

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
(НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Физтех-школа биологической и медицинской физики



## Вопрос по выбору для ГКЭ по общей физике

Определение размера золотых наночастиц с  
помощью метода ДРС

Волкова Анна  
Хомутов Андрей  
Б06-903

# 1 Теоретическое введение

## 1.1 Динамическое светорассеяние

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. В результате могут происходить изменения характеристик потока излучения: пространственного распределения интенсивности, частотного спектра, поляризации.

Процесс рассеяния можно представить следующей схемой:

$$\text{Рассеяние} = \text{возбуждение} + \text{переизлучение}.$$

При распространении в среде интенсивность падающего света ослабляется с расстоянием (закон Бугера-Ламберта-Бера):

$$I = I_0 e^{-Sx}, \quad (1)$$

где  $S$  – коэффициент экстинкции среды,  $x$  – толщина слоя вещества.

Под возбуждением понимаются процессы поляризации частицы в результате ее взаимодействия с электромагнитным полем, т.е. наведение в частице переменного дипольного момента.

Рассеяние происходит на оптических неоднородностях среды, возникающих при изменении показателя преломления. Оптическая неоднородность среды может быть связана с присутствием в ней диспергированных частиц. Однако даже в средах, которые можно считать однородными, имеют место флуктуации плотности. В результате среда становится оптически неоднородной, и на этих неоднородностях рассеивается свет.

Возникновение и исчезновение флуктуаций разных величин происходит за разное время. Так флуктуация плотности представляет собой упругую волну, которая распространяется в жидкости со скоростью звука, а ее затухание обусловлено вязкостью среды.

## 1.2 Динамическое рассеяние

Методы динамического светорассеяния позволяют определить время жизни флуктуации. В данной работе использовался метод фотонной корреляционной спектроскопии. С его помощью 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.

Эти флуктуирующие сигналы анализируются устройством, называемым коррелятором, который строит автокорреляционную функцию сигнала  $I(t)$ . Автокорреляционная функция показывает корреляцию значений интенсивности рассеянного света измеренных через промежуток времени  $\tau$ :

$$g(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle. \quad (2)$$

Усреднение проводится по различным начальным моментам времени  $t$ :

$$\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} I(t) \cdot I(t + \tau) dt. \quad (3)$$

Таким образом, автокорреляционная функция (АКФ) сигнала представляет собой интеграл от произведения двух копий сигнала, сдвинутых относительно друг друга на время .

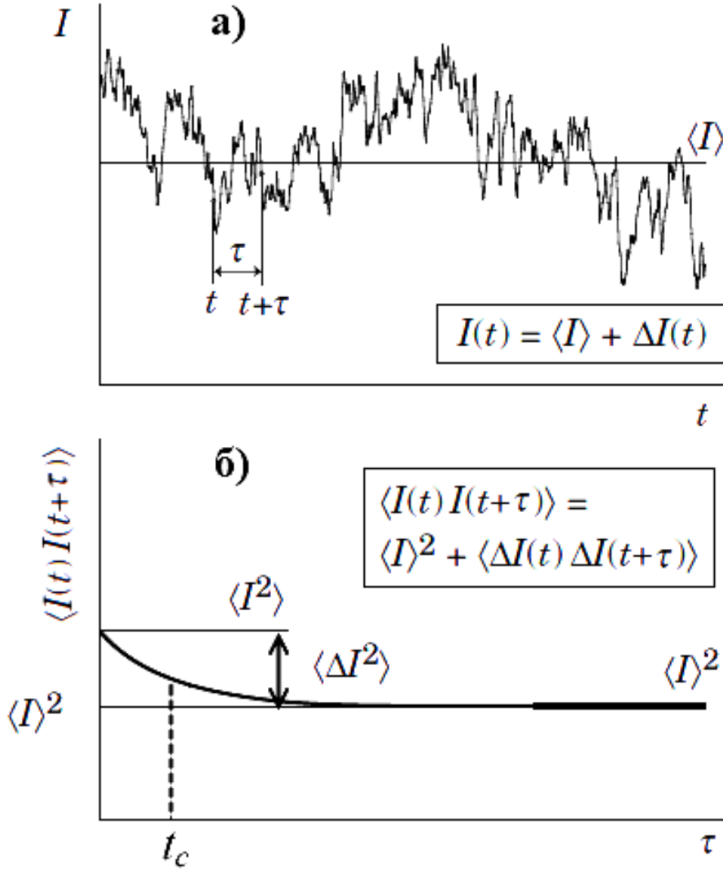


Рис. 1: Изменение интенсивности рассеянного света во времени (а) и соответствующая автокорреляционная функция (б)

