

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

Автор

28 октября 2024 года

Содержание

1 Цели

Ознакомление с физическими основами методов и границами их применимости; приобретение навыков работы на анализаторе размеров частиц на примере прибора Photocor Complex; определение размеров частиц как гидродинамического радиуса; построение индикатрис рассеяния и оценка с их помощью размеров рассеивающих центров.

2 Введение

Метод динамического рассеяния (ДРС) лазерного излучения – первичный метод измерения линейного размера частиц в жидких средах. Он основан на измерении флуктуаций интенсивности рассеянного света, вызванных броуновским движением исследуемых частиц. **Метод статического светорассеяния** (СРС) – один из основных количественных методов исследования полимеров в растворе. С его помощью определяют молекулярную массу и радиус инерции макромолекул.

2.1 Явление рассеяния электромагнитного излучения

Процесс рассеяния света состоит в заимствовании молекулой или частицей некоторой доли энергии у распространяющейся в среде электромагнитной волны и излучении этой энергии в окружающее пространство. **рассеяние = возбуждение + переизлучение.**

Часть энергии падающей электромагнитной волны может быть преобразована не только в переизлучение – происходит **поглощение**. Под возбуждением понимаются процессы поляризации частицы в результате ее взаимодействия с электромагнитным полем, т.е. наведение в частице переменного дипольного момента, а также возбуждения колебаний диполей в полярной среде. В отличие от процесса люминесценции при рассеянии переизлучение происходит практически мгновенно во время воздействия возбуждающего излучения.

Рассеяние происходит на оптических неоднородностях среды, возникающих при изменении показателя преломления. Оптическая неоднородность среды может быть связана с присутствием в ней диспергированных частиц или с флуктуациями плотности и концентрации. Возникновение и исчезновение флуктуаций разных величин происходит за разное время.

По характеру изменения частоты излучения различают:

1. неупругое рассеяние, приводящее к появлению в рассеянном свете линий $\omega_0 \pm \Omega$, смещенных по частоте относительно возбуждающего излучения ω_0 (см. рис. ??);
2. упругое рассеяние, происходящее без существенного изменения частоты $\omega \approx \omega_0$.

В последнем случае спектр излучения меняется: центральная частота совпадает с частотой возбуждающего излучения, но амплитуда и фаза оказываются модулированы в результате флуктуаций рассеивающих центров. Параметры спектра рассеянного света зависят от скоростей релаксации неоднородностей среды: так релаксация концентрации рассеивающих частиц в растворе ограничивается диффузией, а релаксация ориентаций анизотропных молекул – временами их поворота в вязкой среде (дебаевское время релаксации).

Методы ДРС и СРС основаны на теориях упругого (или квазиупругого) рассеяния света. Неупругое рассеяние связано с коррелированными периодическими изменениями оптических свойств среды из-за колебаний атомов в молекулах (комбинационное или рамановское рассеяние - КРС) или распространения звуковых волн (рассеяние Мандельштама–Бриллюэна). При КРС поляризуемость молекул $\alpha(t)$ изменяется из-за колебаний молекул с собственными частотами $\Omega_{\text{мол}}$. В результате изменение дипольного момента молекул $\mu(t) = \alpha(t)E(t)$ модулировано по амплитуде. В спектре рассеянного излучения появляются симметрично

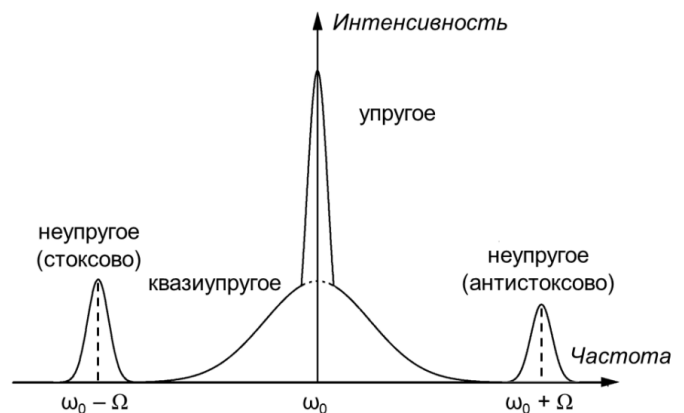


Рис. 1: Схема спектра рассеянного излучения

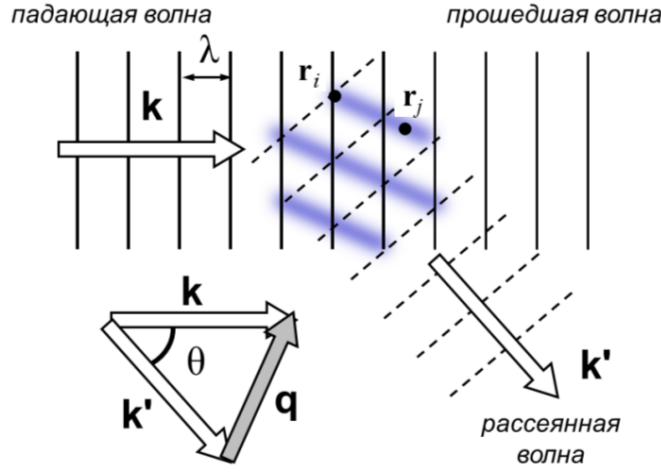


Рис. 2: Выбор угла рассеяния θ определяет волновой вектор q Фурье-компоненты (в распределении элементарных диполей в пространстве), обеспечивающей усиление при интерференции рассеянных на ней волн. Сплошными и пунктирными линиями показаны волновые фронты. Интенсивность окраски в полосах в центральной части рисунка (чем ближе к центру полосы, тем выше) отражает плотность распределения элементарных диполей для данной пространственной Фурье-компоненты

расположенные компоненты (рис. ??) с частотами $\omega_0 - \Omega_{\text{мол}}$ (стоксов сателлит) и $\omega_0 + \Omega_{\text{мол}}$ (антистоксов сателлит), несущие информацию о структуре молекул.

