

УДК 535.36:535.434:535.416.5

## ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОНДИРУЮЩЕГО ПУЧКА НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Н. Ф. Бункин<sup>1,2</sup>, А. В. Шкирин<sup>1,3</sup>, С. Н. Чириков<sup>3</sup>, А. Л. Сендровиц<sup>1</sup>

*Рассмотрена модель динамического рассеяния на конечном ансамбле броуновских частиц в жидкости. Показано, что в автокорреляционной функции интенсивности рассеянного света возникает артефактное характерное время релаксации много большее, чем время корреляции, определяемое диффузией частиц в объеме рассеяния.*

**Ключевые слова:** динамическое рассеяние света, наночастицы.

*Введение.* Метод динамического рассеяния света (ДРС) широко используется в настоящее время для бесконтактного и оперативного (время измерения около 1 мин) определения размеров наночастиц и макромолекул в жидкостях [1–4]. Корректность получаемых результатов зависит от правильного выделения объема рассеяния для регистрации пространственно-когерентного рассеянного излучения, учета возможного взаимодействия наночастиц и зависимости коэффициента диффузии от концентрации, обеспечения условий однократного рассеяния, устранения паразитных источников рассеянного излучения (например, от крупных примесных частиц), точности используемого алгоритма решения некорректной задачи нахождения по функции корреляции распределения рассеивателей по размерам.

Целью настоящей работы является исследование влияния пространственного распределения зондирующего излучения на результаты измерения дисперсного состава наночастиц методом динамического рассеяния света при малых концентрациях рассеивающих частиц.

*Экспериментальные результаты.* Результаты экспериментальных измерений гистограмм распределения интенсивности по размерам частиц, полученных из корре-

<sup>1</sup> ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: nbunkin@kapella.gpi.ru.

<sup>2</sup> МГТУ им. Н.Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, 2-я Бауманская, 5.

<sup>3</sup> НИЯУ МИФИ, 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31; e-mail: avshkirin@mephi.ru.

ляционной функции рассеянного дисперсной средой света, показывают, что в случае малых концентраций наряду с модами, соответствующими реальным размерам частиц дисперсной среды, присутствует мода, которой соответствуют частицы с размерами  $\sim 10^4 - 10^6$  нм [5]. Этой моде должны отвечать времена корреляции, существенно превышающие время корреляции, обусловленное броуновской диффузией. На рис. 1 показан пример экспериментально измеренной гистограммы распределения интенсивности рассеянного света для водного раствора NaCl с концентрацией  $10^{-5}$  М. Мода с характерными размерами  $\sim 80-100$  нм (рис. 1) соответствует нанопузырькам (бабстомам), концентрация которых равна  $10^5 - 10^6$  см $^{-3}$  [5]. При объёме рассеяния  $5 \cdot 10^{-5}$  см $^3$  количество частиц в нем оказывается порядка 5–500, т.е. условие гауссовой статистики флуктуаций интенсивности рассеяния в данном случае может быть нарушено.

Аналогичный артефактный пик наблюдался другими авторами в суспензиях латексов [6] и в плазме крови [7].