На схеме (Рис. 2) показано, что при падении плоской электромагнитной волны с волновым вектором  $\mathbf{k}$  на рассеивающий объект происходит переизлучение световых волн по различным направлениям. При этом световой поток в первоначальном направлении ослабляется. Угол рассеяния  $\theta$ , под которым производится регистрация рассеянного излучения, определяет волновой вектор рассеяния для данного направления наблюдения. Здесь  $\mathbf{k}$  – волновой вектор падающего света,  $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$  – волновой вектор рассеяния. При упругом рассеянии  $|\mathbf{k}| \approx |\mathbf{k}'|$  и модуль волнового вектора рассеяния выражается через длину волны света в вакууме  $\lambda_0$  и показатель преломления растворителя  $n$ :

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

Вектор рассеяния  $\mathbf{q}$  задает фазовые сдвиги  $\Delta\varphi_{ij} = \mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$  при сложении электромагнитных колебаний, приходящих на фотодетектор от различных элементарных диполей  $i$  и  $j$  внутри рассеивающего объема. Действительно,

$$\Delta\varphi_{ij} = \varphi_i - \varphi_j = \mathbf{k}'\mathbf{r}_i - \mathbf{k}'\mathbf{r}_j - \mathbf{k}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) = (\mathbf{k} - \mathbf{k}')(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j).$$

Результат интерференции переизлученных волн зависит от направления и величины вектора  $\mathbf{q}$ . Поэтому интенсивность рассеянного излучения может зависеть от угла  $\theta$ .

Флуктуации диэлектрической проницаемости могут быть представлены в виде пространственного фурье-разложения – множества синусоидальных компонент. При заданном угле регистрации рассеяние света на флуктуациях можно рассматривать как дифракцию на одной пространственной фурье-компоненте флуктуации, волновой вектор которой равен вектору рассеяния  $\mathbf{q}$ . Рассеивающие центры  $i$  и  $j$  расположены так, что фазовые сдвиги рассеянных ими