На схеме (рис. ??) показано, что при падении плоской электромагнитной волны с волновым вектором k на рассеивающий объект происходит переизлучение в различных направлениях. При этом световой поток в первоначальном направлении ослабляется. Для крупных рассеивающих объектов может потребоваться учет преломления или отражения падающей волны, ее ослабления внутри рассеивающего объема. Угол рассеяния θ , под которым производится регистрация рассеянного излучения, определяет волновой вектор рассеяния $q = k - k'$ для данного направления наблюдения, где k – волновой вектор падающего света, k' – волновой вектор рассеянного света. При упругом рассеянии $|k| \approx |k'|$ и модуль волнового вектора рассеяния q выражается через длину волны света в вакууме λ_0 и показатель преломления растворителя n :

$$q = |q| = 2|k| \cdot \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \quad (1)$$

Вектор рассеяния q задает фазовые сдвиги $\Delta\phi_{ij} = \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ при сложении электромагнитных колебаний, приходящих на фотодетектор от различных элементарных диполей i и j внутри рассеивающего объема. Результат интерференции переизлученных волн зависит от направления и величины вектора \mathbf{q} . Поэтому интенсивность рассеянного излучения может зависеть от угла θ .

Флуктуации диэлектрической проницаемости (или концентрации элементарных рассеивающих центров) могут быть представлены в виде пространственного Фурье-разложения – множества синусоидальных компонент. При заданном угле регистрации θ рассеяние света на флуктуациях можно рассматривать как дифракцию на одной пространственной Фурье-компоненте флуктуации, волновой вектор которой равен вектору рассеяния \mathbf{q} . В этом случае рассеивающие центры i и j расположены так, что фазовые сдвиги рассеянных ими волн $\Delta\phi_{ij} = \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ кратны 2π , т.е. обеспечивают интерференцию с усилением. Это означает, что для такой Фурье-составляющей флуктуации выполняется условие Брэгга.

2.2 Упругое рассеяние

Интенсивность и пространственное распределение рассеянного излучения зависят от соотношения между длиной падающей волны λ и размером частиц d , можно указать следующие диапазоны:

1. рассеяние Рэлея (для частиц малых по сравнению с длиной волны $d < \lambda/15$);
2. рассеяние Ми (для крупных частиц размером $d > \lambda/15$);
3. дифракция Фраунгофера ($d > \lambda$).

Теория Рэлея. Если линейные размеры частицы меньше, чем приблизительно $1/15$ длины падающей волны, то рассеяние называется рэлеевским. В этом предельном случае все элементарные диполи рассеивающей частицы излучают когерентно, в одной фазе.

Теория Рэлея–Ганса–Дебая. С увеличением размера частицы дипольные моменты в различных её частях начинают излучать с различными фазами друг относительно друга, в результате суммарная амплитуда электромагнитного излучения при интерференции будет уменьшаться. Показатель преломления частицы слабо отличается от коэффициента преломления растворителя.

Теория Ми. Помимо интерференции волн, рассеянных в разных областях частицы, при рассеянии Ми необходимо учитывать переизлучение первичной волны элементарными диполями. В результате элементарные рассеиватели находятся внутри частицы уже не в одинаковых электромагнитных полях. Если размеры рассеивающих частиц становятся сравнимыми с длиной волны, зависимость интенсивности I рассеянного света от длины волны λ становится менее заметной в сравнении с зависимостью $I \sim 1/\lambda^4$ в теории Рэлея. Преобладающим становится рассеяние вперед.

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

2.3 Методы статистического рассеяния света

В экспериментах по СРС регистрируется усредненная 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. Для расчётов наиболее часто используются метод Дебая (в нем необходимы данные для растворов различных концентраций) и метод двойной экстраполяции Зимма (по концентрации и углу рассеяния). Под размером в методах СРС подразумевается радиус инерции R_g – величина, характеризующая распределение элементарных излучателей в частице или макромолекуле:

$$R_g^2 = \frac{\left(\sum_{i=1}^N m_i r_i^2 \right)}{\sum_{i=1}^N m_i} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_i^2 \quad (2)$$

где m_i, r_i – масса и радиус-вектор i -ой частицы относительно центра масс частицы (второе равенство только при $m_i = \text{const } \forall i$)

Основные закономерности рассеяния света малыми частицами

В теории Рэлея рассматривается рассеяние света малыми частицами. При прохождении через среду поле электромагнитного излучения $E(t)$ индуцирует дипольные моменты в рассеивающих частицах $\mu = \alpha E$. В переменном поле диполь колеблется с частотой падающего света и, следовательно, является источником вторичного излучения, распространяющегося во всех направлениях, кроме своей оси, с той же длиной волны, что и падающий свет (рис. ??).

Элементарные диполи, принадлежащие различным частицам, излучают некогерентно из-за того, что расстояния между ними большие (в сравнении с длиной волны λ_0 падающего излучения) и случайно меняются со временем. Интенсивность излучения, рассеянного ансамблем N невзаимодействующих частиц, является суммой интенсивностей от каждой частицы в отдельности. Суммарная интенсивность рассеянного света I зависит от длины световой волны λ (в вакууме), интенсивности падающего света I_0 , рассеивающего объема Ω , расстояния от рассеивающего объема до приемника x , поляризуемости частицы α , концентрации рассеивающих частиц n_0 и угла рассеяния θ :

$$I = \frac{16\pi^2}{\lambda^4 x^2} \alpha^2 n_0 \Omega I_0 P(\theta) \quad (3)$$

где $P(\theta) = I(\theta)/I(0)$ – коэффициент формы. Интенсивность рассеянного света зависит от поляризуемости α переизлучающей частицы. Она, в свою очередь, пропорциональна объему частицы, если образующие частицу элементарные диполи излучают в одной фазе. Следовательно, поляризуемость пропорциональна размеру частицы в кубе $\alpha \sim d^3$, напряженность электрического поля рассеянной волны $E \sim \alpha \sim d^3$, а интенсивность рассеянного излучения – шестой степени размера: $I \sim d^6$. Таким образом, интенсивность рассеяния сильно

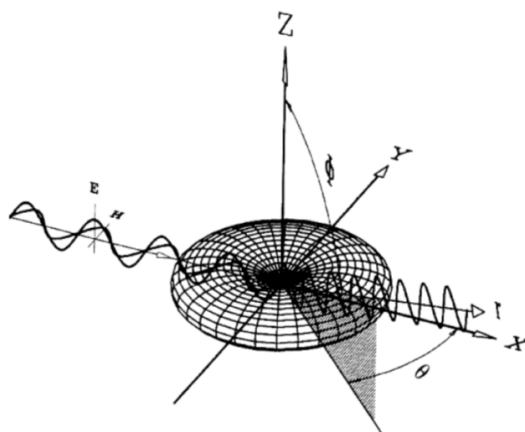


Рис. 3: Схема рассеяния вертикально поляризованного света малой частицей. Распределение интенсивности не зависит от азимутального угла θ и зависит от полярного угла Φ . Указаны электрическая **E** и магнитная **H** составляющие электромагнитного поля волны.