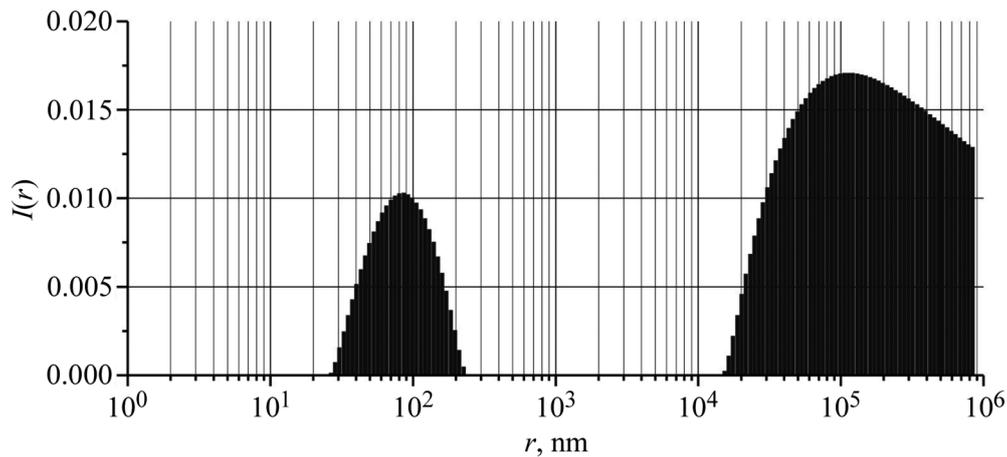


Рис. 1: Гистограмма распределения интенсивности света, рассеянного под углом  $\theta = 45^\circ$ , по размерам нанопузырьков в водном  $10^{-5}$  М растворе NaCl. График нормирован на интегральное значение  $\sum_i I_i = 1$ .

*Обсуждение результатов.* При малой концентрации частиц флуктуации поля рассеянного света перестают быть гауссовым случайным процессом [8]. Становится важно движение каждой частицы, и большое значение приобретает вход–выход частиц из объёма рассеяния, который заметно меняет интенсивность рассеяния, в соответствии с заданным пространственным распределением зондирующего пучка. Для случая резких границ объёма рассеяния (без учета пространственного распределения интенсивности зондирующего луча) зависимость автокорреляционной функции (АКФ) от времени

определяется двумя процессами со значительно различающимися временами корреляции. Более медленный процесс обусловлен флуктуациями числа частиц в объеме рассеяния, более быстрый – микроскопическим диффузионным движением частиц [8].

К аналогичному изменению АКФ приводит и учет пространственного распределения интенсивности зондирующего излучения. Рассмотрим автокорреляционную функцию светового поля  $G^{(1)}(\tau)$ , рассеянного ансамблем частиц, движущихся статистически независимо [2–4], и аналогично [9, 10] введем амплитуды рассеянных волн, зависящие от пространственного положения частиц:

$$G^{(1)}(\tau) \equiv \langle E(t)E^*(t + \tau) \rangle = e^{-i\omega\tau} \left\langle \sum_k U(\vec{r}_k(t))U(\vec{r}_k(t + \tau)) \exp[i\vec{q}(\vec{r}_k(t) - \vec{r}_k(t + \tau))] \right\rangle, \quad (1)$$

где  $\vec{q}$  – вектор рассеяния, модуль которого равен  $q = (4\pi n/\lambda) \sin(\theta/2)$ ,  $n$  – показатель преломления среды,  $\lambda$  – длина волны падающего излучения в вакууме,  $\theta$  – угол рассеяния. В предположении эргодичности рассматриваемой системы, автокорреляционная функция  $G^{(1)}(\tau)$  может быть найдена путем усреднения по распределению вероятности координат частиц в момент времени  $\tau$ , полагая в начальный момент времени  $r(0) = r_0$ .

$$G^{(1)}(\tau) = k \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_0 \exp[i\vec{q}(\vec{r}_1 - \vec{r}_0)] U(\vec{r}_1) P_s(\vec{r}_1 - \vec{r}_0, \tau) U(\vec{r}_0), \quad (2)$$

где  $P_s(\delta\vec{r}, \tau)$  – функция распределения Смолуховского–Эйнштейна:

$$P_s(\vec{r}_1 - \vec{r}_0, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{(\vec{r}_1 - \vec{r}_0)^2}{4Dt}\right),$$

$D$  – коэффициент диффузии,  $U(r)$  – функция, описывающая зависимость амплитуды рассеяния от координаты  $\vec{r} = (x, y, z)$ :

$$U(x, y, z) = \exp\left[-\left(\frac{x^2 + y^2}{a_1^2} + \frac{z^2}{a_2^2}\right)\right], \quad (3)$$

$a_2$  и  $a_1$  – продольный и поперечный размеры объема рассеяния, попадающие в поле зрения ФЭУ. Вычисления  $G^{(1)}(\tau)$  по формуле (2) к:

$$G^{(1)}(\tau) = \frac{\sqrt{2}\pi^{3/2}ka_1^4a_2^2}{4(a_1^2 + 2Dt)\sqrt{a_2^2 + 2Dt}} \exp\left[-\left(\frac{a_1^2(q_x^2 + q_y^2)}{a_1^2 + 2Dt} + \frac{a_2^2q_z^2}{a_2^2 + 2Dt}\right) \cdot Dt\right], \quad (4)$$

где  $q_x, q_y, q_z$  – проекции вектора рассеяния.