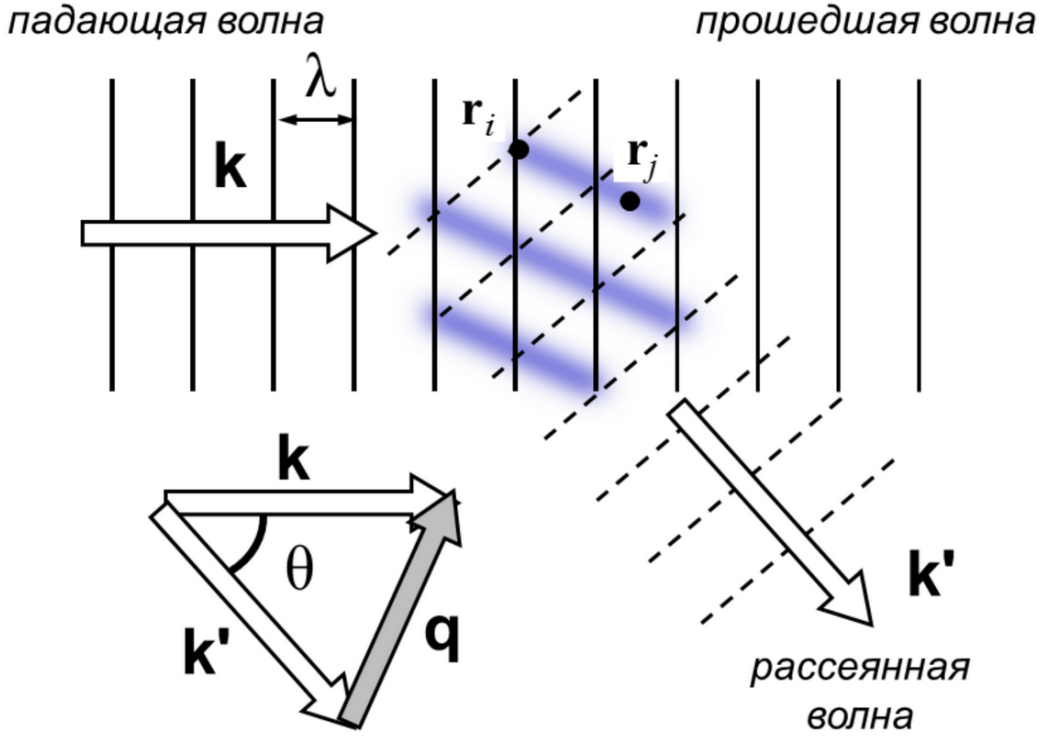


Рис. 2: Рассеяние на флуктуациях плотности

волн кратны  $2\pi$ , т.е. обеспечивают интерференцию с усилением, то есть выполняет условие Брэгга.

Электрическое поле световой волны, рассеянной на флуктуациях показателя преломления среды в направлении вектора  $\mathbf{k}'$ , можно представить в виде:

$$E(t) = \delta E(t) \cdot e^{-i\omega_0 t}, \quad (5)$$

где медленно меняющаяся со временем амплитуда поля  $\delta E(t)$  пропорциональна флуктуации концентрации рассеивающих частиц:

$$\delta C_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, t) = \delta A_{\mathbf{q}}(t) \cdot \sin(\mathbf{q}\mathbf{r}), \quad (6)$$

$$\delta E(t) = A \cdot \delta C_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, t). \quad (7)$$

Здесь подразумевается, что флуктуации представлены в виде пространственного фурье-разложения.

В соответствии с гипотезой Онзагера, релаксация микроскопических флуктуаций к равновесному состоянию может быть описана уравнением диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C, \quad (8)$$

решая это уравнение, можно получить:

$$\delta C_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, \tau) = \delta C_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, 0) \cdot \exp(-Dq^2\tau) = \delta C_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}, 0) \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{t_c}\right), \quad (9)$$

где

$$\frac{1}{t_c} = Dq^2 \quad (10)$$

есть обратное время жизни такой флуктуации.  
Из формулы Стокса-Эйнштейна,

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R}, \quad (11)$$

можно определить размеры рассеивающих наночастиц в растворе.  
Автокорреляционная функция интенсивности рассеянного света имеет вид:

$$\langle I(t)I(t + \tau) \rangle = A \exp\left(-\frac{2\tau}{t_c}\right) + B. \quad (12)$$

### 1.3 Индикатриса рассеяния

Индикатриса рассеяния – кривая, графически отображающая зависимость интенсивности рассеянного света от угла рассеяния. В общем случае индикатриса рассеяния не выражается явной функцией и описывается таблично либо в виде диаграмм в полярных или сферических координатах. Примеры индикатрисс для частиц разных размеров:

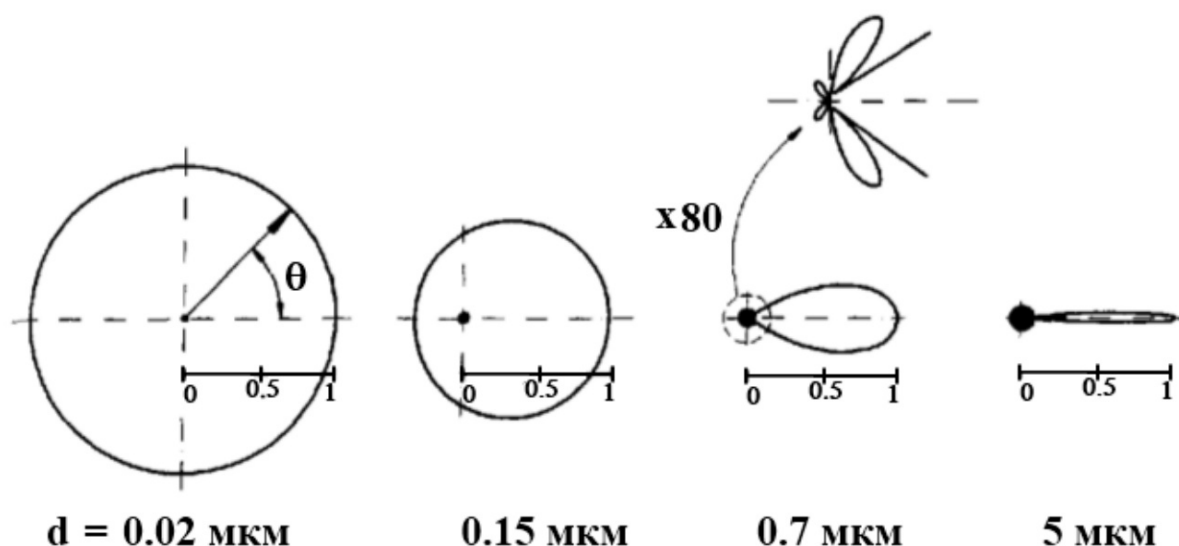


Рис. 3: Типичный вид индикатрисс рассеяния для частиц разного размера. Длина волны падающего света в данном примере – 633 нм

Вид угловой зависимости рассеяния определяется размерами и формой рассеивающих частиц. Для рассеяния вертикально поляризованного излучения малыми частицами, размер которых много меньше длины волны излучения ( $\lambda/15$ ), интенсивность рассеянного света не зависит от угла рассеяния при регистрации интенсивности. С увеличением размеров частицы интенсивность рассеянного света существенно возрастает, и в то же время изменяется угловое распределение рассеянного света: усиливается рассеяние вперед.

## 2 Практическая часть

Для эксперимента были использованы растворы наночастиц золота разных размеров. Подробнее о синтезе можно прочитать в разделе "Дополнения". Названия растворов по размеру частиц соответственно: S, M1, M2, M3, L.