возрастает с размером частиц, поэтому наличие небольшого количества крупных частиц (например, пыли) в растворе может привести к большому вкладу в общую интенсивность рассеяния и «замаскировать» вклад более мелких частиц или молекул.

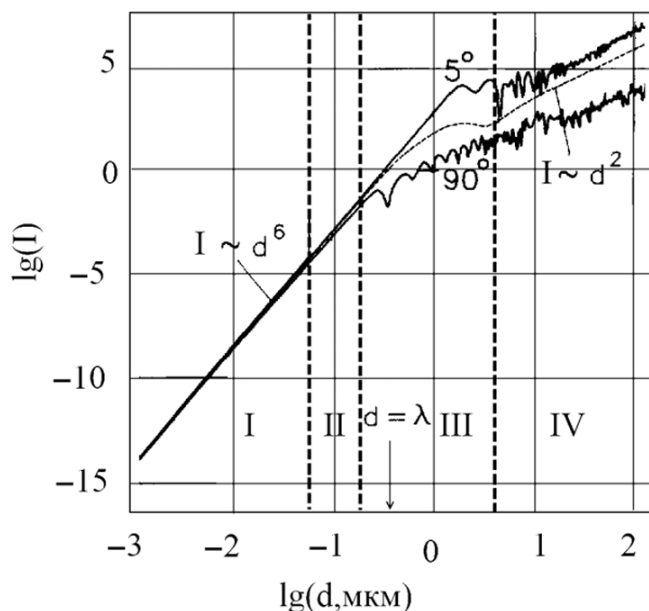


Рис. 4: Зависимость интенсивности света $\lambda = 633$ нм, рассеянного под углами 90° и 5° , от размера частицы d (от 10^{-3} до 200 мкм) при постоянной концентрации частиц. Обозначены участки, где рассеяние описывается теориями: I – Рэлея, II – РГД, III – Ми, IV – Фраунгофера

Индикатриса рассеяния

Индикатриса рассеяния – кривая зависимости интенсивности рассеянного света от угла рассеяния (диаграммой направленности излучения). В общем случае индикатриса рассеяния не выражается явной функцией и описывается таблично либо в виде диаграмм в полярных или сферических координатах. Примеры представлены на рис. ?? и рис. ?? (падающий свет в обоих случаях линейно поляризован). Величину интенсивности рассеянного света для случаев, изображенных на рис. ??, можно оценить по данным рис. ??.

Вид угловой зависимости рассеяния $P(\theta)$ определяется размерами и формой рассеивающих частиц. Для

рассеяния вертикально поляризованного излучения (на рис. ?? вектор E направлен по нормали к плоскости XY , $E \parallel OZ$) малыми частицами, размер которых много меньше $\lambda/15$, интенсивность рассеянного света не зависит от угла рассеяния при регистрации интенсивности в плоскости XY , т.е. функция $P(\theta) = 1$. Действительно, при рэлеевском рассеянии все составляющие частицу элементарные диполи излучают практически как один диполь, причем его дипольный момент направлен вдоль оси Z . Создаваемая им электромагнитная волна симметрична относительно оси Z , т.е. интенсивность рассеянного излучения не зависит от θ .

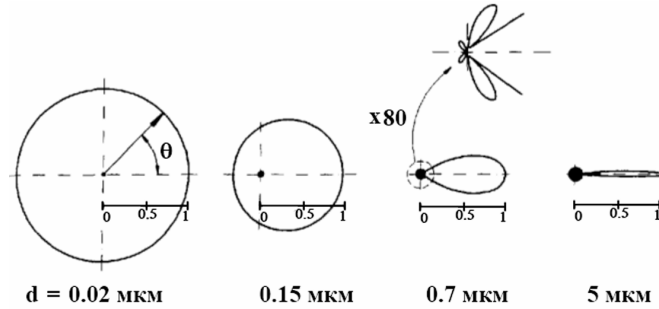


Рис. 5: Типичный вид индикатрис рассеяния для частиц разного размера. Длина волны падающего света в данном примере – 633 нм

Интерференция волн может менять интенсивность рассеянного света. В случае рэлеевского рассеяния все диполи внутри частицы излучают в одной фазе, поэтому интенсивность для всех θ совпадает с максимально возможной. Для более крупных частиц удобно провести нормировку на максимальную интенсивность, рассчитываемую по теории Рэля. Эффекты интерференции описываются коэффициентом формы $P(\theta)$, введенным ранее: $I(\theta) = P(\theta) \cdot I(0) = P(\theta) \cdot I_{\text{Рэля}}$.

Всегда $P(\theta) \leq 1$. С увеличением размеров частицы интенсивность рассеянного света существенно возрастает, и усиливается рассеяние света вперед. Это явление проиллюстрировано на рис. ??; вблизи продолжения падающего луча разница в фазе волн, переизлученных различными областями i и j частицы (рис. ??), компенсируется. Волновой фронт падающего излучения практически плоский и различие в фазах колебания элементарных диполей возникает только «вдоль частицы», поэтому при рассеянии вперед интенсивность интерференции растет, как и при рассеянии Рэля. Из-за эффектов интерференции на индикатрисе возникает множество побочных «лепестков» (рис. ??), а зависимость интенсивности рассеяния от размера частицы оказывается немонотонной, с множеством осцилляций (рис. ??).

