

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Департамент молекулярной и биологической физики

**МЕТОДЫ СТАТИЧЕСКОГО И ДИНАМИЧЕСКОГО
РАСSEЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ
И МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ**

Учебно-методическое пособие

Составители:

*К. В. Бочаров
Н. И. Марукович
А. Ю. Куксин*

МОСКВА
МФТИ
2016

Рецензент

Доктор физико-математических наук, профессор С. И. Ткаченко

Методы статического и динамического рассеяния света для исследования наночастиц и макромолекул в растворах. Учебно-методическое пособие / сост.: К. В. Бочаров, Н. И. Марукович, А. Ю. Куксин. – М.: МФТИ, 2016. – 40 с.

Данное пособие знакомит с методами статического и динамического рассеяния света для исследования свойств коллоидных растворов и растворов макромолекул. Приведены результаты различных моделей, описывающих явление рассеяния электромагнитного излучения. Целью работы является 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.

Пособие используется в лабораторном практикуме по курсу «Физические методы исследования» и предназначено для студентов 3 – 4 курсов ФБМФ, ФМХФ и ФОПФ.

УДК 535.36

© Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Московский физико-технический институт (государственный университет)», 2016
© Бочаров К. В., Марукович Н. И., Куксин А. Ю., составление, 2016

Содержание

Введение	4
1. Теоретическая часть	5
1.1. Явление рассеяния электромагнитного излучения	5
1.2. Упругое рассеяние	8
1.3. Методы статического рассеяния света	10
Основные закономерности рассеяния света малыми частицами	10
Индикатриса рассеяния	12
1.4. Методы динамического рассеяния света	14
Метод фотонной корреляционной спектроскопии	14
Принципиальная схема спектрометра динамического рассеяния	19
Границы применимости метода динамического рассеяния света	21
2. Методическая часть	22
2.1. Схема спектрометра Photocor Complex	22
2.2. Техника безопасности при работе с прибором	23
2.3. Подготовка образцов	23
Концентрация образца	23
Очистка образца	24
Заполнение кюветы	25
2.4. Проведение измерений при помощи программы Photocor	25
Порядок измерений	25
Установка параметров измерений в окне Control	27
Режим измерений Cycle	27
Допустимые пределы интенсивности рассеянного света	29
2.5. Обработка экспериментальных данных в программе DynaLS	30
2.6. Построение индикатрисы рассеяния	31
2.7. Организация и хранение результатов измерений в программе Photocor ..	32
3. Задания	33
4. Контрольные вопросы	34
Приложение 1. Принцип работы коррелятора со сдвиговым регистром	36
Приложение 2. Основные типы дисперсных систем	39
Литература	40

Введение

В настоящее время измерение размеров молекул и малых частиц представляет большой интерес. В фармацевтической промышленности размер молекул белков может служить критерием качества, например, активных составляющих лекарственных форм. Контроль размеров частиц осуществляется во многих технологических процессах, используемых в пищевой промышленности: при фильтрации молока и его производных, при производстве какао и шоколада и т.д. Для некоторых золей может возникать проблема нежелательной коагуляции в зависимости от внешних условий, особенностей взаимодействия молекул растворителя со взвешенными частицами (либо молекулами растворенного вещества) и т.д. В таких случаях частицы в растворе могут существовать в виде агрегатов разных размеров, поэтому возникает необходимость исследования полидисперсности образца.

Таким образом, одной из важнейших характеристик дисперсных систем можно назвать характерный линейный размер микро- и наночастиц. В мировой практике для измерения данного параметра используют различные методы, например, методы на основе: центробежного осаждения частиц (от 0.5–1 нм до 5–6 мкм), электронной (от 2 нм до 1 мкм) и атомно-силовой (от 0.1 нм до 1 мкм) микроскопии. В диапазоне размеров частиц от 1 нм до 6 мкм международным стандартом ISO/CD 22412 **метод динамического рассеяния** лазерного излучения определен как первичный метод измерения линейного размера частиц в жидких средах. Метод основан на измерении флуктуаций интенсивности рассеянного света, вызванных броуновским движением исследуемых частиц. **Метод статического светорассеяния** – один из основных количественных методов исследования полимеров в растворе. С его помощью определяют молекулярную массу и радиус инерции макромолекул. Настоящая работа посвящена основам двух методов исследования вещества: статическому рассеянию света (СРС) и фотонной корреляционной спектроскопии как разновидности динамического рассеяния света (ДРС). Методы СРС и ДРС успешно применяются для исследования таких биологических объектов, как плазма и сыворотка крови. С помощью методов динамического рассеяния света определяются гидродинамические радиусы белков, агрегатов и везикулярных частиц, в то время как методы статического светорассеяния позволяют получить молекулярные массы белков, коэффициенты их межмолекулярного взаимодействия и др. Такие исследования важны с точки зрения как фундаментальных проблем биофизики крови, так и диагностики заболеваний. Появление в образце агрегатов белков определенных размеров, изменение соотношения концентраций альбуминов и глобулинов, а также изменение коэффициента межмолекулярного взаимодействия белков могут свидетельствовать о сердечно-сосудистых, онкологических или других патологиях. Обзоры применений методов СРС и ДРС в биологических исследованиях можно найти в работах [1, 2].

1. Теоретическая часть

1.1. 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. Процесс рассеяния можно представить следующей схемой:

рассеяние = возбуждение + 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**. При распространении в среде интенсивность падающего света ослабляется с расстоянием (закон Бугера–Ламберта–Бера):

$I = I_0 e^{-Sx}$, где I_0 и I – интенсивности падающего света и прошедшего через среду толщиной x , S – коэффициент экстинкции среды. Как поглощение, так и рассеяние вносят вклады в общее ослабление потока: $S = S_{\text{погл}} + S_{\text{расс}}$.

Под **возбуждением** в данном случае понимаются процессы поляризации частицы в результате ее взаимодействия с электромагнитным полем (в случае неполярной среды), т.е. наведение в частице переменного дипольного момента, а также возбуждения колебаний диполей – в случае полярной среды. В отличие от процесса люминесценции, в котором можно выделить те же составляющие – возбуждение и переизлучение, – при рассеянии переизлучение происходит практически мгновенно во время воздействия возбуждающего излучения. При люминесценции молекула сначала поглощает излучение и переходит в электронно-возбужденное состояние. Возвращение в основное электронное состояние происходит за счет спонтанного излучения с характерным радиационным временем жизни порядка 10^{-8} с для разрешенных переходов (флуоресценция) либо порядка миллисекунд и дольше для запрещенных переходов (фосфоресценция). Теряя избыток сообщенной энергии через безызлучательные механизмы релаксации, молекула может перейти на более низкий возбужденный уровень. Поэтому переизлучаемый свет при люминесценции, как правило, заметно смещен по частоте в сравнении с возбуждающим в сторону меньших частот.

В оптически прозрачной однородной среде плоская волна распространяется только в одном направлении, не испытывая рассеяния в стороны. 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 с макроскопической точки зрения можно считать однородными (чистые газы, жидкости или

твердые тела), неизбежно присутствуют локальные неоднородности из-за хаотического теплового движения молекул: равные небольшие объемы содержат различное число частиц, т.о., имеют место флуктуации плотности. В растворах, помимо флуктуаций плотности растворителя, возникают флуктуации концентрации растворенного вещества. В результате среда становится оптически неоднородной, и на этих неоднородностях рассеивается свет.

Возникновение и исчезновение флуктуаций разных величин происходит за различное время. Так флуктуация плотности представляет собой упругую волну, которая распространяется в жидкости со скоростью звука, а ее затухание обусловлено вязкостью среды. Флуктуации температуры и концентрации неподвижны с макроскопической точки зрения и релаксируют со скоростью, которая в первом случае определяется температуропроводностью, а во втором – коэффициентом диффузии.

По характеру изменения частоты излучения различают:

1) **неупругое рассеяние** (комбинационное рассеяние и рассеяние Мандельштама–Бриллюэна), приводящее к появлению в рассеянном свете линий $\omega_0 \pm \Omega$, смещенных по частоте относительно возбуждающего излучения ω_0 (см. рис. 1);

2) **упругое рассеяние**, происходящее без существенного изменения частоты $\omega \approx \omega_0$.

В последнем случае спектр излучения меняется: хотя центральная частота совпадает с частотой возбуждающего излучения, но амплитуда и фаза оказываются модулированы в результате процессов, вызванных флуктуациями рассеивающих центров. Параметры спектра рассеянного света зависят от скоростей процессов, обеспечивающих релаксацию 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, используемые в настоящей работе, основаны на теориях упругого (или квазиупругого) рассеяния света. Далее мы *не будем делать различия* между упругим и квазиупругим рассеянием, влияние которых на спектр рассеянного света, по сути, отличается величиной спектральной ширины несмещенного максимума (см. рис. 1). Упругое рассеяние происходит на локализованных частицах, движущихся слишком медленно, чтобы зафиксировать соответствующий сдвиг частоты в условиях ограниченного спектрального разрешения имеющихся приборов.

Неупругое же рассеяние связано с коррелированными периодическими изменениями оптических свойств среды, вызванными колебаниями атомов в молекулах (**комбинационное или рамановское рассеяние**) или распространением звуковых волн (**рассеяние Мандельштама–Бриллюэна**). При комбинационном рассеянии поляризуемость молекул $\alpha(t)$ изменяется из-за колебаний молекул с собственными частотами $\Omega_{\text{мол}}$. В результате изменение дипольного момента мо-

лекул $\mu(t) = \alpha(t) E(t)$ модулировано по амплитуде. В спектре рассеянного излучения появляются симметрично расположенные компоненты (см. рис. 1) с частотами $\omega_0 - \Omega_{\text{мол}}$ (стоксов сателлит) и $\omega_0 + \Omega_{\text{мол}}$ (антистоксов), несущие информацию о структуре молекул.

На схеме (рис. 2) показано, что при падении плоской электромагнитной волны с волновым вектором \mathbf{k} на рассеивающий объект (это может быть как множество частиц, так и одна, состоящая из нескольких рассеивающих центров) происходит переизлучение световых волн по различным направлениям. При этом световой поток в первоначальном направлении ослабляется. Для крупных рассеивающих объектов может потребоваться также учет преломления или отражения падающей волны, ее ослабления внутри рассеивающего объема. Угол рассеяния θ , под которым производится регистрация рассеянного излучения, определяет волновой вектор рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ для данного направления наблюдения. Здесь \mathbf{k} – волновой вектор падающего света, \mathbf{k}' – волновой вектор рассеянного света. При упругом рассеянии $|\mathbf{k}| \approx |\mathbf{k}'|$ и модуль волнового вектора рассеяния q выражается через длину волны света в вакууме λ_0 и показатель преломления растворителя n :

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

Вектор рассеяния \mathbf{q} задает фазовые сдвиги $\Delta\varphi_{ij} = \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ 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 .

