

УДК 535.36:543.42

## ПОЯВЛЕНИЕ АРТЕФАКТНОГО ПИКА В РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ, ИЗМЕРЯЕМЫМ МЕТОДОМ ДРС ПРИ МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

М. Н. Кириченко<sup>1</sup>, А. Т. Саноева<sup>1</sup>, Л. Л. Чайков<sup>1,2</sup>

*Метод динамического рассеяния света (ДРС) позволяет определять распределение по размерам частиц суспензий и взвесей. При больших разведениях в распределении по размерам появляется артефактный пик, не отвечающий реально существующим частицам, а обусловленный пересечением отдельными частицами границы объема рассеяния. Приводится анализ параметров этого пика, исследуются причины его возникновения и влияние на определяемые размеры частиц.*

**Ключевые слова:** метод динамического рассеяния света, размеры частиц взвеси, взвеси и суспензии малых концентраций.

На сегодняшний день существуют несколько методов дисперсионного анализа в области наноразмеров. Оптические методы позволяют определять размеры частиц во взвесах и эмульсиях, вносят наименьшее возмущение в изучаемую среду, легче всего реализуются и дают надежные результаты. В классе оптических методов динамическое рассеяние света (ДРС) в свою очередь обладает рядом достоинств, таких как короткое время измерения (около 60-120 секунд), нечувствительность к внутренней структуре частиц, возможность определения распределения частиц по размерам (РЧР).

В число факторов, искажающих результаты, полученные методом ДРС, таких как пыль, нестабильность лазерного излучения и т.п., входит появление артефактного пика в РЧР при больших разбавлениях исследуемых образцов. Эта особенность становится существенной, когда появляется необходимость исследования взвесей малых концентраций, а также полидисперсных взвесей. Целью настоящей работы было исследование поведения артефактного пика и его влияние на измеряемые размеры частиц.

<sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: kirmari@sci.lebedev.ru.

<sup>2</sup> НИЯУ МИФИ, 115409 Россия, Москва, Каширское ш., 31.

Суть метода ДРС. Через среду со взвешенными частицами пропускается лазерный луч. Интенсивность рассеянного света регистрируется ФЭУ, затем подается на вход коррелятора, где вычисляется автокорреляционная функция (АКФ) интенсивности рассеянного света  $G^{(2)}(\tau)$ :

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle. \quad (1)$$

При Гауссовой статистике света [1–4] для монодисперсной взвеси справедливо соотношение:

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I \rangle^2 (1 + A |g^{(1)}(\tau)|^2) = \langle I^2 \rangle (1 + e^{-2\tau/\tau_C}) = \langle I \rangle^2 (1 + A e^{-2Dq^2\tau}), \quad (2)$$

где  $g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle E(t)E^*(t + \tau) \rangle}{\langle I \rangle}$  – нормированная АКФ поля рассеянного света,  $\tau_C$  – время корреляции,  $A$  – коэффициент, связанный с пространственной когерентностью рассеянного света и интенсивностью рассеяния, не связанного с частицами,  $\frac{1}{\tau_C} = \Gamma = Dq^2$  – полуширина Лоренцевой линии спектра рассеяния на полувывоте,  $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_p}$  – коэффициент диффузии взвешенных частиц,  $q = |\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_0| = \frac{4\pi n}{\lambda_{\text{las}}} \sin \frac{\theta}{2}$  – волновой вектор рассеянного света,  $\mathbf{k}_0$  и  $\mathbf{k}_s$  – волновые векторы падающего и рассеянного света,  $\lambda_{\text{las}}$  – длина волны света;  $\theta$  – угол рассеяния,  $n$  и  $\eta$  – показатель преломления и вязкость среды,  $T$  – абсолютная температура образца.

Для полидисперсных систем спектр состоит из нескольких Лоренцевых кривых, наложенных друг на друга, а АКФ поля света представляет собой сумму экспонент [4].

Имеются коммерческие программы (в нашем случае DynaLS [5]), разлагающие АКФ по экспонентам, т.е. по величинам  $\tau_C$ . DynaLS автоматически пересчитывает времена корреляции в гидродинамические радиусы рассеивающих частиц по формуле:

$$r_p = \frac{kTq^2\tau_C}{6\pi\eta}. \quad (3)$$

Фактически, DynaLS дает распределение интенсивности рассеяния по гидродинамическим радиусам частиц (РИРЧ).