2.4 Методы динамического рассеяния света

Методы статического светорассеяния измеряют среднюю интенсивность рассеянного света, а динамического – позволяют определить время жизни флуктуации. Уширение спектра квазиупругого рассеянного света зависит от скорости процессов релаксации концентрации диспергированных макромолекул или частиц субмикронного размера и составляет $10^2 - 10^5$ Гц. На данный момент не существует оптических анализаторов спектра разрешающей способностью, достаточной для анализа оптического диапазона света, поэтому используют методы оптического смешения. В них помимо исследуемого рассеянного излучения, на фотоприемник направляют опорный пучок монохроматического излучения. В результате интерференции интенсивность света на поверхности фотоприемника изменяется с частотой, равной разности частот этих волн, наблюдаются биения. Анализ биений позволяет исследовать спектр в низкочастотной области.

Метод фотонной корреляционной спектроскопии

В данном методе изучается корреляция (во времени) количества фотонов, рассеянных образцом в заданном направлении. Лазер - источник, электромагнитные волны, рассеянные соседними частицами, интерферируют друг с другом. Возникающие временные флуктуации интенсивности формируют сигнал $I(t)$ (рис. ?? а), характерные времена изменения обусловлены броуновским движением рассеивающих частиц.

Такие сигналы анализируются коррелятором, который строит автокорреляционную функцию сигнала $I(t)$. Автокорреляционная функция показывает корреляцию значений сигнала (здесь – интенсивности рассеянного света), измеренных через промежуток времени τ (рис. ?? б): $g(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle = \frac{1}{\Delta t} \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \int_0^{\Delta t} I(t) \cdot I(t+\tau) dt$

Таким образом, автокорреляционная функция (АКФ) сигнала является интегралом от произведения двух копий сигнала, сдвинутых на время τ .

При дальнейших расчетах получим, что автокорреляционная функция (см. рис. ?? б) стремится к квадрату среднего значения интенсивности рассеянного света: $\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle \rightarrow \langle I \rangle^2$.

Автокорреляционная функция интенсивности рассеянного света (она регистрируется в случае квадратичного детектирования) имеет вид:

$$\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = A \cdot \exp\left(-\frac{2\tau}{t_c}\right) + B, \quad (4)$$

где A - амплитуда сигнала, B - базовая линия сигнала.

При анализе автокорреляционных функций поля получим, что обратная величина к времени жизни флуктуации t_c выражается через коэффициент диффузии D и волновой вектор q следующим образом:

$$\frac{1}{t_c} = Dq^2 \quad (5)$$

Таким образом, выразив явно зависимость $1/t_c$ от q^2 мы сможем найти радиус частиц по формуле Стокса-Эйнштейна через k_B - константа Больцмана, T - температура, η - вязкость среды и R_h - гидродинамический радиус частиц, который практически совпадает с реальным в случае наночастиц:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h}, \quad (6)$$

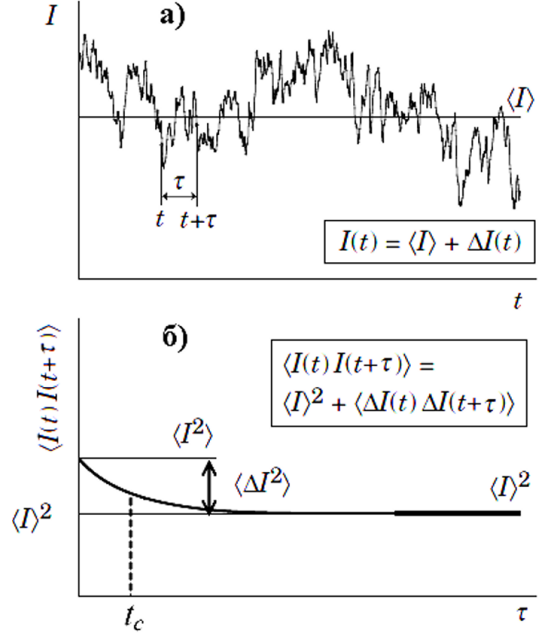


Рис. 6: Изменение интенсивности рассеянного света во времени (а) и соответствующая автокорреляционная функция (б)

3 Описание установки и методы исследования

3.1 Принципиальная схема спектрометра динамического рассеяния

В работе используется метод фотонной корреляционной спектроскопии.

На рис. ?? представлена принципиальная схема спектрометра ДРС. Лазер обеспечивает когерентность и монохроматичность излучения. Высокая монохроматичность важна, поскольку спектральная ширина излучения при квазиупругом рассеянии очень мала. Лазерное излучение, рассеянное под углом θ , собирается линзой, проходит точечную диафрагму и попадает на поверхность фотокатода фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). Усредненный фототок пропорционален интенсивности падающего света. Флуктуации фототока можно исследовать с помощью спектроанализатора, либо через автокорреляционную функцию. Смещение оптического спектра в область низких частот достигается за счёт самобиений при квадратичном детектировании излучения на фотокатоде ФЭУ. Необходимое условие – обеспечение когерентности рассеянного света при достаточном отношении сигнал-шум принимаемого сигнала. В поле зрения фотодетектора находится большое количество рассеивающих частиц, в результате броуновского движения которых случайно меняются фазы рассеянных ими электромагнитных волн. Из-за изменения интерференции таких волн на детекторе возникает зернистое изображение из светлых и темных пятен – они представляют собой площадки когерентного излучения, так называемые «спеклы» (speckle). Если использовать свет низкой когерентности, то картина спеклов обычно не наблюдается.

Средняя интенсивность света постоянна, интенсивность отдельных областей когерентности случайно изменяется. Наибольшие флуктуации интенсивности заметны при наблюдении за одним пятном. При увеличении апертуры фотоприемника количество наблюдаемых пятен увеличивается и возрастает средняя интенсивность излучения, но амплитуда флуктуаций уменьшится, поэтому апертура фотоприемника выбирается малой.

Для эффективного приема малых интенсивностей рассеянного света фотоприемники используют в режиме счета фотонов, анализатором служат цифровые многоканальные корреляторы сигналов. Корреляторы измеряют авто- или кросс-корреляционные функции, по выходным данным эквивалентные спектральным.