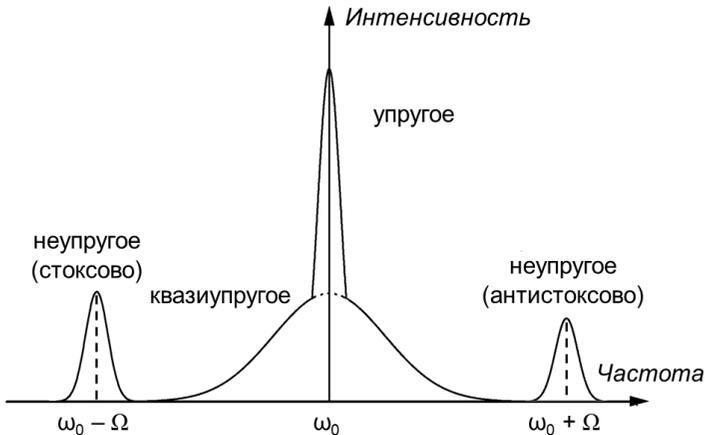


Рис. 1. Схема спектра рассеянного излучения

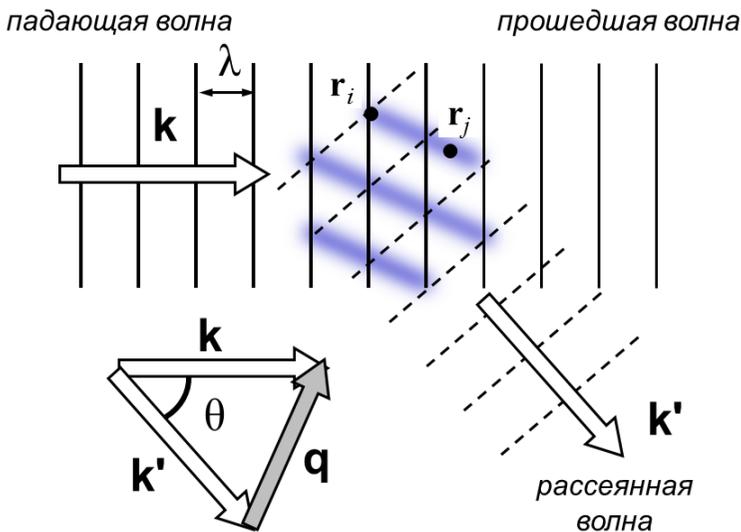


Рис. 2. Выбор угла рассеяния θ определяет волновой вектор \mathbf{q} фурье-компоненты (в распределении элементарных диполей в пространстве), обеспечивающей усиление при интерференции рассеянных на ней волн. Сплошными и пунктирными линиями показаны волновые фронты. Интенсивность окраски в полосах в центральной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

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 (обозначена градиентом окраски на рис. 2), волновой вектор которой равен вектору рассеяния \mathbf{q} . Действительно, в этом случае рассеивающие центры i и j (образующие данную фурье-компоненту) расположены так, что фазовые сдвиги рассеянных ими волн $\Delta\varphi_j = \mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ кратны 2π , т.е. обеспечивают интерференцию с усилением. Это означает, что для такой фурье-составляющей флуктуации выполняется условие Брэгга.

1.2. Упругое рассеяние

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

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

Теория Рэлея (1871). Если линейные размеры частицы меньше, чем приблизительно $1/15$ длины падающей волны, то рассеяние называется рэлеевским по имени Д. У. Рэлея. В этом предельном случае все элементарные диполи рассеивающей частицы излучают когерентно, в одной фазе.

Теория Рэлея–Ганса–Дебая (1915). С увеличением размера частицы дипольные моменты в различных ее частях начинают излучать с различными фазами друг относительно друга, в результате суммарная амплитуда электромагнитного излучения при интерференции будет уменьшаться. Такого рода эффекты учитываются в теории Рэлея–Ганса–Дебая (РГД). При этом предполагается, что показатель преломления частицы слабо отличается от коэффициента преломления растворителя (дисперсной среды) – настолько, что поле «возбуждающей» электромагнитной волны внутри частицы можно заменить полем падающей волны.

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 (в направлении падающего пучка). Хотя первоначально развитая Г. А. Ми теория относилась только к сферическим частицам, термин «рассеяние Ми» используется и для частиц неправильной формы.

При построении теории Ми решаются уравнения Максвелла, описывающие электромагнитное поле внутри и снаружи рассеивающей частицы, поэтому необходимо введение граничных условий на поверхности частицы. Для сферических частиц Густавом Ми в 1908 году получено аналитическое решение в виде рядов, малым параметром в которых является $kd = 2\pi d/\lambda$. Полученное решение справедливо в том числе для частиц с показателем преломления, сильно отличающимся от показателя преломления среды. Для малых частиц теория Ми согласуется с теорией Рэлея. Поскольку решение рассматривается и внутри частицы, то теория Ми описывает не только рассеяние, но и поглощение электромагнитного излучения. Учет обоих процессов важен для описания окраски дисперсных систем, что было продемонстрировано на примере цвета золей золота.

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. Данный феномен описан теорией Фраунгофера и называется ди-

фракцией Фраунгофера. Теория Ми для крупных частиц сводится к решениям, аналогичным теории Фраунгофера.

1.3. Методы статического 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 расчетов в этих случаях наиболее часто используются *метод Дебая* (в нем необходимы данные для растворов различных концентраций) и *метод двойной экстраполяции Зимма* (по концентрации и углу рассеяния). С данными методами можно ознакомиться в книге [3].

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:

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

Радиус инерции – это второй момент распределения элементов массы m_i с радиус-векторами r_i относительно центра масс частицы (последнее равенство в формуле (2) верно в том случае, если все элементарные массы одинаковы). Строго говоря, получаемые разными методами размеры частиц могут различаться, поэтому измеренный параметр, которому приписывается смысл размера частиц, часто имеет специфическое название, зависящее от метода его получения.

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. 3).

Будем рассматривать рассеяние линейно поляризованного света (вектор \mathbf{E} падающей электромагнитной волны направлен вдоль оси Z – рис. 3). 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 :

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

где $P(\theta) = I(\theta)/I(0)$ – коэффициент формы (для релеевского рассеяния $P(\theta) = 1$).

Из приведенной формулы видно, что 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 (это условие выполняется для достаточно малых частиц). 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: $I \sim d^6$ (при фиксированной концентрации рассеивающих частиц n_0). Таким образом, интенсивность рассеяния сильно возрастает с размером частиц (рис. 4). Это, в частности, означает, что наличие даже 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. На рис. 4 зависимость интенсивности рассеянного света от размера частицы разбита на участки в соответствии с теориями, описывающими рассеяние в данном диапазоне соотношений d/λ .

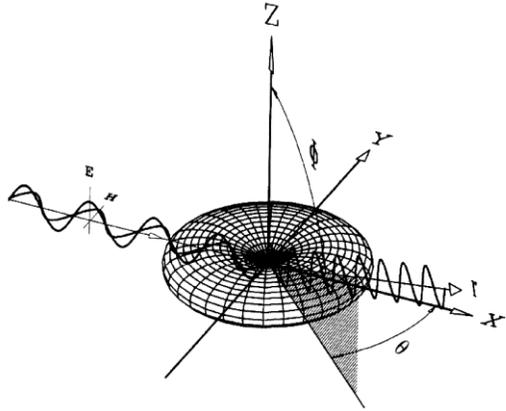


Рис. 3. Схема рассеяния вертикально поляризованного света малой частицей. Распределение интенсивности не зависит от азимутального угла θ и зависит от полярного угла Φ . Указаны электрическая \mathbf{E} и магнитная \mathbf{H} составляющие электромагнитного поля волны

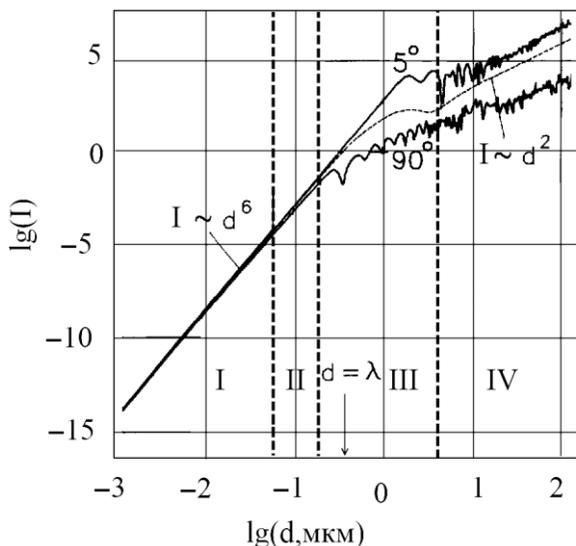


Рис. 4. Зависимость интенсивности света $\lambda = 633$ нм, рассеянного под углами 90° и 5° , от размера частицы d (от 10^{-3} до 200 мкм) при постоянной концентрации частиц. Обозначены участки, где рассеяние описывается теориями: I – Рэлея, II – РГД, III – Ми, IV – Фраунгофера

Индикатриса рассеяния

Индикатриса рассеяния – кривая, графически отображающая зависимость интенсивности рассеянного света от угла рассеяния. Также индикатрису называют 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. 3 и рис. 5 (падающий свет в обоих случаях линейно поляризован). Величину интенсивности рассеянного света для случаев, изображенных на рис. 5, можно оценить по данным рис. 4.

Вид угловой зависимости рассеяния $P(\theta)$ определяется размерами и формой рассеивающих частиц. Для рассеяния вертикально поляризованного излучения (на рис. 3 вектор \mathbf{E} направлен по нормали к плоскости XY, $\mathbf{E} \parallel \text{OZ}$) малыми частицами, размер которых много меньше длины волны излучения ($\lambda/15$), 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 .

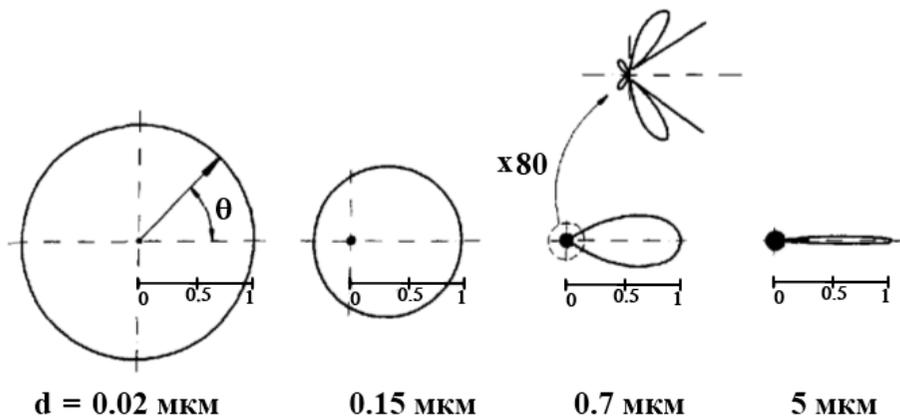


Рис. 5. Типичный вид индикатрис рассеяния для частиц разного размера. Длина волны падающего света в данном примере – 633 нм

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 θ совпадает с максимально возможной (при заданном количестве элементарных диполей).