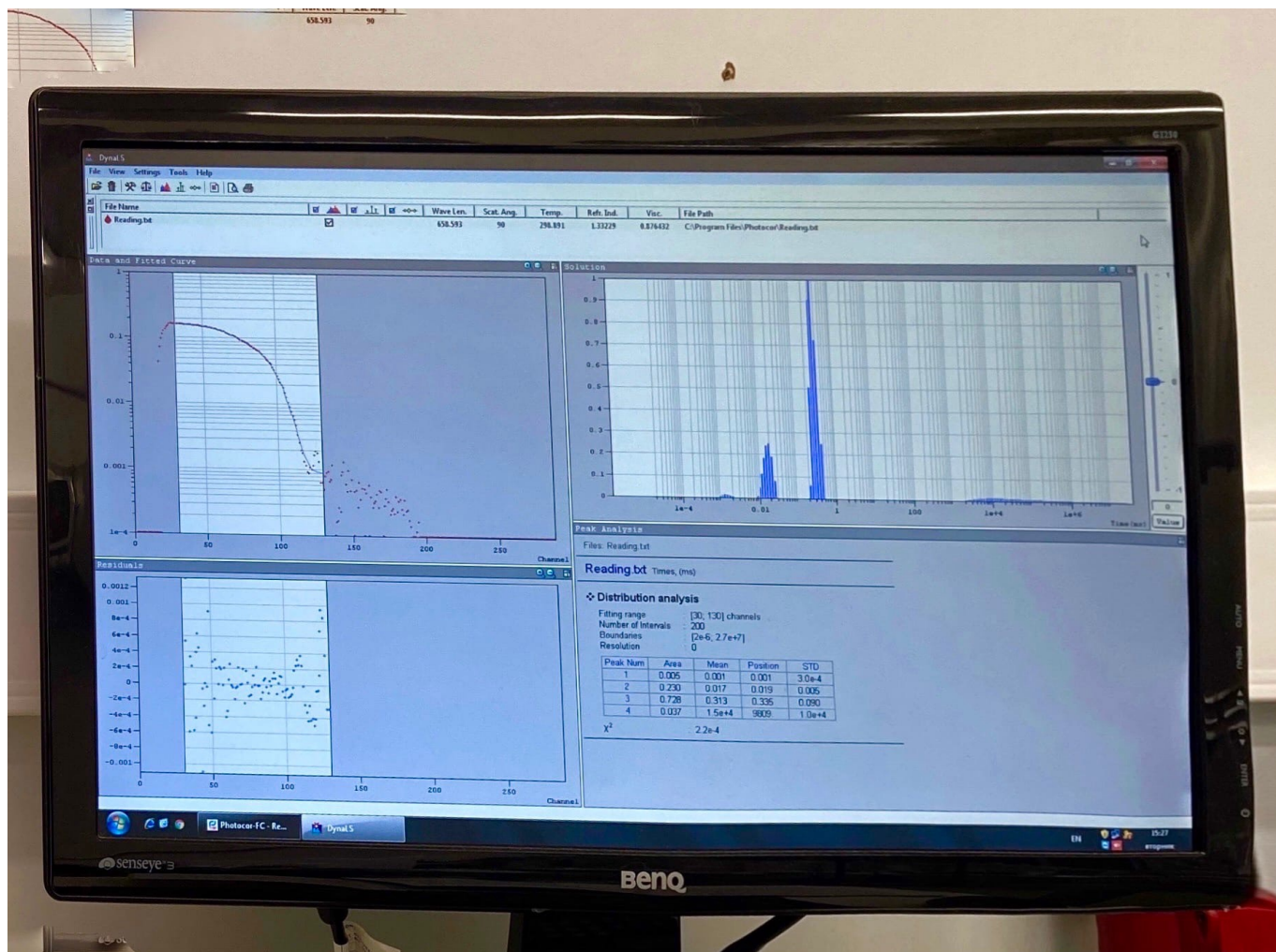


Рис. 4: Пример вывода программы

При помощи спектрометра Photocor Complex были сняты АФК для различных углов и частиц. Оказалось, что у частиц наблюдается 2 характеристических времени. Одно по порядку величины составляло 0.1 - 1 мс, другое - значительно меньше, около 0.01 мс, причем оно не зависит от угла снятия. Последовало логичное предположение, что меньшее время отвечает вращательному движению частиц. С помощью модели Дебая-Стокса-Эйнштейна можно получить<sup>[2]</sup> характерное (дебаевское) корреляционное время  $\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT}$ , и с помощью него рассчитать размер наночастиц еще одним способом. Результаты представлены в таблице 1. Видно, что оба метода дали весьма близкие результаты.

Таблица 1: Расчетный размер наночастиц

Обр.	$R_{\tau_1}$ , нм	$R_{\tau_2}$ , нм
S	20	17
M1	25	24
M2	26	24
L	28	28

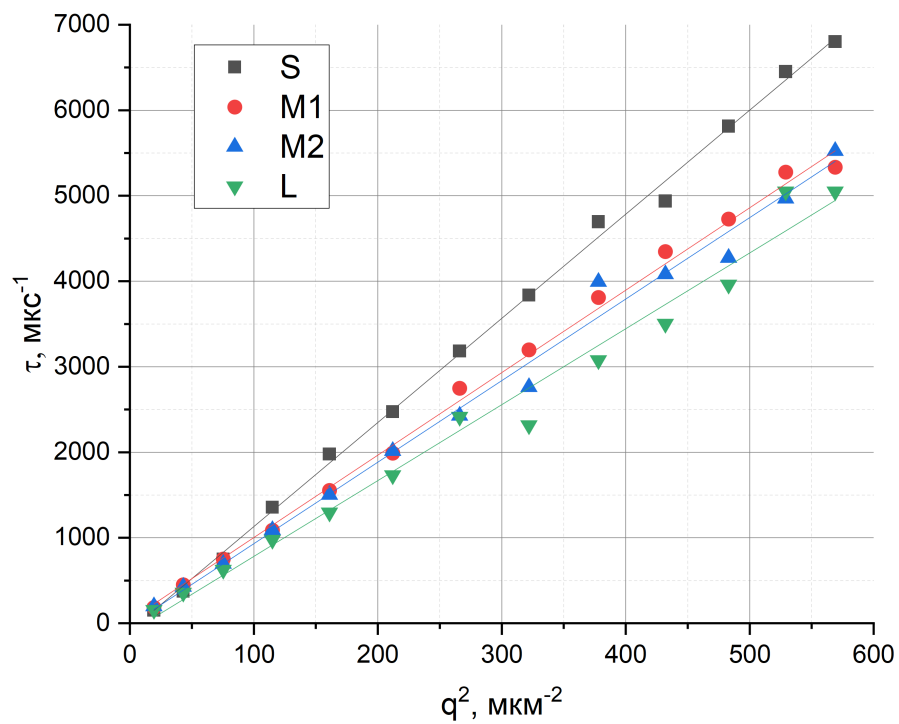


Рис. 5: Графики для расчета коэффициента диффузии

Для образца L была снята зависимость интенсивности рассеянного излучения в зависимости от угла. Геометрические параметры установки позволили снять значения только в диапазоне от 20 до 140 градусов. По этим данным была построена диаграмма индикатриссы рассеяния.