При определении размеров частиц по методу фотонной корреляционной спектроскопии спектральные приборы не используются, но методом ДРС можно получить спектр рассеянного света: автокорреляционная функция и частотный спектр интенсивности эквивалентны друг другу при описании динамического поведения равновесных систем, поскольку, согласно теореме Винера–Хинчина, они связаны преобразованием Фурье:

$$\tilde{I}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau) \cdot \exp(-i\omega\tau) d\tau \quad (7)$$

3.2 Границы применимости метода динамического рассеяния света

Максимальный измеримый размер частиц определяют эффекты седиментации и температурной конвекции; они должны быть исключены при измерениях. Минимальный измеряемый размер обусловлен интенсивностью избыточного рассеяния и зависит от показателя преломления дисперсионной среды, концентрации образца, мощности и длины волны лазера, чувствительности детектора и оптической конфигурации анализатора. Чем меньше размер частицы, тем меньше избыточное рассеяние.

При высокой концентрации частиц может проявляться многократное последовательное рассеяние. При высокой интенсивности рассеянного излучения несколько фотонов регистрируются как один, интенсивность света может значительно занижаться.

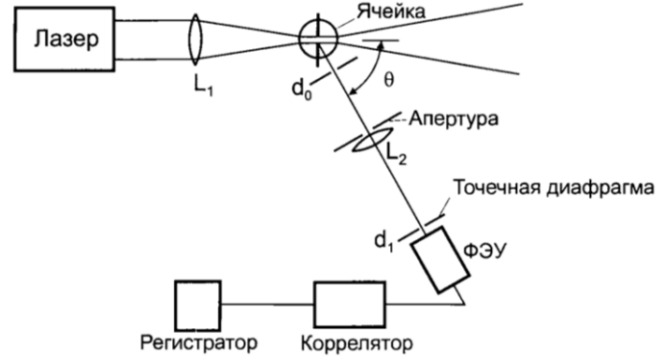


Рис. 7: Принципиальная схема прибора. L_1, L_2 – линзы, d_0, d_1 – диафрагмы.

3.3 Схема спектрометра Photocor Complex

Для измерения параметров диспергированных в жидкости наноразмерных частиц в данной работе используется анализатор размеров частиц Photocor Complex. Прибор (рис. ??) собран по схеме спектрометра динамического рассеяния света, предназначенного для многоугловых измерений ДРС и СРС и измерения размеров наночастиц.

На жестком основании смонтированы прецизионный гониометр и оптическая скамья с диодным лазером Photocor-DL ($\lambda = 658,6$ нм) и фокусирующим узлом. Термостат и адаптер кювет установлен на гониометре коаксиально с его осью. На поворотной консоли располагается фотоприемный блок: приемная оптическая система со сменной диафрагмой выбора апертуры, малошумящий фотоумножитель в режиме счета фотонов, быстрый усилитель-дискриминатор со сквозным по постоянному току трактом и специальный высоковольтный источник питания ФЭУ без паразитных корреляций. Сигнал с выхода фотоприемного блока анализируется многоканальным коррелятором, подключенным к ПК. С помощью ПК осуществляется управление процессом измерения и обработка результатов.

Кювета с исследуемым раствором помещается в кюветное отделение. Свет от лазера при прохождении через раствор рассеивается на полимерных молекулах или дисперсных частицах в растворе и 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. Уровень базовой линии является нулевой линией, а закон и время спада совпадают с исходной АКФ. Компьютер (программа обработки DynaLS) рассчитывает размер частиц, обрабатывая измеренную корреляционную функцию.

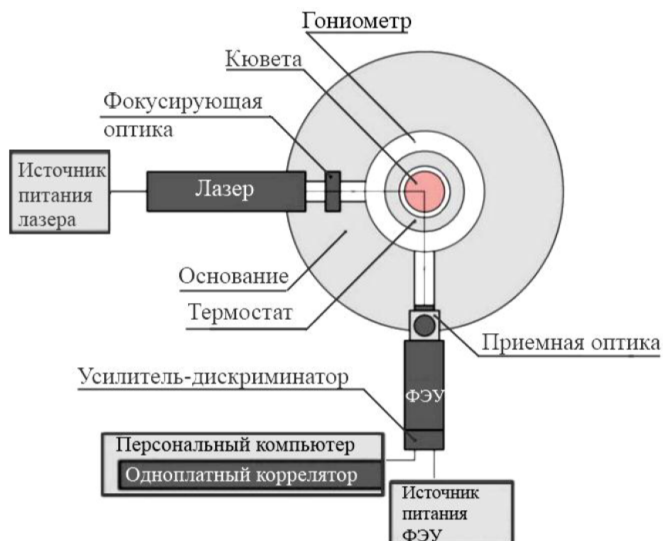


Рис. 8: Схема прибора Photocor Complex

3.4 Приготовление образцов

Обычно ДРС успешно применяют при содержании частиц $10^4 - 10^{10}$ штук в 1 мл. При низкой концентрации число частиц в рассеивающем объеме будет недостаточно для накопления корреляционной функции с хорошей статистической точностью. В случае высокой концентрации частиц в образце может возникнуть дополнительный эффект – многократное рассеяние света, которое вносит существенную погрешность в результат измерений.

Перед проведением измерений образец должен быть очищен от пыли и других нежелательных частиц. При заполнении кюветы необходимо обращать внимание на уровень образца в кювете. Кювета должна быть заполнена образцом минимум на 18–20 мм по высоте от дна кюветы. Кювету необходимо заполнять аккуратно, чтобы избежать возникновения воздушных пузырьков в образце.

В данной работе мы будем использовать два раствора наночастиц: золота (Au) и серы (S). Если интенсивность рассеяния окажется слишком большой, будем разбавлять до приемлемых значений.