Для более крупных частиц удобно провести нормировку на максимальную интенсивность рассеянного излучения, рассчитываемую по теории Рэля. Эффекты интерференции описываются коэффициентом формы $P(\theta)$, введенным ранее:

$$I(\theta) = P(\theta) \cdot I(0) = P(\theta) \cdot I_{Rayleigh}.$$

Коэффициент формы всегда $P(\theta) \leq 1$. С увеличением размеров частицы интенсивность рассеянного света существенно возрастает, и в то же время изменяется угловое распределение рассеянного света: усиливается рассеяние вперед. Это явление проиллюстрировано на рис. 5. Действительно, в точках, находящихся вблизи продолжения падающего луча (перед частицей), разница в фазе волн, переизлученных различными областями i и j частицы (рис. 1), компенсируется. Это можно объяснить, приняв во внимание, что волновой фронт падающего излучения является практически плоским и различие в фазах колебания элементарных диполей возникает только «вдоль частицы». В результате при рассеянии вперед происходит интерференция с усилением интенсивности, как и при рассеянии Рэля.

Кроме того, из-за эффектов интерференции на индикатрисе рассеяния возникает множество побочных «лепестков» (рис. 5), а зависимость интенсивности

рассеяния (под определенным углом) от размера частицы оказывается немонотонной, с множеством осцилляций (рис. 4).

1.4. Методы динамического рассеяния света

В рассмотренных выше методах статического светорассеяния измеряют среднюю интенсивность рассеянного света, которая определяется усредненной величиной флуктуаций концентрации. Методы динамического светорассеяния позволяют определить время жизни флуктуации.

Уширение спектра квазиупруго рассеянного света зависит от скорости процессов релаксации концентрации диспергированных макромолекул или частиц субмикронного размера и составляет 10^2 – 10^5 Гц. Если рассматривается рассеяние света видимого диапазона (частота порядка 10^{14} Гц), то необходимы спектральные приборы с разрешением около 10^{12} – 10^9 . На данный момент не существует оптических анализаторов спектра с такой разрешающей способностью, которые позволяли бы измерять ширину столь узких спектров флуктуаций рассеянного света. Поэтому решающей находкой при практической реализации метода динамического рассеяния было использование методов оптического смешения света.

В *оптической спектроскопии смешения*, помимо исследуемого рассеянного излучения, на фотоприемник направляют опорный пучок монохроматического излучения. В результате интерференции этих волн, интенсивность света на поверхности фотоприемника изменяется с частотой, равной разности частот этих волн (т.к. разность мала, будут наблюдаться биения). Анализ биений позволяет исследовать спектр рассеянного света уже не на оптических частотах, а в низкочастотной области, где существуют анализирующие приборы с достаточной разрешающей способностью. Данный подход эквивалентен методам гетеро- и гомодинамирования в радиотехнике. Идея спектроскопии методом оптического смешения была впервые высказана Г. С. Гореликом в 1947 году.

Еще одной разновидностью ДРС является метод фотонной корреляционной спектроскопии.

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 $I(t)$ (см. рис. 6а), характерные времена изменения которого обусловлены броуновским движением рассеивающих частиц.

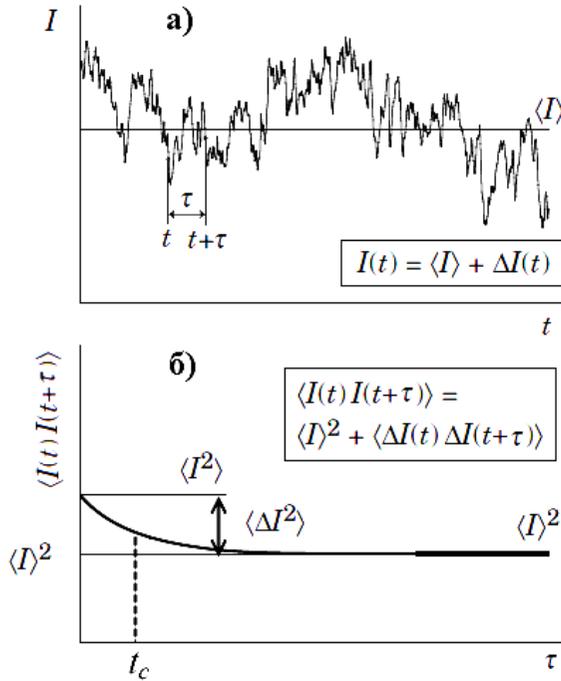


Рис. 6. Изменение интенсивности рассеянного света во времени (а) и соответствующая автокорреляционная функция (б)

Такого рода флуктуирующие сигналы анализируются устройством, называемым коррелятором¹, который строит автокорреляционную функцию сигнала $I(t)$. Автокорреляционная функция показывает корреляцию значений сигнала (в данном случае – интенсивности функции рассеянного света) измеренных через промежуток времени τ (см. рис. 6б):

$$g_2(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle. \quad (3)$$

Скобки означают усреднение, которое проводится по различным начальным моментам времени t :

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

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

¹ Описание коррелятора дано в п. 2.1 и в Приложении 1.

Для анализа поведения корреляционной функции удобно выделить среднюю величину $\langle I \rangle$ и отклонение от нее $\Delta I(t) : I(t) = \langle I \rangle + \Delta I(t)$. Тогда при расчете автокоррелятора получим

$$\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \langle I \rangle^2 + 2\langle I \rangle \langle \Delta I \rangle + \langle \Delta I(t) \cdot \Delta I(t + \tau) \rangle.$$

Среднее по времени от флуктуирующей составляющей равно нулю $\langle \Delta I \rangle = 0$, поэтому

$$\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle = \langle I \rangle^2 + \langle \Delta I(t) \cdot \Delta I(t + \tau) \rangle.$$

При $\tau = 0$ автокорреляционная функция определяется среднеквадратичной величиной $\langle I^2 \rangle = \langle I \rangle^2 + \langle \Delta I(t) \cdot \Delta I(t) \rangle > \langle I \rangle^2$. При больших временах τ корреляция отсутствует, поэтому величины $\Delta I(t)$ и $\Delta I(t + \tau)$ с равной вероятностью могут оказаться как одного знака, так и разных. В итоге среднее их произведения равно нулю и автокорреляционная функция (см. рис. 6б) стремится к квадрату среднего значения интенсивности рассеянного света:

$$\langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle \rightarrow \langle I \rangle^2.$$

АКФ электрического поля, называемая корреляционной функцией первого порядка (в отличие от корреляционной функции второго порядка $g_2(\tau)$ – для интенсивности поля), вводится аналогично:

$$g_1(\tau) = \langle E^*(t) \cdot E(t + \tau) \rangle, \quad (4)$$

где E^* – комплексно-сопряженная величина.

Проанализируем вид автокорреляционных функций поля и интенсивности излучения, рассеянного под углом θ . Будем считать, что образец состоит из частиц, диспергированных в жидкости. Лазерное излучение характеризуется высокой степенью когерентности. Поэтому происходит интерференция света, переизлученного различными частицами образца. Результирующее электрическое поле на фотодетекторе зависит от относительного расположения и ориентации частиц в рассеивающем объеме. Броуновское движение частиц образца приводит к флуктуациям концентрации частиц и к амплитудной модуляции поля рассеянной волны на фотодетекторе.

Электрическое поле как падающей, так и рассеянной волн линейно поляризовано $\mathbf{E} = E \mathbf{e}_z$, поэтому рассмотрим только z-компоненту поля. Электрическое поле световой волны, рассеянной на флуктуациях показателя преломления среды в направлении вектора \mathbf{k}' , можно представить в виде

$$E(t) = \delta E(t) \cdot e^{-i\omega t}.$$

Медленно меняющаяся со временем амплитуда поля $\delta E(t)$ пропорциональна флуктуации концентрации рассеивающих частиц с волновым вектором \mathbf{q} $\delta C_q(\mathbf{r}, t) = \delta A_q(t) \cdot \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$, ответственным за рассеяние согласно условию Брэгга (см. рис. 1):

$$\delta E(t) = A \cdot \delta C_q(\mathbf{r}, t).$$

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:

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

где $C = C(\mathbf{r}, t)$ – концентрация и D – коэффициент диффузии частиц. Согласно этому уравнению флуктуации концентрации с волновым вектором \mathbf{q} затухают (релаксируют) со временем τ как

$$\delta C_q(\mathbf{r}, \tau) = \delta C_q(\mathbf{r}, 0) \cdot \exp(-Dq^2 \tau) = \delta C_q(\mathbf{r}, 0) \cdot \exp\left(-\frac{\tau}{t_c}\right).$$

Причем величина, обратная времени жизни такой флуктуации, равна:

$$\frac{1}{t_c} = Dq^2. \quad (6)$$

Напомним, что модуль волнового вектора флуктуаций концентрации q определяется вектором рассеяния \mathbf{q} , который в случае квазиупругого рассеяния $|\mathbf{k}| \approx |\mathbf{k}'|$ описывается формулой (1) (см. рис. 1).

Можно показать, что в такой системе автокорреляционная функция электрического поля рассеянного излучения затухает также по экспоненциальному закону с тем же характерным временем t_c (*время корреляции*), определяемым диффузией исследуемых частиц:

$$g_1(\tau) = p \exp\left(-\frac{\tau}{t_c}\right), \quad (7)$$

где величина p определяет вклад в рассеяние частиц того или иного размера. Фотоэлектронные приемники регистрируют сигнал, пропорциональный интенсивности электромагнитной волны, т.е. квадрату модуля напряженности электрического поля (такой способ регистрации сигнала приемником называется квадратичным детектированием):

$$I \propto |E(t)|^2 = \delta E^*(t) e^{i\omega t} \cdot \delta E(t) e^{-i\omega t} = |\delta E(t)|^2. \quad (8)$$

В процессе регистрации фотодетектором интенсивности (пропорциональной квадрату электрического поля) рассеянной волны теряется информация о высокочастотной несущей волне. Поэтому флуктуации интенсивности или фототока содержат в себе только модуляцию оптической несущей волны. Поскольку рассеянный свет не строго монохроматический, то возникают самобиеения между его различными частотными компонентами. Таким образом, удается достичь смещения спектра рассеянного электромагнитного излучения в низкочастотную область: за счет самобиеений при квадратичном детектировании ре-

лизуется предельный случай спектроскопии оптического смещения. Впрочем, для получения информации о размерах частиц достаточно проанализировать корреляционную функцию.