Статистика поля рассеянного света оказывается Гауссовой, когда в объеме рассеяния имеется много частиц. Объем рассеяния – это область пространства, где пересекаются поле зрения фотоумножителя и луч лазера. Точность результатов определения РИРЧ зависит, как оказалось, от числа частиц  $N$ , находящихся в объеме рассеяния. При  $N < 100$  частиц в РЧР появляется артефактный пик при значениях  $r_p = 0.1 \div 1$  мм

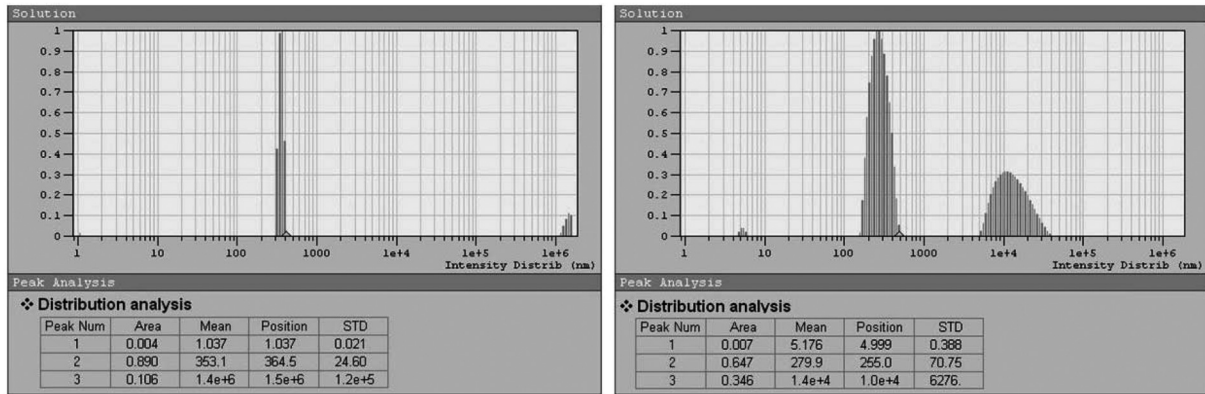


Рис. 1: Примеры РИРЧ взвеси латекса радиуса  $r = 375$  нм в воде при  $\theta = 40^\circ$ . Слева РИРЧ для  $N \sim 620$  частиц в объеме рассеяния, справа – для  $N \sim 80$  частиц.

(рис. 1), хотя частиц такого размера во взвеси не существует. Появление этого пика приводит к смещению остальных пиков РИРЧ в сторону уменьшения размеров. Аналогичный артефактный пик наблюдался также в распределении по размерам комплексов белков плазмы крови [6].

*Эксперимент.* На традиционной установке для метода ДРС [7] измерялись АКФ света, рассеянного монодисперсными взвесями латекса радиусов 375 нм и 750 нм в воде. Взвеси были приготовлены в тщательно обеспыленных кюветах различной геометрии. Исследовалось поведение характеристик артефактного пика и его влияние на основной пик при изменении объема рассеяния, концентрации исследуемых взвесей, при различных временах накопления АКФ рассеянного света.

*Результаты.* На рис. 2 приведена зависимость площади  $A_2$  артефактного пика от числа частиц  $N$  в объеме рассеяния  $V_{sc}$ . В серии экспериментов с растворами различных концентраций при постоянном объёме рассеяния  $V_{sc} = 7 \cdot 10^{-6}$  см<sup>3</sup> площадь пика падала пропорционально  $A \sim \frac{\sqrt{N}}{N}$ . При постоянной объемной концентрации латекса  $C_V = 5.2 \cdot 10^{-7}$  при изменении объема рассеяния характер зависимости  $A_2(N)$  меняется, по-видимому из-за изменения среднего время пересечения частицей границ объема рассеяния  $\tau_{ee} = \frac{a^2}{2D}$ , где  $a$  – характерный размер объёма рассеяния. Зависимость  $A_2(N)$  перестает подчиняться корневому закону (рис. 2(б), серия  $Var(V_{sc})$ ).