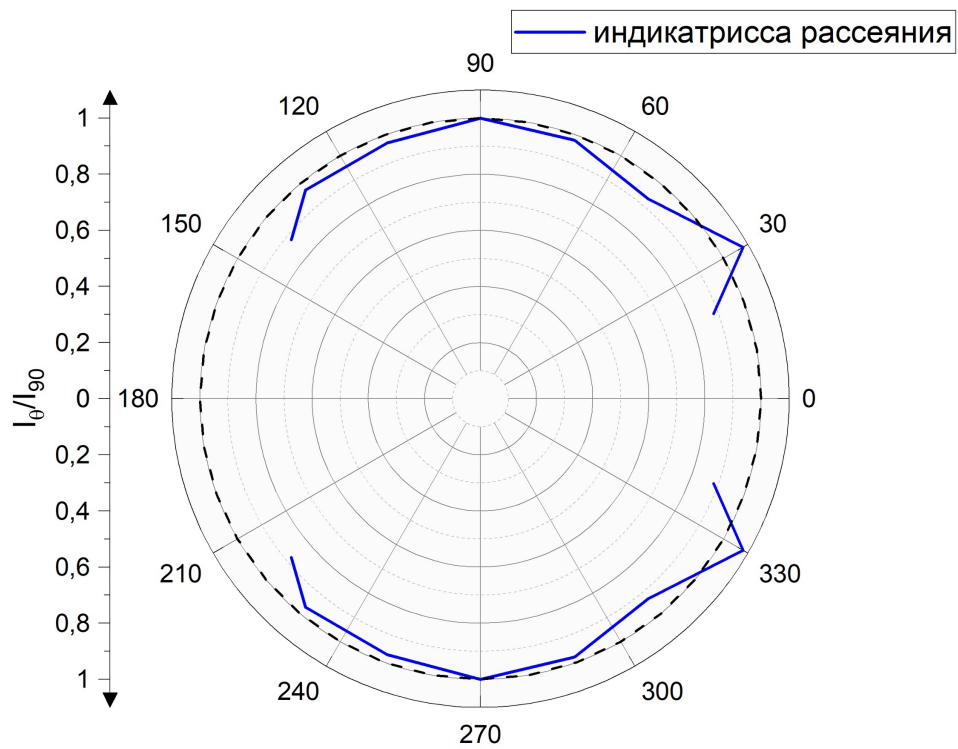


Рис. 6: Индикатрисса рассеяния для наночастиц образца L

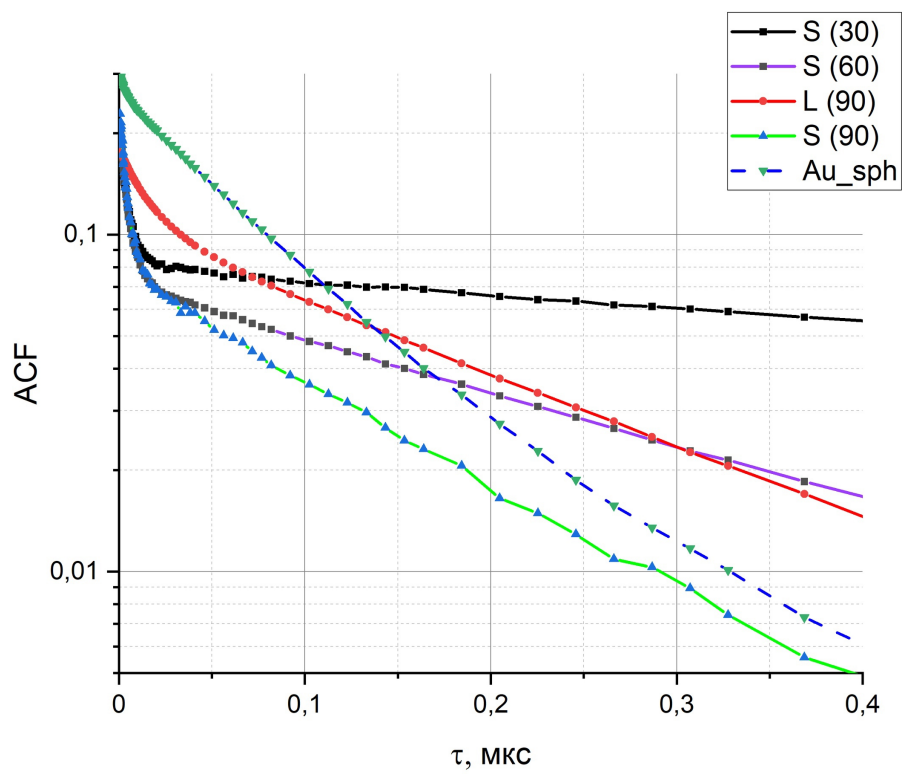


Рис. 7: Графики зависимости ACF от времени



## 3 Дополнения

### 3.1 Синтез наночастиц

Был проведен синтез с вариацией по форме - от практически сферических до достаточно вытянутых цилиндров (сначала был синтезирован маточный раствор с маленькими зародышами, а потом различные его количества добавлялись к ростовому раствору, содержащему нитрат серебра и тетрахлороаурат водорода).