Поскольку напряженность электрического поля и интенсивность электромагнитного излучения связаны друг с другом, соответствующие им корреляционные функции $g_1(\tau)$ и $g_2(\tau)$ также связаны друг с другом – соотношением Зигерта:

$$g_2(\tau) = \langle I \rangle^2 (\beta \cdot |g_1(\tau)|^2 + 1).$$

Тогда автокорреляционная функция интенсивности рассеянного света (в случае квадратичного детектирования регистрируется именно она) имеет вид:

$$\langle I(t)I(t+\tau) \rangle = \langle I \rangle^2 \beta \cdot |g_1(\tau)|^2 = A \exp\left(-\frac{2\tau}{t_c}\right) + B_I, \quad (9)$$

где B_I – базовая линия, A – амплитуда сигнала.

Таким образом, по результатам аппроксимации автокорреляционной функции интенсивности рассеянного света при помощи формулы (6) можно определить коэффициент диффузии частиц. Далее, исходя из него, размер частиц может быть найден из формулы Стокса–Эйнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h}, \quad (10)$$

где η – вязкость жидкости, k_B – константа Больцмана, T – абсолютная температура. Фигурирующий в формуле размер частицы R_h называется гидродинамическим радиусом². Гидродинамический радиус (или стоксовский радиус) – размер объекта, который рассчитывается, исходя из предположения о его сферической форме, по величине коэффициента диффузии в жидкости. Для жестких сферических частиц, таких как золи и латексы, реальный размер практически совпадает с гидродинамическим радиусом. Для полимерных клубков, которые не имеют сферической формы и могут быть частично протекаемы для растворителя, гидродинамический радиус является условным (или эффективным) параметром.

Следует отметить, что гидродинамический радиус в общем случае может превышать размеры, получаемые микроскопическими методами, такими как просвечивающая электронная микроскопия, например, из-за формирования сольватной оболочки вокруг исследуемой частицы (молекулы). Оболочка может образоваться вследствие поляризации ближайшего окружения частицы.

Для случая рассеяния света на дисперсных частицах известного размера измеренное характерное время флуктуаций позволяет рассчитать вязкость жидкости. Причем в данном случае можно говорить о микрореологической вязкости, которая, в принципе, может отличаться от вязкости, измеренной на макро-скопических масштабах.

² См. замечание о радиусе инерции в п. 1.3.

Проблема аппроксимации экспериментальных данных сравнительно проста для случая рассеяния света монодисперсными сферическими частицами. Для полидисперсных образцов интерпретация экспериментальных данных усложняется, в особенности из-за присутствия в автокорреляционной функции неизбежной (для реальных экспериментов) шумовой составляющей. Аппроксимация автокорреляционной функции проводится на основе соотношения:

$$g_1(\tau) = \int_{D_{\min}}^{D_{\max}} p(D) \cdot \exp(-q^2 D \tau) dD .$$

Или на основе $g_2(\tau)$:

$$\frac{g_2(\tau)}{B_I} = 1 + C \left[\int_{D_{\min}}^{D_{\max}} p(D) \cdot \exp(-q^2 D \tau) dD \right]^2 . \quad (11)$$

Результатом аппроксимации является распределение вкладов $p(D)$ в интенсивность рассеянного света по фракциям частиц с различными коэффициентами диффузии D (временами корреляции $t_c = 1/q^2 D$ и размерами $R_h = k_B T / 6\pi\eta D$). Далее с привлечением модельных представлений (например, теории рассеяния Рэлея) об интенсивностях рассеяния его можно пересчитать в концентрации частиц каждой из фракций.

Для реально достижимой точности измерений могут быть получены только два-три параметра одномодального полидисперсного распределения: средний размер частиц, ширина и асимметрия распределения. Для многомодальных полидисперсных систем можно говорить о средних размерах частиц каждой компоненты и относительном вкладе каждой компоненты в интенсивность рассеянного света. Важно отметить, что два близких размера частиц полидисперсной системы будут разрешаться в виде отдельных компонент только, если их размеры отличаются друг от друга не менее, чем в два-три раза³.

Принципиальная схема спектрометра динамического рассеяния

На рис. 7 представлена принципиальная схема спектрометра динамического рассеяния света. Использование лазера в экспериментах обусловлено необходимостью обеспечить когерентность и монохроматичность источника излучения. Высокая монохроматичность важна, поскольку интересующая нас спектральная ширина излучения при квазиупругом рассеянии очень мала (менее 10^5 Гц). Лазерное излучение, рассеянное под углом θ , собирается линзой, проходит точечную диафрагму и попадает на поверхность фотокатода фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). Фототок, усредненный за короткий промежуток времени, пропорционален интенсивности падающего света. Флуктуации фототока можно исследовать с помощью спектроанализатора, либо рассчитав автокорре-

³ Цифра приведена из описания к анализатору. В проведенных экспериментах на имеющемся приборе это соотношение оказалось равным 4.

ляционную функцию сигнала фототока – как в данном случае. Как упоминалось выше, смещение оптического спектра в область низких частот достигается за счет самобиений при квадратичном детектировании излучения на фотокатоде ФЭУ. Необходимое условие эффективного смещения оптического спектра в область низких частот – это обеспечение когерентности рассеянного света при достаточном отношении сигнал-шум принимаемого оптического сигнала. Поясним это условие подробнее.

В поле зрения фотодетектора находится большое количество рассеивающих частиц, расстояния между которыми постоянно меняются вследствие броуновского движения – в результате случайно меняются и фазы рассеянных ими электромагнитных волн. Из-за усиления и ослабления при 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 (спектр которого состоит из множества частот), то картина спеклов обычно не наблюдается, поскольку наложение пятен, соответствующих различным частотам, приводит к их усреднению.

Хотя средняя интенсивность света постоянна, интенсивность каждой отдельной области когерентности случайным образом изменяется во времени. Интенсивности соседних площадок также флуктуируют, но независимо друг от друга. Поэтому наибольшие флуктуации интенсивности будут наблюдаться при наблюдении за одним пятном. При увеличении апертуры фотоприемника количество наблюдаемых пятен увеличивается и, как следствие, возрастает средняя интенсивность излучения, однако амплитуда флуктуаций интенсивности при этом уменьшится, так как флуктуации интенсивности отдельных областей когерентности независимы. Поэтому апертура фотоприемника выбирается малой, характерный линейный размер рассеивающего объема составляет 50–100 мкм.

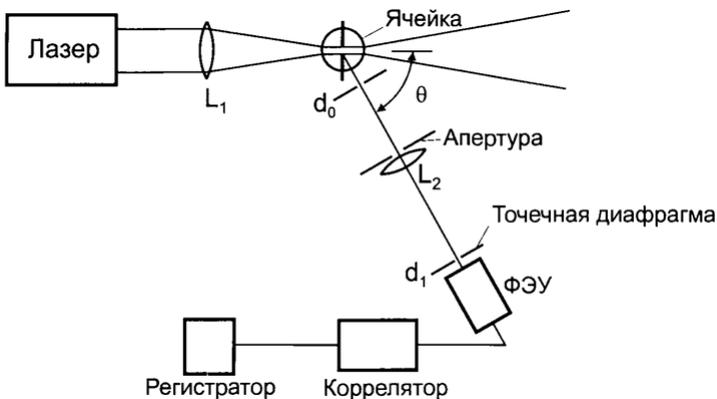


Рис. 7. Принципиальная схема прибора. L_1 , L_2 – линзы, d_0 , d_1 – диафрагмы

Для эффективного приема столь малых интенсивностей рассеянного света необходимо использовать фотоприемники, работающие в режиме счета фотонов. Анализирующий прибор при этом должен работать в режиме реального времени. С точки зрения более простой технической реализации в качестве анализатора применяют цифровые многоканальные корреляторы сигналов. Корреляторы измеряют авто- или кросскорреляционные функции, которые в смысле получаемой информации эквивалентны спектральным функциям. Подробно устройство и принцип работы коррелятора описаны в **Приложении 1**.

Отметим в заключение, что при определении размеров частиц по методу фотонной корреляционной спектроскопии никакие спектральные приборы не используются. Тем не менее, с помощью метода ДРС можно получить спектр рассеянного света. Действительно, автокорреляционная функция и частотный спектр интенсивности света эквивалентны друг другу при описании динамического поведения равновесных систем, поскольку, согласно *теореме Винера–Хинчина*, они связаны друг с другом посредством преобразования Фурье:

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

Границы применимости метода динамического рассеяния света

Предполагается, что в данном методе основной причиной движения частиц является диффузия. Поэтому максимальный размер частиц, который может быть измерен (несколько микрон), определяют эффекты седиментации и температурной конвекции. Эти эффекты должны быть исключены при измерениях. Соответственно, минимальный размер частиц, который может быть измерен, обусловлен интенсивностью избыточного рассеяния (превышения интенсивности рассеяния исследуемой дисперсной фазой над интенсивностью рассеяния молекулами растворителя). Эта разница, в свою очередь, зависит от нескольких факторов, таких как показатель преломления дисперсионной среды, концентрация образца, мощность и длина волны используемого лазера, чувствительность детектора и оптическая конфигурация анализатора. Чем меньше размер молекулы или частицы, тем меньше интенсивность избыточного рассеяния. Зарегистрировать это превышение над фоном зачастую удается лишь для частиц размерами не менее нескольких нанометров.

Есть несколько причин, почему методом динамического рассеяния надежно определить размер частиц удастся лишь в растворах сравнительно низкой концентрации. Так, при высокой концентрации частиц может проявляться многократное рассеяние, когда свет на пути от источника до детектора последовательно рассеивается на нескольких частицах вместо одной, как предполагается при теоретическом рассмотрении. Другая проблема связана с конечным временем отклика фотодетектора: при работе в режиме счета фотонов электрические импульсы на выходе ФЭУ от двух фотонов, следующих друг за другом, могут

накладываться. В результате при высокой интенсивности рассеянного излучения несколько фотонов будут регистрироваться как один, интенсивность света может значительно снижаться.

2. Методическая часть

В работе используется метод *фотонной корреляционной спектроскопии*.

2.1. Схема спектрометра Photocor Complex

Для измерения параметров диспергированных в жидкости наноразмерных частиц в данной работе используется анализатор размеров частиц Photocor Complex. Прибор (Рис. 8) собран по традиционной схеме спектрометра динамического рассеяния света, предназначенного для многоугловых измерений динамического и статического рассеяния света и измерения размеров наночастиц.