На гистограмме РИРЧ основной пик, который дает измеряемый радиус частиц  $R_1$ , смещается в сторону уменьшения размеров тем сильнее, чем ярче выражен артефактный пик (рис. 3). В ранних работах по ДРС видели такое изменение измеряемого радиуса частиц [8, 9] и искажение спектра [10] при малых концентрациях, но не могли

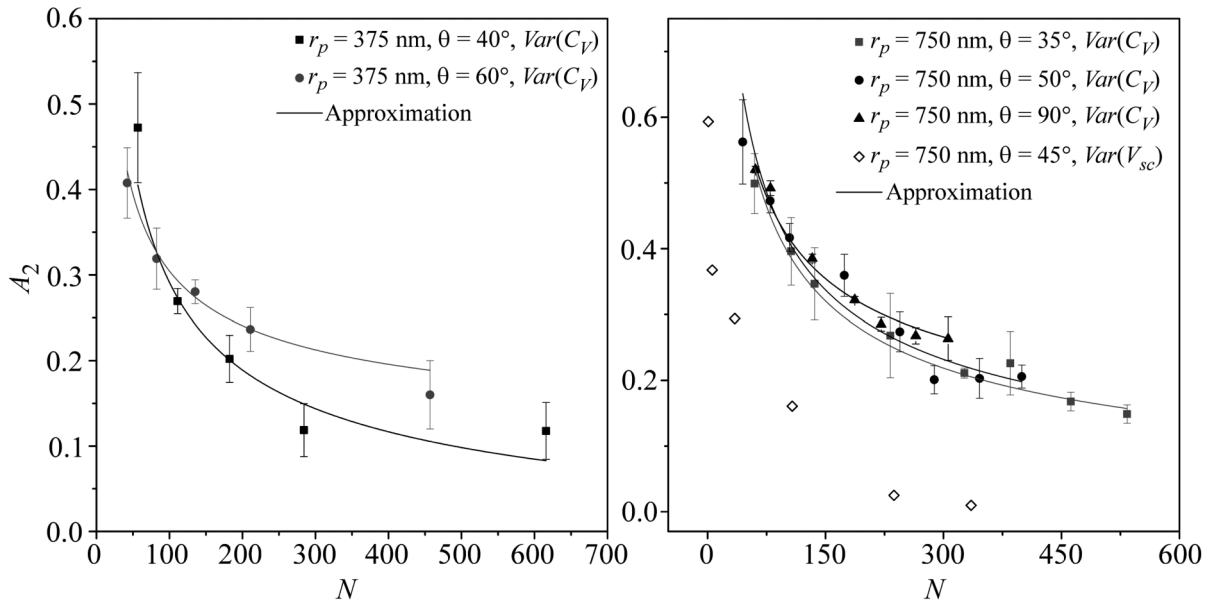


Рис. 2: Зависимость площади артефактного пика  $A_2$  от числа частиц  $N$  в объеме рассеяния.  $Var(V_{sc})$  – серия экспериментов с варьированием объема рассеяния,  $Var(C_V)$  – серия экспериментов с варьированием концентрации.

обнаружить артефактный пик из-за несовершенства аппаратуры. При этом начиная с определенной концентрации (своей для каждого размера частиц и каждого угла рассеяния) основной пик выходит на плато, близкое к реальному размеру частиц. Зависимость  $R_1(N)$  аппроксимировалась формулой  $R_1(N) = a/N + b$ . Результаты аппроксимации приведены в таблице 1. Для “Expected dependency” величина  $b$  полагалась равной реальному радиусу латекса.

Т а б л и ц а 1

Результаты аппроксимации зависимостей  $z_2(N)$  формулой  $z_2(N) = A + B/\sqrt{N}$  и  $R_1(N)$  формулой  $R_1(N) = a/N + b$

$r_p$ , нм	$\theta$ , град.	$A$	$B$	$a$	$b$
375	40	$-0.057 \pm 0.046$	$3.48 \pm 0.55$	$-6812 \pm 487$	$363.4 \pm 4.1$
	60	$0.087 \pm 0.023$	$2.17 \pm 0.26$	$-2181 \pm 291$	$312 \pm 6$
750	35	$-0.02 \pm 0.03$	$4.40 \pm 0.35$	$-3290 \pm 136$	$579.6 \pm 0.3$
	50	$0.00 \pm 0.01$	$4.26 \pm 0.23$	$-8122 \pm 2097$	$576 \pm 20$
	90	$0.05 \pm 0.02$	$3.69 \pm 0.18$	$-14012 \pm 946$	$616 \pm 11$

