициента диффузии и радиус частиц:

$$Au : D = 1,25 \cdot 10^{-10} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}; R = 7,9 \text{ нм}$$

$$S : D = 1,01 \cdot 10^{-11} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}; R = 97,4 \text{ нм}$$

#### 4.4 Выводы

- В ходе работы с помощью метода динамического светового рассеяния были установлены размеры частиц золота и серы в коллоидных растворах:

$$d_{\text{золота}} = (32 \pm 12) \text{ нм}$$

$$d_{\text{серы}} = (368 \pm 152) \text{ нм}$$

- Исходя из диаметров молекул предполагаем, что для маленьких частиц золота выполняется теория Рэлея, а для более крупных частиц серы - теория Ми.

- Индикатрисы рассеяния для обоих коллоидных растворов согласуются с представлением о размерах частиц, полученным динамическим методом. Частицы серы крупнее, из-за этого преобладает рассеяние вперёд (интенсивность рассеяния выше в направлении излучателя).

$$d_{\text{золота}} \in [10, 20] \text{ нм}$$

$$d_{\text{серы}} \in [150, 200] \text{ нм}$$

- По результатам обработки с помощью экспоненциальной аппроксимации 4 порядка автокорреляционной функции были получены значения

$$d_{\text{золота}} = 15,8 \text{ нм}$$

$$d_{\text{серы}} = 194,8 \text{ нм}$$