На жестком основании смонтированы прецизионный *гониометр* и оптическая скамья, на которой размещены *диодный лазер Photocor-DL* (длина волны 658.6 нм) и *фокусирующий узел. Термостат* и *адаптер кювет* установлены 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. Сигнал с выхода фотоприемного блока анализируется *многоканальным коррелятором*, который подключается непосредственно к *персональному компьютеру*. С помощью компьютера осуществляется управление процессом измерения и обработка результатов измерения.

Кювета с исследуемым раствором помещается в кюветное отделение анализатора. Свет от лазера при прохождении через раствор, рассеивается на полимерных молекулах или дисперсных частицах, имеющих в растворе. Рассеянный свет 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 такой зависимости является нулевой линией, а закон спада и время спада совпадают с таковыми для исходной АКФ. Далее указанную зависимость также будем называть АКФ, учитывая приведенное уточнение. Компьютер (программа обработки DynaLS, описанная ниже) рассчитывает размер частиц, обрабатывая измеренную корреляционную функцию.

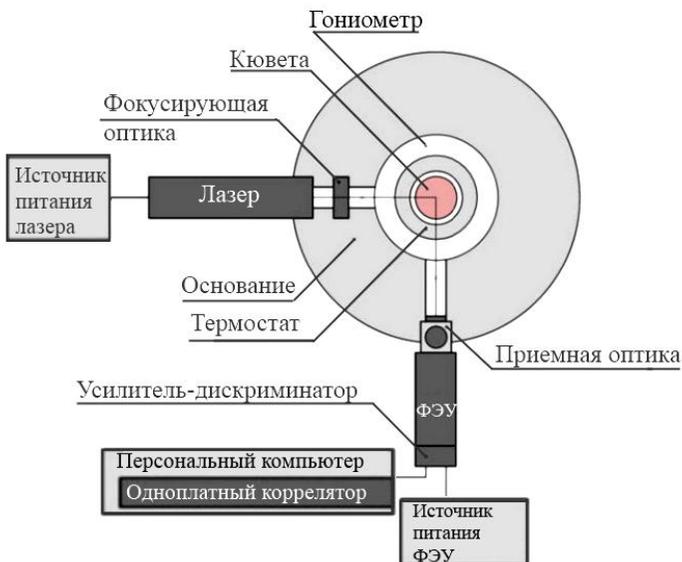


Рис. 8. Схема прибора Photocor Complex

2.2. Техника безопасности при работе с прибором

При обнаружении искрящих контактов или появлении запаха гари обесточьте прибор с помощью рубильника общего питания. Сообщите о проблеме преподавателю.

Согласно Руководству пользователя, конструкция анализатора обеспечивает безопасный уровень лазерного излучения при проведении любых измерений на нем.

2.3. Приготовление образцов

Аккуратное приготовление образца и правильный подбор концентрации частиц – это два наиболее важных требования для получения хороших результатов измерений.

Концентрация образца

В процессе приготовления образца необходимо правильно подобрать оптимальную концентрацию. Это улучшит точность измерений и позволит сократить время измерения. 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. Обычно малой концентрации частиц в образце соответствует низкое значение интенсивности рассеянного света (в окне Count rate monitor).

Минимально допустимые значения интенсивности: от 10 000 cps («counts per second» – отсчетов в секунду).

Оптимальные значения: от 100 000 до 1 000 000 cps.

В случае высокой концентрации частиц в образце может возникнуть дополнительный эффект – многократное рассеяние света, которое вносит существенную погрешность в результат измерений (если образец непрозрачный, то концентрация частиц должна быть уменьшена).

Чтобы измерить среднюю интенсивность рассеянного света, выполните следующие действия.

1. Вставьте приготовленный образец в кюветное отделение термостата и запустите программу Photocor.
2. Откройте окно Count rate monitor, если оно не открылось после запуска программы.
3. Нажмите кнопку Run на панели инструментов и подождите 10–20 секунд для накопления достаточной информации.
4. Посмотрите среднее значение интенсивности рассеянного света Mean signal intensity в строке состояния или на графике Count rate monitor.

Очистка образца

Перед проведением измерений образец должен быть очищен от пыли и других нежелательных частиц. Особенно это важно при измерении маленьких частиц. Наличие крупных частиц пыли или других посторонних частиц негативно скажется на результатах измерения.

Для фильтрации образца от пыли можно использовать шприцевые фильтры.

Дополнительным положительным фактором является использование для приготовления дисперсной системы предварительно очищенного, обеспыленного растворителя.

Если в образце присутствуют большие частицы, которые появились в результате нежелательной агрегации исходных частиц, можно использовать обработку ультразвуком для разрушения этих агрегатов и восстановления исходного состояния дисперсной системы. Однако делать это надо с осторожностью, т.к. избыточное время обработки ультразвуком может приводить к обратному эффекту – частицы начинают активно агрегировать и устойчивость образца нарушается. Это происходит из-за повреждения оболочки частиц при слишком длительном времени обработки ультразвуком.

Заполнение кюветы

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 кювета (измерение происходит на высоте 15 мм от дна кюветного адаптера). Кювету необходимо заполнять аккуратно, чтобы избежать возникновения воздушных пузырьков в образце. Для удобства заполнения кюветы рекомендуется использовать микродозаторы.

Всегда берите кювету только за верхнюю ее часть. Старайтесь не дотрагиваться до поверхности кюветы в рабочей области – на высоте (15 ± 2) мм от дна кюветы.

2.4. Проведение измерений при помощи программы Photocor

Порядок измерений

Подготовьте образец для измерений. При необходимости отфильтруйте частицы пыли и паразитных крупных примесей шприцевым фильтром (для большинства случаев подходит фильтр с диаметром пор 220 нм).

Включите компьютер.

Включите анализатор с помощью тумблера, расположенного на задней панели прибора рядом с сетевым разъемом.

Примерно через 10 секунд после включения анализатора можно запускать программу управления анализатором. Такая пауза необходима для того, чтобы завершилась загрузка внутреннего программно-аппаратного обеспечения анализатора.⁴ Ярлык программы под названием «Photocor» расположен на рабочем столе. В режиме измерения размеров частиц, главное окно программы Photocor выглядит следующим образом (см. рис. 9).

Откройте окна Accumulation, Count rate monitor, Temperature monitor меню View (если они не открылись автоматически).

Вставьте виалу с образцом в измерительную ячейку.

Включите лазер расположенным на его заднем торце тумблером.

Установите необходимый режим работы анализатора, вызвав окно Control нажатием одноименной кнопки главного окна программы: угол рассеяния (по умолчанию, 90°), растворитель, температурный режим измерения, параметры измерения в режиме Cuscle (если таковой используется). Подробнее об окне Control и о режиме Cuscle можно прочесть ниже.

Для запуска измерений в ручном режиме нажмите кнопку Run. Подождите накопления корреляционной функции в течение 20–30 секунд. Нажмите кнопку

⁴ Перед выключением анализатора желательно закрыть программу управления Photocor, иначе при повторном включении программа выдаст ошибку подключения к анализатору.

Stop. Для запуска измерений в режиме Cycle нажмите кнопку Run Cycle на вкладке Cycle окна Control.

Перенесите результат измерения из анализатора корреляций в компьютер с помощью кнопки Read. После этого появится окно Reading (см. рис. 9). В любом режиме измерений, не останавливая процесса накопления, Вы можете в любой момент переносить текущую корреляционную функцию в компьютер (нажав кнопку Read) для дальнейшей обработки и сохранения.

Если Вы хотите сохранить результаты измерения, нажмите кнопку Save Auto на панели инструментов или используйте пункт Save As в меню File (в случае, когда Вы хотите сохранить файл вручную, не используя установленные настройки сохранения файлов в меню File setup). Подробнее о сохранении результатов измерений и о меню File setup – см. п. 2.7.

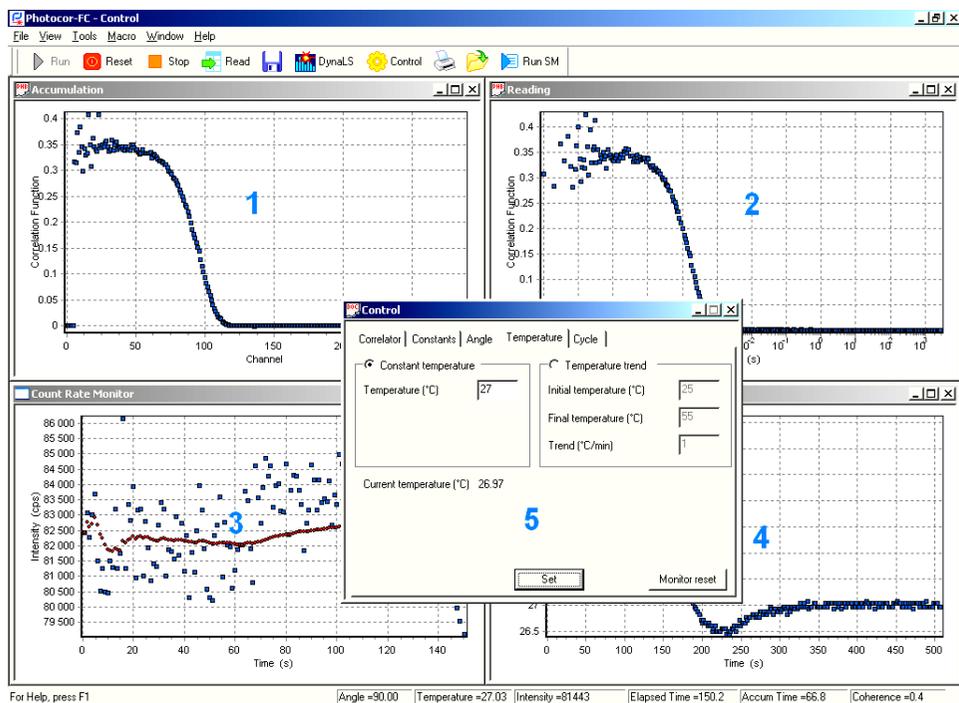


Рис. 9. Основные окна программы Photocor. 1. Окно Accumulation – монитор накопления корреляционной функции (в реальном времени). 2. Окно Reading – корреляционная функция, сохраненная в компьютере при нажатии кнопки Read, для последующей ее обработки. 3. Окно Count rate monitor – монитор интенсивности рассеянного света в реальном времени (для контроля качества измерений). 4. Окно Temperature – монитор температуры образца. 5. Окно Control – управление анализатором и процессом измерений

Установка параметров измерений в окне Control

Окно Control содержит вкладки:

- ✓ Correlator;
- ✓ Constants;
- ✓ Angle;
- ✓ Temperature;
- ✓ Cycle.