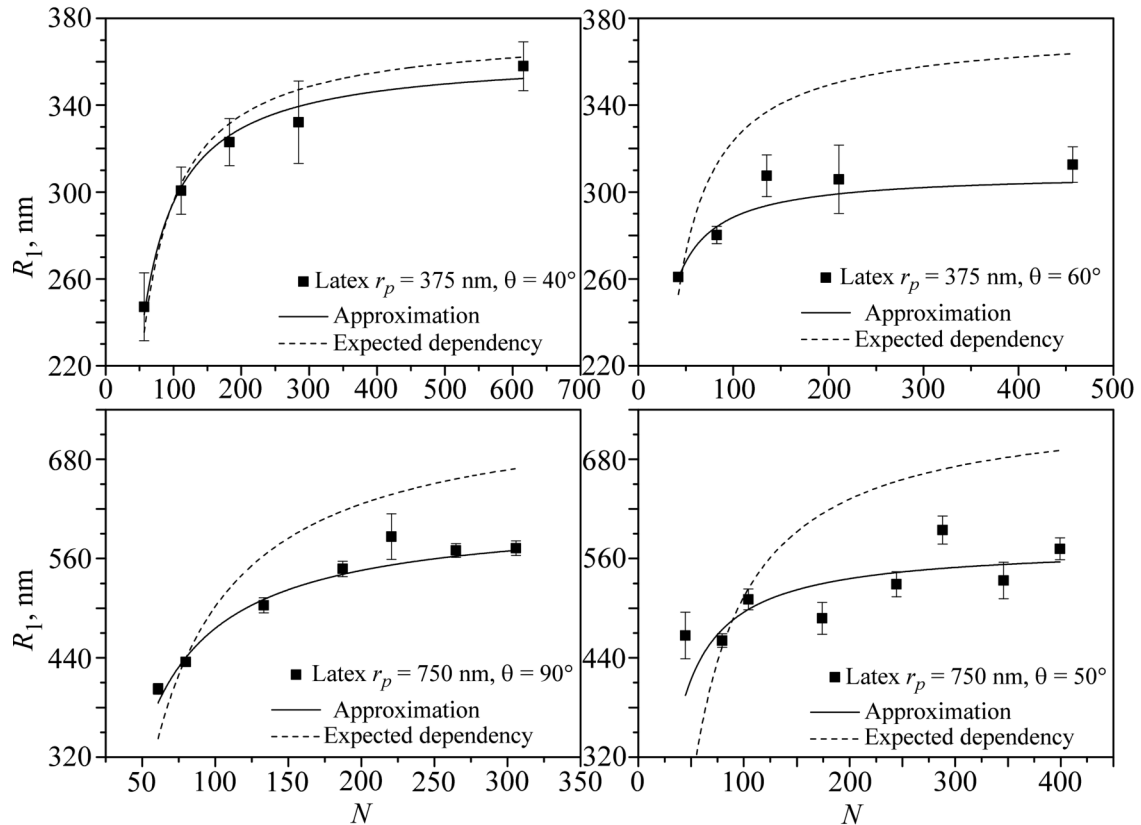


Рис. 3: Зависимость измеряемого радиуса частиц от числа частиц в объеме.

Эти эффекты можно объяснить явлением входа–выхода частиц из объема рассеяния. Броуновское движение частиц приводит к тому, что последние то попадают в объем рассеяния, то покидают его. При большом числе частиц в объеме рассеяния при выходе из него одной частицы суммарная интенсивность рассеянного света будет лишь незначительно изменяться. В случае же растворов малых концентраций вклад рассеяния на каждой частице в суммарную интенсивность рассеянного света существенный, и флуктуации последней, обусловленные входом–выходом частиц, приведут к появлению некоторого характерного времени, которое программой DynaLS будет пересчитано в размер частиц, хотя в реальности таких частиц в растворе нет.

Заметим, что при исследовании растворов больших частиц (от 500 нм) необходимо вносить поправку для учёта эффекта многократного рассеяния, из-за которого измеряемые размеры получаются меньше истинных, а также поправку для учета конвекции, возникающей из-за нагревания среды лазерным лучом [11].

*Обсуждение результатов.* Выражение для АКФ поля рассеянного света имеет вид:

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle E(t)E(t+\tau) \rangle}{\langle I \rangle} = \frac{1}{\langle I \rangle} \sum_m A_m A_m^* \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_m(t) - \mathbf{r}_m(t+\tau))] \approx \\ \approx \int d(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0) \exp(i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0)) P_s(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0, \tau). \quad (4)$$

Здесь  $A_m$  – амплитуда рассеяния на  $m$ -той частице,  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_0$  – положение частицы в моменты времени  $t$  и  $t + \tau$ , а  $P_s(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0, \tau)$  – функция распределения Смолуховского–Эйнштейна:

$$P_s(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0, \tau) = \frac{1}{(4\pi D\tau)^{3/2}} \exp\left(-\frac{(r_1 - r_0)^2}{4D\tau}\right). \quad (5)$$

Такое представление верно в приближении плоской волны и большого числа частиц. При малом же объёме рассеяния нужно внести поправку в виде функции освещенности объёма рассеяния  $U(\mathbf{r})$ , аналогично тому, как было сделано в работах по флуоресцентной корреляционной спектроскопии [12, 13]:

$$U(x, y, z) = \exp\left(\frac{x^2 + y^2}{a_1^2} + \frac{z^2}{a_2^2}\right), \quad (6)$$

где  $a_1$  и  $a_2$  – поперечный и продольный размеры объёма рассеяния.