Поскольку при переходе от (1) к (2) конечный ансамбль частиц был заменен бесконечным, то выражение (4) получилось независимым от числа частиц. Заметим, что вид

функции корреляции (4) приведет даже в монодисперсном случае к наличию конечной ширины распределения и искажению величины среднего размера частиц.

Экспериментально гистограммы (рис. 1) восстанавливались по измеренным функциям корреляции интенсивности  $g^{(2)}(\tau) = G^{(2)}(\tau)/G^{(2)}(\infty) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle / \langle I \rangle^2$ . В случае гауссовой статистики нормированные функции корреляции поля и интенсивности связаны соотношением Зигерта, которое в рассматриваемом случае небольшого числа рассеивающих частиц неприменимо. Поэтому были проведены компьютерное моделирование динамики движения ансамбля конечного числа броуновских частиц, подчиняющихся статистике Смолуховского–Эйнштейна, и численные расчеты временной зависимости интенсивности рассеянного света и автокорреляционной функции. В процессе моделирования генерировался набор случайных реализаций, отвечающий заданному количеству частиц в ансамбле и их начальным положениям в пространстве. Благодаря эффекту самобиений интенсивность  $I$  суммарного рассеянного поля от всех частиц в

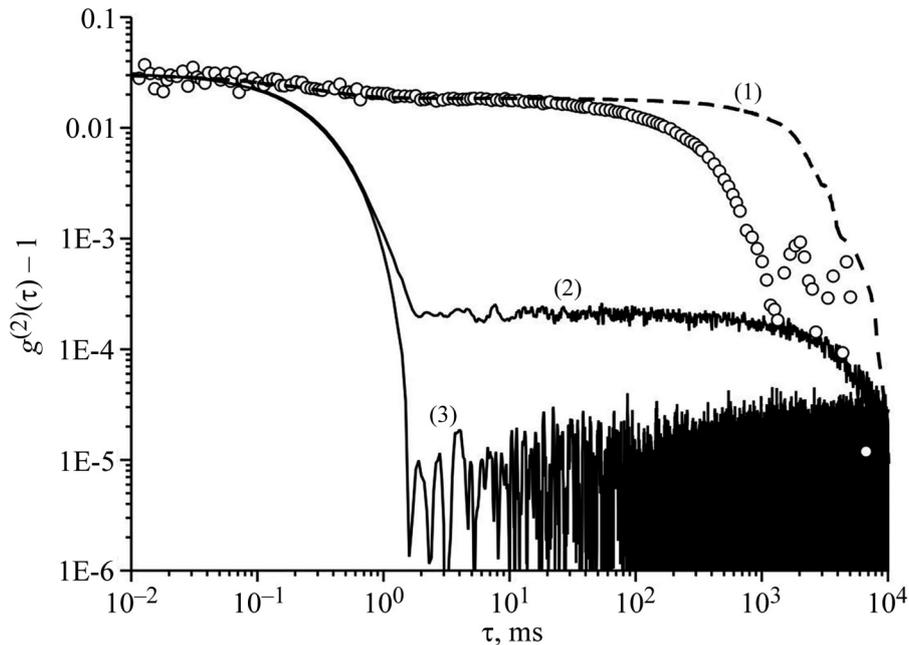


Рис. 2: Автокорреляционные функции интенсивности: экспериментальная, соответствующая гистограмме распределения на рис. 1 (кружки) и расчетные при параметре гауссова пучка  $a = 100$  мкм для числа частиц в моделируемом объеме ( $V = 10a^3$ ):  $5^3$  (кривая 1),  $10^3$  (кривая 2),  $20^3$  (кривая 3).

объеме флуктуирует во времени. Математически это выражается следующим образом:

$$I = EE^* = \left| \sum_{i=1}^N A_i e^{-i[q_x x_i(t) + q_z z_i(t) + \omega t]} \right|^2,$$

где амплитуды полей от каждой из частиц  $A_i$  зависят от значений их текущих координат в соответствии с поперечным пространственным распределением зондирующего пучка, которое моделировалось двумерной функцией вида (3).