Для активирования внесенных изменений в значения параметров вкладок необходимо нажать кнопку Set.

Вкладка Correlator. Здесь вносить изменения в параметры не требуется.

Вкладка Constants. Большинство параметров образца будут уставлены автоматически при выборе растворителя в поле Solvent. В программе уже введены параметры некоторых распространенных растворителей (Benzene, CCL₄, Decane, Ethanol, Glycerine, Heptane, Hexane, Octane, Propanol, Toluene, Water).

Вкладка Angle. Установка требуемого угла рассеяния. Возможно задание диапазона углов с определенным шагом.

Вкладка Temperature. Установка требуемой температуры измерения либо температурного тренда.

Обратите внимание на то, что система измерения температуры в анализаторе показывает температуру кюветного отделения. Поэтому при любом изменении температуры кюветного отделения необходимо дождаться соответствующего изменения температуры образца в кювете. Время ожидания выравнивания температуры зависит от величины установленного скачка температуры и качества теплового контакта кюветы со стенками кюветного отделения. Необходимое время выравнивания может варьироваться от 2–3 минут до 30 минут. невыполнение данного требования может приводить к заметным ошибкам в измерении размера частиц, что обусловлено существенной зависимостью вязкости жидкости от температуры. Например, зависимость вязкости воды от температуры составляет около 2% на градус. Соответственно, такой же порядок ошибки будет наблюдаться в измеренном размере частиц в случае неустановившейся температуры образца.

Режим измерений Cycle

Простое измерение размера частиц удобно проводить в ручном режиме. При плохом оптическом качестве образца (наличии паразитных дисперсных частиц – «пыли»), может оказаться полезным использовать режим Cycle. Данный режим позволяет во многих случаях улучшить качество измерения оптически «грязных» образцов. В данном режиме запуск и остановка измерений производится с помощью кнопок Run Cycle и Stop на вкладке Cycle в окне Control.

Как работает режим Cycle. Настройки данного режима производятся во вкладке Cycle окна Control (рис. 10). При измерениях в режиме Cycle процесс первичного накопления информации происходит в течение нескольких коротких

отрезков времени (в пределах 1–30 секунд). Каждое такое единичное измерение называется «units»; один цикл может состоять из $10\text{--}10^4$ первичных измерений (необходимое количество зависит от образца и желаемой точности). Таким образом, в результате измерений вы можете получить $10\text{--}10^4$ корреляционных функций.

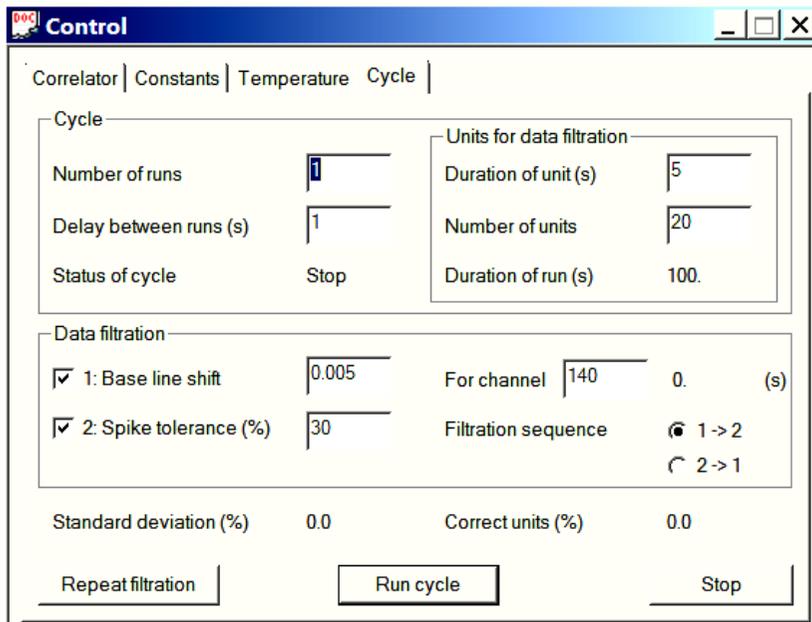


Рис. 10. Вкладка Cycle окна Control программы Photocor

Регулируя параметр Spike tolerance (допустимое отклонение интенсивности рассеянного света от среднего значения), вы можете исключать из ваших результатов, те измерения, где значения интенсивности рассеянного света выходили за пределы, установленного вами ограничения. Таким образом, вы можете избавиться от влияния на ваши результаты крупных частиц (например, пыли), которые дают высокие всплески интенсивности рассеяния и смещение базовой линии в последних каналах. Включать или отключать и назначать порядок выполнения типа фильтрации можно с помощью флажков 1 и 2 (см. рис. 10).

Пользователь может выполнять фильтрацию данных с использованием двух параметров.

1. Назначая ограничение по величине выбросов интенсивности через параметр «Spike tolerance». Если в процессе отдельного измерения происходило превышение установленного ограничения, то данное измерение помечается как «плохое» и исключается при дальнейшем суммировании корреляционных функций.

2. Такая же процедура используется для базовой линии. Если базовая линия в процессе отдельного измерения смещалась выше назначенного значения, то данное измерение также помечается как «плохое».

Правильность процедуры фильтрации данных может быть оценена с помощью числа «правильных» измерений (Correct units) и стандартного отклонения (Standard deviation). Кнопка Repeat filtration позволяет проводить повторную фильтрацию для текущего набора данных после изменения параметров фильтрации (но не параметров самого цикла – длительности измерения и количества измерений), не проводя все измерение заново для подбора минимального значения стандартного отклонения для конкретного исследуемого образца.

После исключения «плохих» измерений «правильные» измерения суммируются и полученная в результате корреляционная функция может быть обработана программой обработки DynaLS.

Проведение измерений в режиме Cycle.

1. Для проведения измерений в режиме Cycle перейдите на вкладку Cycle окна Control.

2. Задайте длительность измерения и параметры фильтрации, в соответствии с приведенными выше рекомендациями.

3. Нажмите кнопку Run Cycle для начала процесса измерений. Остановка измерений произойдет автоматически по истечении времени в строке Duration of run.

4. Если Вы хотите сохранить результаты измерения, нажмите кнопку Save Auto на панели инструментов или используйте пункт Save As в меню File (в случае, когда Вы хотите сохранить файл вручную, не используя установленные настройки сохранения файлов в меню File setup).

5. Далее можно выполнить обработку данных, следуя п. 2.6 «Обработка экспериментальных данных». После окончания измерения корреляционной функции нажимать кнопку Read не нужно. Значение функции к этому моменту уже содержится в окне Reading. При нажатии кнопки Read в окно Reading будет считано значение, равное нулю.

Допустимые пределы изменения среднего значения интенсивности рассеянного света

Интенсивность рассеяния измеряется в реальном времени, что позволяет оценивать коллоидную стабильность и оптическое качество образца, контролировать наличие в нем пыли или других больших частиц, которые могут существенно увеличить погрешность измерения. Для уменьшения погрешности измерения желательно, чтобы интенсивность рассеяния света лежала в пределах от 50 000 до 1 000 000 cps. Погрешность измерения может значительно увеличиваться при интенсивности рассеяния света ниже 10 000 cps и выше 2 000 000 cps. Оптимальные значения интенсивности рассеяния проще всего получить, выбирая нужную концентрацию частиц в образце. Если это невозможно, то интен-

сивность рассеяния можно подбирать, изменяя мощность лазерного источника света, угол рассеяния и апертуру фотоприемника.

Результаты измерения интенсивности сохраняются в файле результатов измерения. Значения интенсивности можно посмотреть, открыв сохраненный файл программой Photocog или с помощью любого текстового редактора.

2.5. Обработка экспериментальных данных в программе DynaLS

В программе Photocog измеряется корреляционная функция, обработку которой производят в программе DynaLS. Данная программа позволяет представить результат обработки в виде распределений по временам корреляции, по размерам, коэффициентам диффузии и т.д. В работе рассматриваются распределения по времени когерентности (времени корреляции, t_c , измеряемом в мс) или размеров частиц d в нм.

После считывания данных⁵ вызовите программу обработки данных DynaLS. Окно программы (см. рис. 11) открывается при запуске программы DynaLS (ярлык на рабочем столе) или при нажатии соответствующей кнопки в главном окне программы Photocog. В последнем случае программа DynaLS автоматически предложит интервал каналов для расчета распределения частиц по размерам. Нижнюю границу следует задавать не от нуля, чтобы исключить возможные паразитные корреляции фотоприемника и лазера; верхнюю границу – ниже возможного максимального значения 256, чтобы уменьшить влияние паразитных больших частиц на результат обработки. Пример выбора каналов для обработки приведен на рис. 11 (от 40 до 180).

Главное окно программы DynaLS содержит следующие окна (рис. 11).

1. DynaLS File Manager – список загруженных для обработки файлов с данными и их основные параметры.

2. Data and Fitted Curve – исходная корреляционная функция и функция обработанная в соответствии с выбранной моделью.

3. Residuals – расхождение экспериментальных данных с выбранной моделью обработки.

4. Solution – результаты обработки в графическом представлении (на рис. 11 показано распределение интенсивности рассеяния в зависимости от размера частиц).

5. Peak Analysis – результаты обработки в виде таблицы. Здесь Peak Num – номер пика, Area – площадь, занимаемая пиком, Mean – средняя по пику величина параметра, по которому произведен расчет программой DynaLS (t_c либо d в данной работе), Position – положение пика, STD – стандартное отклонение (соответственно, в миллисекундах – для t_c , и в нанометрах – для d).

⁵ Т.е. после окончания измерений в режиме Cycle либо после нажатия кнопки Read в режиме однократного измерения.