4 Результаты и обсуждение

4.1 Построение индикатрисы рассеяния

Проведем измерение автокорреляционной функции для углов рассеяния от 20 до 140 градусов (шаг в 10 градусов). Для каждого значения угла рассеяния зафиксируем значение средней интенсивности рассеянного света из окна Count Rate Monitor программы Photocor и ее примерное отклонение. Данные для построения индикатрис золотa и серы представлены ниже (рис. ??, ??):

Au								
θ, grad	θ, rad	$\sin \theta$	$I(\theta)$	$\Delta I(\theta)$	$I(\theta) \cdot \sin \theta / I(90^\circ)$	$\Delta(I(\theta) \cdot \sin \theta / I(90^\circ))$	$\varepsilon(I(\theta) \cdot \sin \theta / I(90^\circ))$	
20	0,3490658504	0,3420201433	640	10	1,052369672	0,02656221527	0,02524038462	
30	0,5235987756	0,5	430	10	1,033653846	0,03397744083	0,03287119857	
40	0,6981317008	0,6427876097	336	2	1,038349216	0,01616477717	0,01556776557	
50	0,872664626	0,7660444431	281	2	1,034896579	0,0173167406	0,01673282234	
60	1,047197551	0,8660254038	248	3	1,032568751	0,0224192967	0,02171215881	
70	1,221730476	0,9396926208	227	4	1,025529927	0,02793187663	0,02723652999	
80	1,396263402	0,984807753	210	4	0,9942770583	0,02849896696	0,02866300366	
90	1,570796327	1	208	2	1	0,01923076923	0,01923076923	
100	1,745329252	0,984807753	203	3	0,9611344897	0,02344563576	0,02439370974	
110	1,919862177	0,9396926208	208,5	1,5	0,9419514973	0,01583385541	0,01680962922	
120	2,094395102	0,8660254038	221	3	0,9201519916	0,02133836632	0,02319004525	
130	2,268928028	0,7660444432	250	10	0,9207264942	0,04568219913	0,04961538462	
140	2,443460953	0,6427876097	288	3	0,8900136135	0,01782879835	0,02003205128	

Рис. 9: Значения для построения индикатрисы частиц золотa

S								
θ, grad	θ, rad	$\sin \theta$	$I(\theta)$	$\Delta I(\theta)$	$I(\theta) \cdot \sin \theta / I(90^\circ)$	$\Delta(I(\theta) \cdot \sin \theta / I(90^\circ))$	$\varepsilon(I(\theta) \cdot \sin \theta / I(90^\circ))$	
20	0,3490658504	0,3420201433	600	50	0,9865965673	0,09170288606	0,09294871795	
30	0,5235987756	0,5	300	20	0,7211538461	0,05501109467	0,07628205128	
40	0,6981317008	0,6427876097	155	10	0,4790003822	0,03550902337	0,07413151365	
50	0,872664626	0,7660444431	110	4	0,4051196574	0,01862700523	0,04597902098	
60	1,047197551	0,8660254038	90	4	0,3747225305	0,02025743594	0,05405982906	
70	1,221730476	0,9396926208	75	5	0,3388314738	0,02584675986	0,07628205128	
80	1,396263402	0,984807753	60	4	0,2840791595	0,02167014101	0,07628205128	
90	1,570796327	1	52	4	0,25	0,02163461538	0,08653846154	
100	1,745329252	0,984807753	48	3	0,2272633276	0,01638918228	0,07211538462	
110	1,919862177	0,9396926208	43	3	0,1942633783	0,01542117605	0,07938282648	
120	2,094395102	0,8660254038	49	2	0,2040155999	0,01028885581	0,05043171115	
130	2,268928028	0,7660444432	53,5	1,5	0,1970354698	0,00741893079	0,03765276779	
140	2,443460953	0,6427876097	56	4	0,1730582026	0,01402532137	0,08104395604	

Рис. 10: Значения для построения индикатрисы частиц серы

По этим данным построим графики зависимости $I(\theta) \cdot \sin(\theta) / I(90^\circ)$ от θ для обоих типов наночастиц в декартовых координатах с учетом погрешностей:

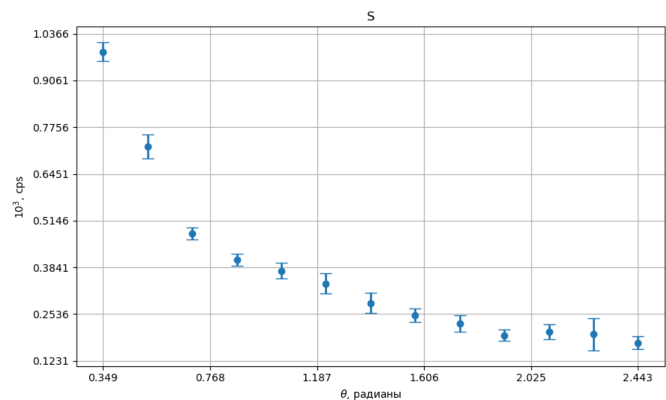
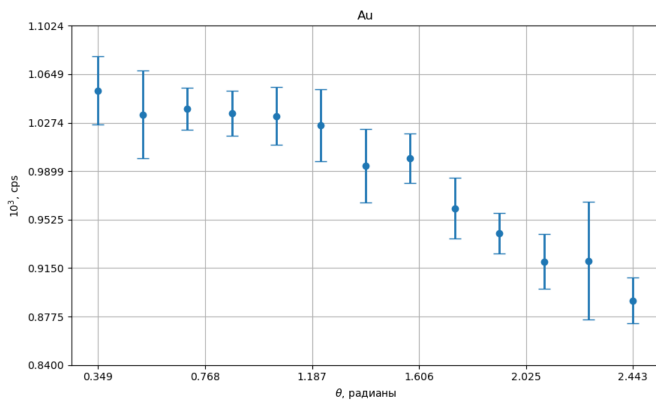


Рис. 11: $I(\theta) \cdot \sin(\theta) / I(90^\circ)$ для Au в декартовых координатах

Рис. 12: $I(\theta) \cdot \sin(\theta) / I(90^\circ)$ для S в декартовых координатах

Теперь построим эту же зависимость в полярных координатах:

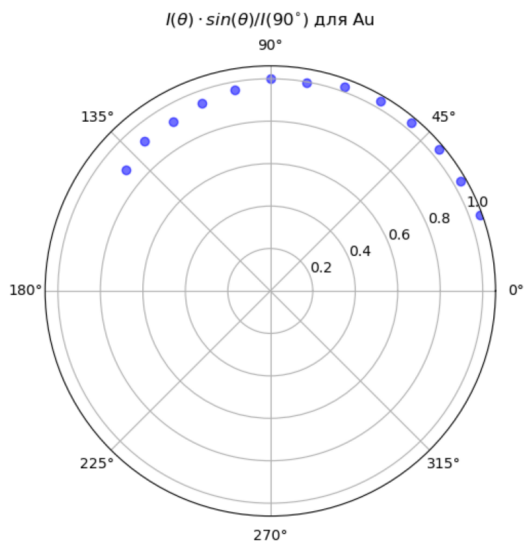


Рис. 13: $I(\theta) \cdot \sin(\theta) / I(90^\circ)$ для Au в полярных координатах

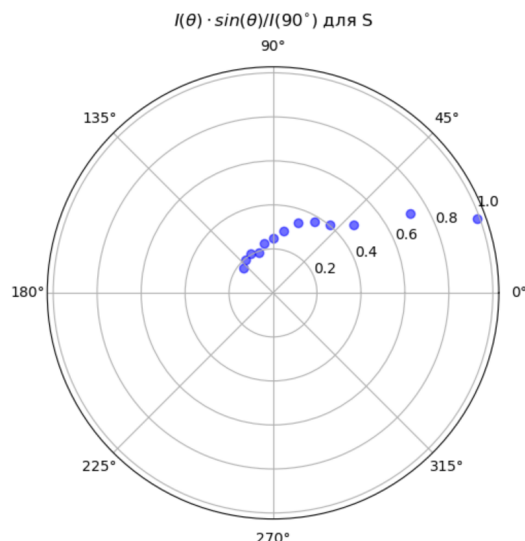


Рис. 14: $I(\theta) \cdot \sin(\theta) / I(90^\circ)$ для S в полярных координатах

Из полученных графиков можно сделать следующие выводы:

- **Частицы золота Au:** есть слабая зависимость интенсивности рассеяния от угла; индикатриса имеет вид, близкий к окружности, с очень малым смещением относительно центра. Из этого можем сделать вывод, что частицы золота имеют оценочный размер 20 нм (опираясь на рисунок ??).
- **Частицы серы S:** есть явная зависимость интенсивности рассеяния света от угла, индикатриса сдвинута относительно центра и вытянута, что на рисунке ?? попадает в оценочный диапазон размеров от 150 до 700 нм.

4.2 Расчет размера частиц

Значение модуля волнового вектора рассеяния вычисляется по формуле ??. Связь времени корреляции (времени жизни флуктуации) и модуля волнового вектора по формуле ??:

$$\frac{1}{t} = D \cdot q^2 \quad (8)$$

Построим график зависимости $\frac{1}{t}$ от q^2 для частиц золота со всеми полученными точками (рис. ??) и без выброса (рис. ??).

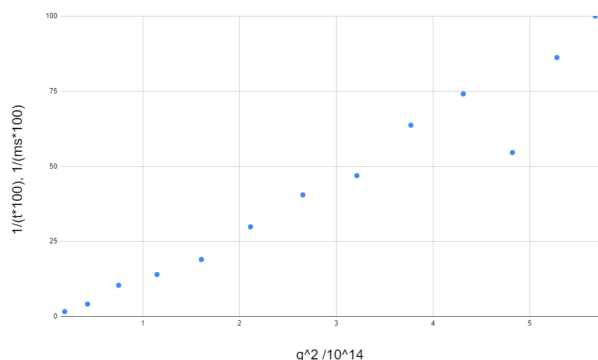


Рис. 15: Зависимость $1/t$ от q^2 для золота

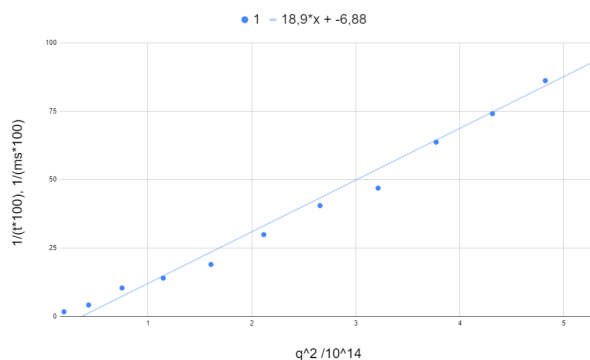


Рис. 16: Зависимость $1/t$ от q^2 для золота без выброса

Линеаризуем график на рисунке ?? и найдем коэффициент угла наклона (он равен D). Далее определили гидродинамический радиус частиц, используя формулу ??:

$$D = \frac{kT}{6\pi R\eta} \quad (9)$$

Получим расчетный радиус наночастиц золота $R = 12.0 \pm 0.4$ нм.

Повторим то же самое для наночастиц серы: построим график зависимости $\frac{1}{t}$ от q^2 со всеми полученными точками (рис. ??) и без выброса для лучшей точности (рис. ??).

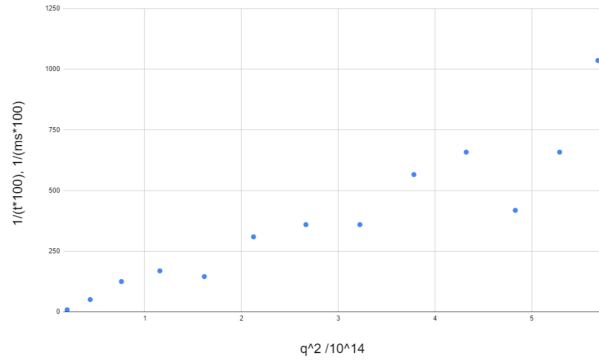


Рис. 17: Зависимость $1/t$ от q^2 для серы

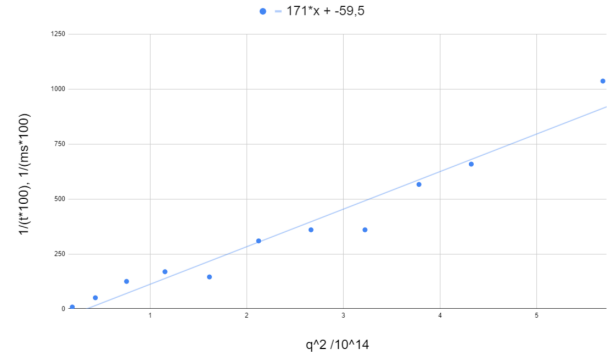


Рис. 18: Зависимость $1/t$ от q^2 для серы без выбросов

Линеаризуем график на рисунке ?? и найдем коэффициент угла наклона (он равен D). Далее определим гидродинамический радиус частиц.