Теперь АКФ будет выражаться следующим образом:

$$g^{(1)}(\tau) = \kappa \int \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_0 \exp(i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0)) U(\mathbf{r}_1) P_s(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_0, \tau) U(\mathbf{r}_1). \quad (7)$$

Данный интеграл, вычисленный Н. В. Суязовым, имеет вид:

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{k}{(1 + \tau/\tau_{ee})^{3/2}} e^{\frac{Dq^2\tau}{1+\tau/\tau_{ee}}}, \quad (8)$$

где  $\tau_{ee} \equiv \tau_V = \frac{a^2}{2D}$  – время входа–выхода частиц из объёма рассеяния,  $k$  – числовой коэффициент, зависящий от геометрии эксперимента.

Видно, однако, что при таком интегрировании исчезла главная зависимость – зависимость от  $N$ , т.е. от числа частиц в объёме рассеяния. Это связано с тем, что переход к интегрированию в (4) предполагает эргодичность системы.

Оценивая время входа–выхода частиц из объёма рассеяния, получим  $\tau_{ee} \sim 10^4$  сек, что гораздо больше обычного времени измерения  $\tau_{\text{exp}} \sim 120$  сек. Полученное соотношение времен позволило сделать вывод, о том, что при вычислении (4) вообще нельзя переходить к усреднению с помощью функции распределения, поскольку время измерения оказывается меньше одного из характерных времен процесса и система не эргодична. Следовательно, положение получаемого артефактного пика зависит не только

от времени входа-выхода частиц из объёма рассеяния, но и от времени эксперимента, точнее, от их соотношения. Моделирование методами молекулярной динамики, проведенное авторами [14], показало как появление артефактного пика, так и зависимость его положения от времени измерения.

Метод ДРС применяется для определения размеров частиц в растворах, в общем случае в полидисперсных растворах, поэтому выявлять артефактный пик, которому не соответствуют никакие реально существующие в растворе частицы, – важная задача, особенно при определении соотношения концентраций частиц различных размеров.

Работа поддержана Программой повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] *Photon correlation and light beating spectroscopy*. Ed. by H. Z. Cummins and E. R. Pike (Plenum Press, New York – London, 1974).
- [2] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic light scattering* (Krieger, Malabar, Florida, 1990).
- [3] N. A. Clark, J. H. Lunachek, G. B. Benedek, *Amer. J. of Phys.* **38**(4), 575 (1970).
- [4] Dhont J. K. G., *An introduction to the dynamics of colloids*. Amsterdam: Elsevier, (1996).
- [5] <http://www.photocor.com/download/dynals/dynals-white-paper.htm>.
- [6] L. L. Chaikov, M. N. Kirichenko, S. V. Krivokhizha A. R. Zaritskiy, *J. Biomed. Opt.* **20**(5), 057003 (2015).
- [7] К. В. Коваленко, С. В. Кривохижа, А. В. Масалов, Л. Л. Чайков, *Краткие сообщения по физике ФИАН*, № 4, 3 (2009).
- [8] D. W. Schaefer, P. N. Pusey, *Statistics of Light Scattered by Non-Gaussian Fluctuations*. In: *Coherence and Quantum Opt.*, ed. by L. Mandel et. al. (Plenum Press, New York, 1973), p. 839.
- [9] D. W. Schaefer, B. J. Berne, *Phys. Rev. Lett.* **28**(8), 475 (1972).
- [10] R. F. Voss, J. Clarke, *J. Phys. A: Math. Gen.* **9**(4), 561 (1976).
- [11] Alfred B. Leung, Kwang I. Suh, and R. Rafat, *Ansari Applied Optics* **45**(10), 2186 (2006).
- [12] I. Gregor, P. Digambara Patra, J. Enderlein, *ChemPysChem* **6**(1), 164 (2005).
- [13] P. Schwille, *Cell Biochemistry and Biophysics* **34**(3), 383 (2001).
- [14] Н. Ф. Бункин, А. В. Шкирин, С. Н. Чириков, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **43**(8), 26 (2016).

Поступила в редакцию 26 мая 2016 г.