Образец	V(AgNO <sub>3</sub> ), мкл	V(маточного раствора), мкл
S	250	50
M1	50	12
M2	150	12
M3	250	12
L	250	1.5

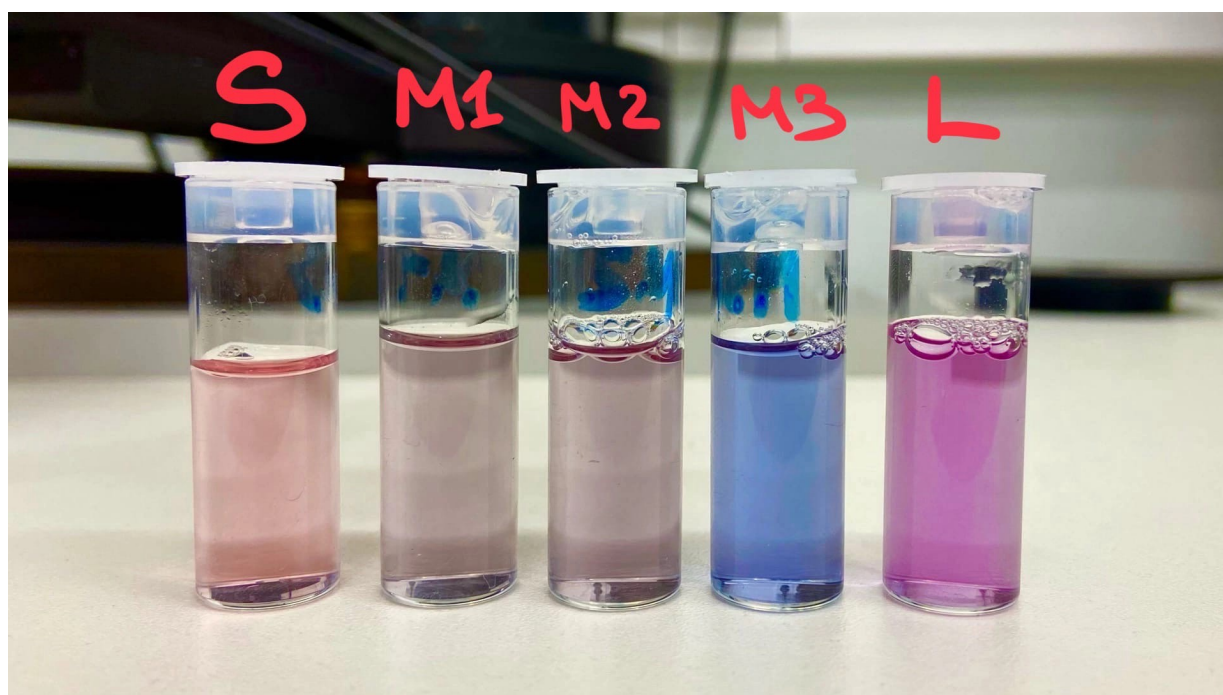


Рис. 8: Наночастицы золота разных размеров

## 4 Используемая литература литература

1. Методы статического и динамического рассеяния света для исследования наночастиц и макромолекул в растворах / К. В. Бочаров, Н. И. Марукович, А. Ю. Куксин - 2016
2. Магнитный резонанс и его применение в химии / Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. - 1970