Расчетный радиус частиц серы $R = 130 \pm 40$ нм.

Полученные значения средних радиусов наночастиц показывают, что оценки по индикатрисе дали слегка завышенный результат относительно расчетов. Большая погрешность является результатом большой погрешности положения пика при поиске времени жизни флукутации.

4.3 Аппроксимация автокорреляционной функции

Исходя из предположения о монодисперсном распределении частиц в образце (частицы одного усредненного размера), аппроксимируем экспериментальную функцию экспоненциальной зависимостью. В качестве экспериментальной функции имеем АКФ для золы золота и серы при $\theta = 90^\circ$ (рис. ?? и рис. ??).

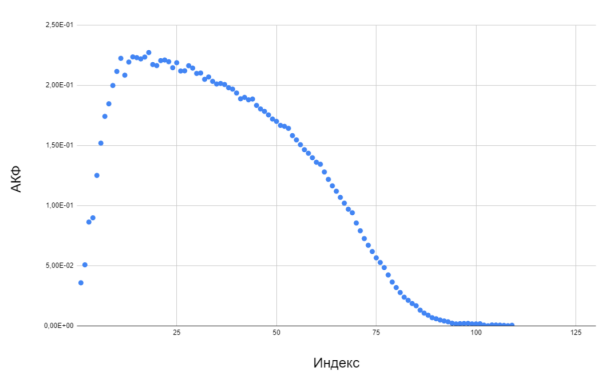


Рис. 19: АКФ для золота

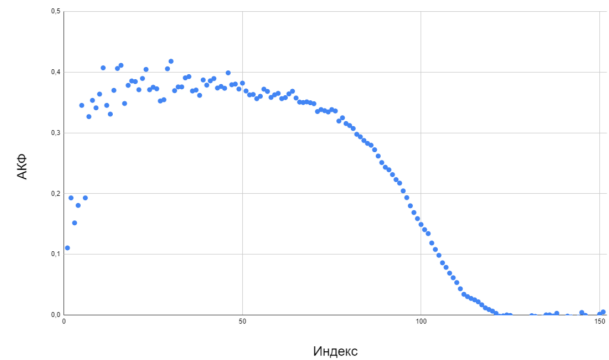


Рис. 20: АКФ для серы

Также построили графики аппроксимации АФК для золы золота и серы (рис. ?? и рис. ??).

По графикам на рисунках ?? и ?? видно, что лучше рассматривать графики по частям.

Полученные уравнения для кривых для золота: $0,222 \cdot e^{-6,33E-04x}$, $0,197 \cdot e^{-3,59E-04x}$, $0,189 \cdot e^{-3,24E-04x}$, $0,177 \cdot e^{-2,99E-04x}$, $0,141 \cdot e^{-2,5E-04x}$. Для наночастиц золота определили $t_c = 2,29 \cdot 10^{-4}$, а радиус частиц $R = 14 \pm 6$ нм.

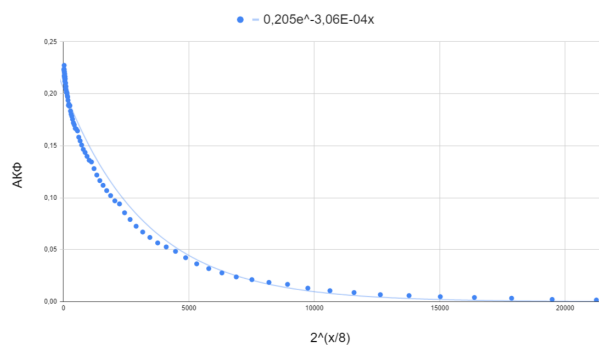


Рис. 21: Аппроксимация АКФ для золота

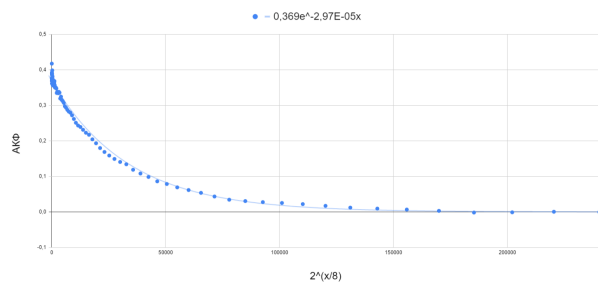


Рис. 22: Аппроксимация АКФ для серы

Полученные уравнения для кривых для серы: $0,381 \cdot e^{-4,55E-05x}$, $0,372 \cdot e^{-3,62E-05x}$, $0,338 \cdot e^{-2,74E-05x}$, $0,349 \cdot e^{-3,03E-05x}$. Для частиц серы определили $t_c = 2,36 \cdot 10^{-3}$, а радиус частиц $R = 134 \pm 27$ нм.

5 Выводы

- Мы исследовали динамическое и статическое рассеяние на наночастицах золота и серебра. По индиктрисам рассеяния частиц в декартовых и полярных координатах мы оценили радиус частиц
- Мы провели расчет гидродинамического радиуса частиц в модели Стокса, пользуясь методом фотонной корреляционной спектроскопии
- Мы провели аппроксимацию участком заданной автокорреляционной функции экспоненциальной зависимостью, что обеспечило хорошую точность приближения, по этим данным также рассчитали радиус частиц
- Полученные разными способами линейные размеры частиц хорошо согласуются между собой. Размеры, полученные первым способом совпадают с размерами, полученными вторым способом в пределах погрешностей.