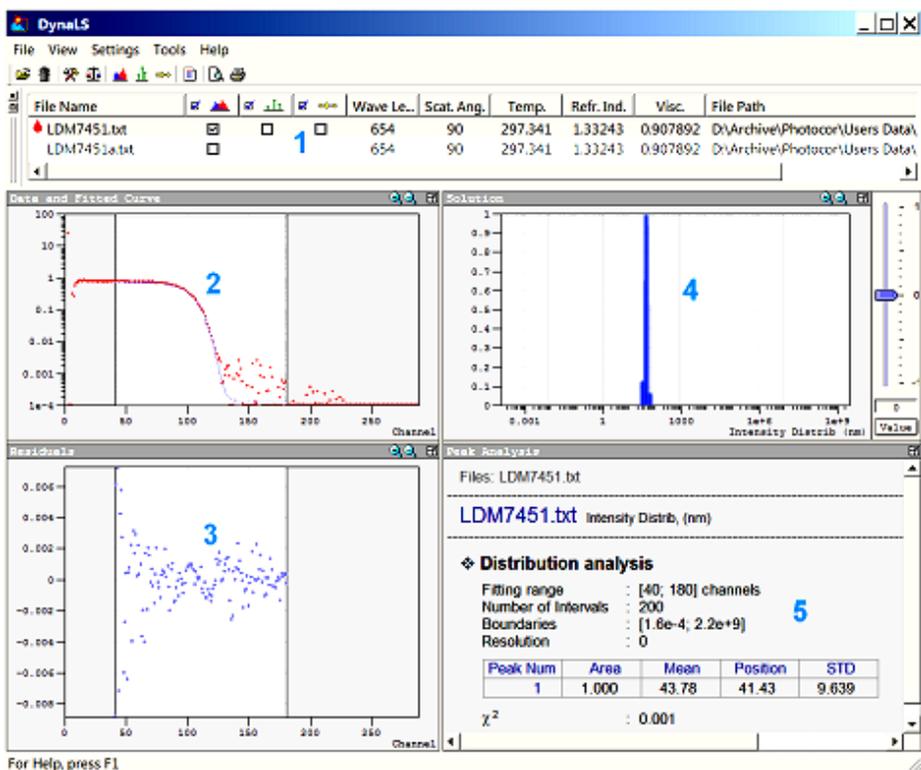


Рис. 11. Главное окно программы DynaLS

Поскольку каждый пик распределения может иметь конечную ширину и несимметричную форму, то в работе используется, не положение пика (Position), а средняя по пику радиус частиц (Mean).

Все полученные изображения из окон 2 – 4 (рис. 11) можно сохранить: щелкнуть правой кнопкой мыши на соответствующем окне и выбрать параметры для сохранения данных в виде изображения либо текста. Таблицу (окно № 5, рис. 11) можно скопировать в буфер обмена и вставить в текстовые документы (.doc, .txt).

2.6. Построение индикатрисы рассеяния

Для построения индикатрисы рассеяния необходимо измерить значения средней интенсивности рассеянного света в заданном диапазоне углов. Оптимальным шагом для измерений является величина 10 градусов. Результаты измерений сводятся в табл. 1, где I_0 и I_{90} – интенсивность света, рассеянного под

некоторым углом θ и под углом 90 градусов соответственно. В последней колонке интенсивность рассеянного света умножают на синус угла рассеяния, чтобы учесть изменение рассеивающего объема, и делят на I_{90} для нормировки.

Далее строятся зависимости:

1) величины $I_{\theta} \sin\theta / I_{90}$ от θ в декартовых координатах. Умножением на синус учитывается поправка на величину рассеивающего объема. Если ордината графика в пределах 10%-й погрешности не изменяется с изменением θ , индикатриса рассеяния симметрична.

2) величины $I_{\theta} \sin\theta / I_{90}$ от θ в полярных координатах. Такой график является наиболее информативным: по виду индикатрисы в данном случае можно сделать вывод о порядке размеров частиц в растворе (сравнить с λ).

Таблица 1

Данные для построения индикатрисы рассеяния

Угол рассеяния, θ	$\sin\theta$	I_{θ}	$I_{\theta} \sin\theta / I_{90}$
--------------------------	--------------	--------------	----------------------------------

2.7. Организация и хранение результатов измерений в программе Photocor

Важным моментом при проведении большого количества измерений является правильная организация и хранение результатов измерений. Результаты, полученные после проведения измерения в программе Photocor, являются исходными данными. Поэтому желательно всегда сохранять эти данные. Не имея результатов измерения, Вы уже не сможете провести повторную обработку данных или посмотреть условия измерения.

Параметры сохранения файлов измерений. Параметры сохранения файлов измерений назначаются в программе Photocor, в меню File, пункт File setup. Для удобного хранения Ваших данных создайте отдельную папку, где будут храниться все результаты измерений. Укажите путь к этой папке в пункте Folder. Название образца можно задать в пункте File name – Prefix. *Пример структуры хранения файлов измерений:* C:\Photocor Data\{Название Серии Измерений или Дата}\{Название Образца}.txt. *Инкрементное авто-сохранение файлов.* Пункт Index позволяет задать начальное значение индекса в имени файла. Таким образом, при каждом сохранении файл с использованием кнопки Save Auto на панели инструментов, к имени файла будет добавляться цифровой индекс.

Файл результатов измерений. Файл измерений представляет собой текстовый файл с расширением .txt. Если открыть данный файл в текстовом редакторе, то в заголовке файла можно посмотреть все условия, при которых проводилось измерение. Файл измерений можно открыть также в программе Photocor, чтобы посмотреть результаты измерения в графическом виде (корреляционную функцию и график интенсивности рассеянного света). Если открыть файл измерений в программе обработки DynaLS, то можно произвести повторную обработку результатов измерения.

3. Задания

1. Определите размеры частиц в образцах №№ 1 и 2 (проведите измерение автокорреляционной функции в программе Photocor, затем обработайте результаты измерения в программе DynaLS). Какова погрешность измерений в этих случаях? Сравните и объясните полученные результаты. Сведите полученные данные вместе с соответствующими погрешностями в таблицу. Сделайте вывод из этих данных.⁶

2. Проведите измерения автокорреляционной функции на образце № 3 для углов рассеяния 20–140 градусов с шагом в 10 градусов. Длительность каждого измерения выбирается такой, чтобы получить достоверное значение средней интенсивности рассеянного света. Для каждого значения угла рассеяния запишите в таблицу в лабораторном журнале значения средней интенсивности рассеянного света из окна Count Rate Monitor программы Photocor. Оцените размер частиц в каждом из образцов по виду соответствующей индикатрисы.

Обработка результатов. Постройте индикатрису рассеяния⁷. Проанализируйте характерный вид индикатрисы с точки зрения известных вам теорий рассеяния.

3. Проведите измерения автокорреляционной функции на образце № 4 для углов рассеяния 20–140 градусов с шагом в 10 градусов. Длительность измерения в режиме Cycle выбирается такой, чтобы получить гладкий (без заметных выбросов отдельных точек) вид кривой автокорреляционной функции и достоверное значение средней интенсивности рассеянного света. Для каждого значения угла рассеяния запишите в таблицу в лабораторном журнале значения: а) времени корреляции из окна «Peak Analysis» в программе DynaLS (при обработке корреляционной функции выберите отображение результата в виде распределения по временам корреляции) и б) средней интенсивности рассеянного света из окна Count Rate Monitor программы Photocor.

Обработка результатов: а) постройте индикатрису рассеяния; проанализируйте характерный вид индикатрисы с точки зрения известных вам теорий рассеяния; б) построьте зависимость обратного времени корреляции от квадрата

⁶ Все образцы выдаются студенту преподавателем либо лаборантом. Результаты выполнения всех заданий заносятся при необходимости в лабораторный журнал. По каждому заданию в отчете представляются анализируемые данные: таблица распределения по временам корреляции или размерам для данного образца; диаграмма распределения по размерам; автокорреляционная функция; таблица значений интенсивности в зависимости от углов и концентраций и т.д. (в зависимости от задания). К каждому рисунку прилагается, помимо подрисуночной подписи, его описание. Делаются промежуточные выводы. В конце отчета приводятся выводы по каждому выполненному заданию.

⁷ Здесь и далее при построении индикатрисы следуйте указаниям пункта «2.6. Построение индикатрисы рассеяния».

волнового вектора рассеяния; сделайте вывод, выполняется ли соотношение, справедливое для диффузионных процессов.

4. Задана некая автокорреляционная функция (получите данные у преподавателя). Известно, что она получена для частиц, диспергированных в воде при 25°C. Значения коэффициента преломления и вязкости воды при комнатной температуре можно найти на вкладке Constants окна Control программы Photocor.

Обработка результатов. Исходя из предположения о монодисперсном распределении частиц в образце (частицы одного усредненного размера), аппроксимируйте экспериментальную функцию экспоненциальной зависимостью; получите время корреляции. Рассчитайте размер частиц.

5.*⁸ Постройте зависимость измеряемого размера частиц, диспергированных в воде, от их концентрации (получите образцы у преподавателя). Сделайте вывод об оптимальном диапазоне концентраций частиц для корректного изменения их размеров.

6.* Измерьте автокорреляционную функцию для частиц, диспергированных в воде. Далее с теми же частицами и при той же их концентрации получите набор автокорреляционных функций для пяти растворов с различными соотношениями воды и неизвестного растворителя (соотношения в процентах соответственно: 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 10/90). Коэффициент преломления исследуемого раствора для каждой исследуемой концентрации измерьте при помощи рефрактометра и задайте этот параметр во вкладке Constants окна Control. Определите вязкость неизвестного растворителя и сделайте предположение, какой растворитель был использован.

4. Контрольные вопросы

1. Определите понятия рассеяния и дифракции света. Какие виды рассеяния света Вам известны?
2. В каких фазовых состояниях вещества рассматриваемой среды может происходить рассеяние света?
3. Что такое гидродинамический радиус? Что такое радиус инерции?
4. Опишите устройство и принцип работы коррелятора.
5. Какой угол для измерений рассеяния света наиболее часто используется в методе ДРС? Почему?
6. Почему в методе ДРС в качестве источника излучения используется лазер? Дайте определение когерентного объема.
7. Дайте определение автокорреляционной функции сигнала.
8. Что такое избыточное рассеяние? Как интенсивность последнего влияет на границы применимости метода ДРС?

⁸ Задания, помеченные «*», даются на усмотрение преподавателя.

9. Как зависит интенсивность рассеянного света от размера рассеивающих частиц?
10. Дайте определение диполя. Какой вид в трехмерном пространстве имеет интенсивность рассеянного на диполе света в следующих случаях: а) падающий свет не поляризован; б) падающий свет поляризован в направлении, параллельном оси диполя?
11. Каков характерный вид индикатрис рассеяния для малых и больших частиц (по сравнению с длиной волны падающего света)?
12. Почему для крупных частиц преобладает рассеяние вперед?
13. Какова особенность индикатрис рассеяния для крупных металлических частиц?
14. Чем обусловлены нижняя и верхняя границы размеров частиц, доступные для измерения методом ДРС?
15. Почему при приготовлении растворов для исследования методами светорассеяния часто используют фильтрацию или центрифугирование?
16. В чем сходства и различия между следующими процессами: а) поглощением и рассеянием; б) люминесценцией и рассеянием?
17. Почему при построении индикатрисы рассеяния для учета изменения рассеивающего объема в зависимости от угла рассеяния θ используют умножение на $\sin \theta$? Как экспериментально проверить справедливость такой поправки?
18. Какие сложности могут возникнуть при исследовании методом ДРС: концентрированных зольей, молока, нефти? Предложите пути их преодоления.
19. Основываясь на полученном распределении по временам корреляции, постройте распределение концентрации частиц по их размерам.
20. Оцените, какова ширина несмещенной линии рассеянного света в растворе наночастиц. Какова ее форма?
21. Основываясь на теории молекулярного рассеяния, поясните, почему дневное небо имеет голубую окраску, а небо на закате – красную.
22. Назовите причины отклонения зависимости $1/t_c$ от q^2 от линейной.
23. Для увеличения интенсивности рассеянного излучения можно было бы увеличить входную апертуру приемника излучения. Почему в методе ДРС такой прием увеличения полезного сигнала очень ограничен?
24. Почему методы малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов (используются углы рассеяния от 0.1° до 10°) считаются мощными методами для исследования крупномасштабной структуры объектов (от 1 до 1 000 нм)?
25. В чем заключаются различия между рассеянием Мандельштама–Бриллюэна, комбинационным и рэлеевским?