На рис. 2 приведены результаты расчетов автокорреляционной функции интенсивности  $g^{(2)}(\tau) - 1$  при значении параметра гауссова пучка  $a = 100$  мкм (полуширина на уровне  $1/e$ ) при варьировании количества частиц  $N_p$  с радиусом  $r = 100$  нм в кубическом моделируемом объеме  $V$ , линейный размер которого был задан как  $L = 10a$ . Начальные положения частиц задавались на равномерной сетке. Для сопоставления с данными эксперимента рассчитанные автокорреляционные функции были умножены на экспериментальный фактор  $\sim 0.03$ .

Видно (рис. 2), что при числе частиц в рассеивающем объеме  $N_p = 5^3 - 10^3$  на графике автокорреляционной функции появляется спадающий участок в области  $10^3 - 10^4$  мс. Кроме того, для обеих теоретических кривых можно выделить спадающий участок в области  $10^{-2} - 1$  мс, которому отвечает время корреляции  $1/Dq^2$ . Значения  $N_p$  соответствуют объемным концентрациям частиц  $n = \frac{N_p}{L^3} \sim 10^5 - 10^6$  см $^{-3}$ . Отмеченное искажение временной автокорреляционной функции обусловлено эффектом “входа-выхода”, который заключается в пересечении границы объема рассеяния частицами, находящимися вблизи этой границы и свободно дрейфующими благодаря броуновскому движению, что приводит к соответствующей модуляции интенсивности рассеяния. При повышении концентрации частиц вклад артефактной моды в автокорреляционную функцию снижается, так как число частиц вблизи центра луча растет намного быстрее чем число частиц на границе. При этом в артефактной моде начинают проявляться случайные колебания. Наличие двух спадающих участков у автокорреляционной функции будет приводить к возникновению в восстановленных распределениях интенсивности рассеянного излучения по размерам двух мод. Одна из этих мод будет соответствовать частицам с размерами  $\sim 100$  нм, соответствующими временам корреляции  $\sim 1$  мс, а вторая – несуществующим частицам с размерами  $\sim 0.1$  мм, соответствующими временам корреляции  $\sim 1$  с. Такой эффект появления дополнительной моды в распределении возможен при наличии двух условий: масштаб протяженности размытой границы объема рассеяния (в нашем случае гауссова пучка) не превышает величину характерного

смещения частиц за время измерения, (т.е. граница должна быть достаточно резкой) и суммарное число частиц, попавших в объем рассеяния, невелико.

*Заключение.* Показано, что при малых концентрациях частиц взвеси (нарушении гауссовости статистики интенсивности рассеянного излучения) учет неоднородности распределения интенсивности излучения в объеме рассеяния приводит к возникновению в распределении интенсивности рассеяния по размерам частиц артефактной моды, характерное время корреляции которой превышает на несколько порядков время корреляции диффузионной моды. Вдобавок, при измерениях методом динамического рассеяния в случае малых концентраций возможны искажения реального размера частиц, присутствующих в суспензии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 15-02-07586 и № 16-52-540001) и Программы повышения конкурентоспособности МИФИ.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] R. Xu, *Particle characterization: light scattering methods* (Dordrecht, Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 2000).
- [2] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering* (New York, John Wiley, 1976).
- [3] В. С. Сказка, *Успехи химии* **53**(5), 880 (1984).
- [4] J. K. G. Dhont, *An introduction to the dynamics of colloids* (Amsterdam, Elsevier, 1996).
- [5] Н. Ф. Бункин, А. В. Шкирин, И. С. Бурханов, Л. Л. Чайков, А. К. Ломкова, *Квантовая электроника* **44**(11), 1022 (2014).
- [6] М. Н. Кириченко, А. Т. Саноева, Л. Л. Чайков, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **43**(8), 32 (2016).
- [7] L. L. Chaikov, M. N. Kirichenko, S. V. Krivokhizha A. R. Zaritskiy, *J. Biomed. Opt.* **20**(5), 057003 (2015); doi:10.1117/1.JBO.20.5.057003.
- [8] D. W. Schaefer, B. J. Berne, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 478 (1972).
- [9] R. F. Voss, J. Clarke, *J. Phys. A: Math.Gen.* **9**(4), 561 (1976).
- [10] J. Widengren, U. Mets, R. Rigler, *J. Phys. Chem.* **99**, 13368 (1995).

Поступила в редакцию 26 мая 2016 г.