Приложение 1. Принцип работы коррелятора со сдвиговым регистром

Прибором, производящим цифровое накопление корреляционной функции в реальном времени, является коррелятор со сдвиговым регистром. Его схема представлена на рис. П1.1.

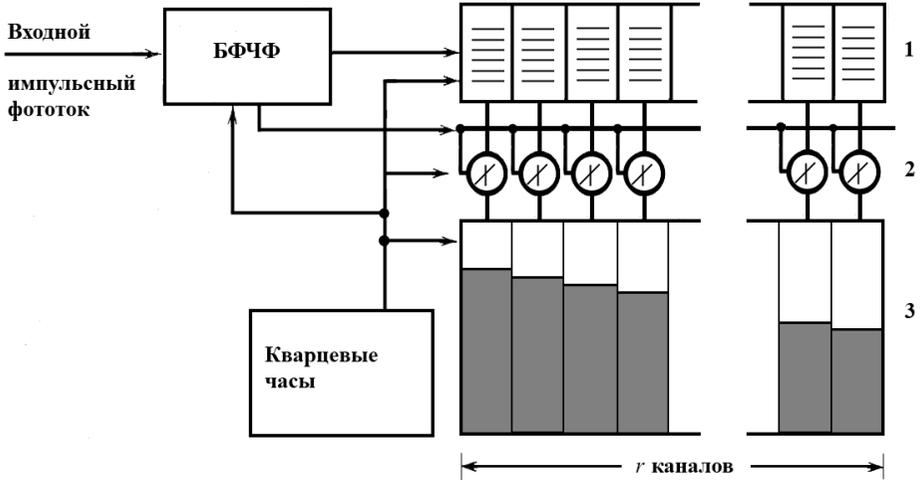


Рис. П1.1. Структурная схема полного коррелятора, 1 – сдвиговой регистр, 2 – схема перемножения, 3 – счетчики-накопители каналов памяти коррелятора; БФЧФ – блок формирования числа фотоотсчетов

В корреляторе имеются кварцевые часы, управляющие работой всей схемы. Эти часы вырабатывают тактовые импульсы через интервалы времени длительностью t_s , которое выбирается в интервале от 2 нс до 1 с (в Photocor Complex эта величина фиксирована и равна 10 нс). Отрезок времени длительностью t_s называется временем выборки (т.н. sample time, или время выборки). Важно отметить, что время выборки должно быть намного меньше характерного времени флуктуации интенсивности, то есть времени когерентности t_c . Тогда в соответствии с изменениями флуктуирующей интенсивности $I(t)$ будет изменяться и число фотоотсчетов за l -е от начала эксперимента время выборки $n(lt_s)$. Суть цифровой обработки импульсного сигнала коррелятором состоит в том, что с помощью коррелятора (в m -м канале памяти коррелятора) получают функцию:

$$G(mt_s) = G(\tau_m) = \sum_{l=1}^{N_t} [n(lt_s)n(lt_s + mt_s)] \approx \frac{N^2}{N_t} \langle n(0)n(mt_s) \rangle, \quad (\text{П1.1})$$

где N_t – число времен выборки за время накопления функции, N – полное число фотонов за время измерения.

Накопление происходит следующим образом. В момент начала эксперимента сдвиговый регистр, счетчики-накопители каналов памяти и блок формирования числа фотоотсчетов (БФЧФ) содержат нули. Импульсы, приходящие с фотодетектора за время выборки t_s , накапливаются в счетчике БФЧФ. По сигналу каждого тактового импульса производятся следующие операции:

1. В каждой из r схем перемножения производится умножение содержимого БФЧФ и соответствующего канала сдвигового регистра. Результат перемножения накапливается в соответствующем канале памяти коррелятора.
2. Содержимое каждого из каналов сдвигового регистра передается в следующий канал.
3. Содержимое БФЧФ передается в первый канал сдвигового регистра.
4. Счетчик БФЧФ обнуляется.

Таким образом, через r времен выборки каналы сдвигового регистра заполняются числами фотоотсчетов за r последовательных времен выборки и в каждом m -м канале памяти начинается накопление функции (см. рис. П1.1). Заметим, что нормировочный коэффициент может отклоняться от своего значения N^2/N_i при изменении мощности возбуждающего пучка за время эксперимента или при наличии пыли, создающей непостоянный во времени фон. Поэтому при аппроксимации экспериментальной функции нормировочный коэффициент часто рассматривают как свободный параметр. Коррелятор, работающий таким образом, накапливает фактически значения функции корреляции интенсивности при временах задержки $t_m = mt_s$. Эти значения получают сразу в цифровой форме, что удобно для численной обработки.

Выше описан так называемый линейный режим работы коррелятора, при котором интервалы накопления по всем каналам одинаковы. Коррелятор может работать и в логарифмическом режиме («Multiple tau»), в котором время, приходящееся на каждый канал, увеличивается экспоненциально с возрастанием номера канала (точнее, как $2^{n/8}$, n – номер канала). На рис. П1.2 и рис. П1.3 показаны реальные изображения функции автокорреляции интенсивности рассеянного света с коррелятора в обоих режимах накопления.

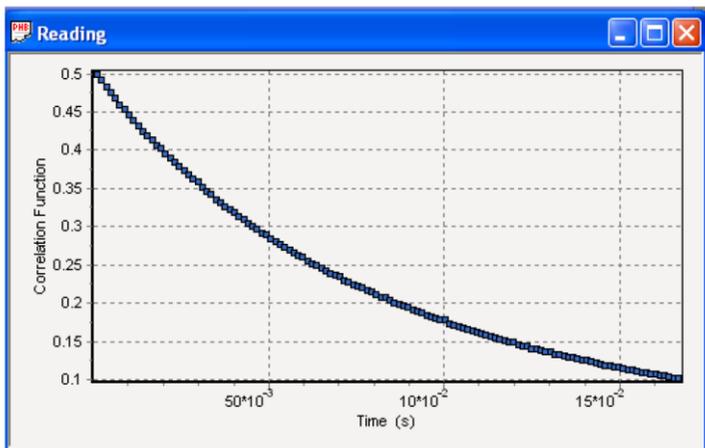


Рис. П1.2. Функция корреляции, полученная в линейном режиме корреляции (масштаб по времени задержки – линейный)

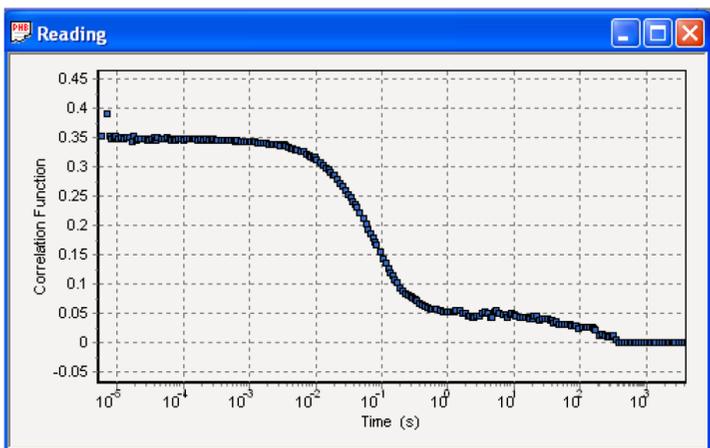


Рис. П1.3. Функция корреляции полученная в режиме Multi tau (масштаб по времени задержки – логарифмический)

Приложение 2. Основные типы дисперсных систем

Дисперсные системы – это такие многофазные системы, где, по крайней мере, одна фаза является раздробленной (т.е. представлена более или менее крупными частицами: нано- и/или микрочастицами) и распределена во второй фазе – (непрерывной) среде (размер частиц среды порядка атома или молекулы). Эти фазы соответственно называются **дисперсной фазой (ДФ)** и **дисперсионной средой (ДС)**. Дисперсные системы можно поделить по размеру частиц d на две группы: **мелкодисперсные**, или коллоидные, системы – $10^{-9} \text{ м} \leq d \leq 10^{-7} \text{ м}$ и **грубодисперсные** системы – $10^{-7} \text{ м} \leq d \leq 10^{-4} \text{ м}$.

Дисперсные системы классифицируют в зависимости от агрегатного состояния ДФ и ДС. Рассмотрим прежде системы, где твердые частицы ДФ распределены в жидкой ДС. Грубодисперсные системы этого вида называются **суспензиями**, а мелкодисперсные системы – **золями**. Суспензии мутны и неустойчивы: со временем частицы оседают. Золи же сохраняют прозрачность, хотя рассеяние света частицами велико. Кроме того, они устойчивы. Если между частицами золя образуются связи, то их подвижность резко уменьшается – тогда говорят об образовании геля.

Другой вид дисперсных систем – «жидкая фаза в жидкой среде». Если в таких системах капельки ДФ сохраняют подвижность, системы называются **эмульсиями**, а если теряют таковую (вследствие образования связей) – **крема**. Те и другие могут быть грубо- и мелкодисперсными.

Кроме того, эмульсии делятся на прямые и обратные. В **прямых эмульсиях** (например, масло в воде) капельки неполярной жидкости находятся в полярной среде. В **обратных эмульсиях** (например, вода в масле) – напротив, капельки полярной жидкости в неполярной среде. Устойчивость эмульсий резко повышается в присутствии эмульгаторов, которыми являются поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Еще один признак классификации дисперсных систем – характер взаимодействия между ДФ и ДС. **Лиофильными** называются системы, где частицы ДФ имеют высокое сродство к ДС (поэтому в некоторых условиях могут в ней растворяться), а **лиофобными** – системы с низким сродством частиц ДФ к ДС. Если в качестве ДС выступает вода, то соответственно используются термины «гидрофильные» и «гидрофобные» дисперсные системы.

Примером гидрофильных дисперсных систем являются так называемые мицеллярные растворы ПАВ и растворы высокомолекулярных соединений ВМС – например, белков, полисахаридов, нуклеиновых кислот. В большинстве же своем дисперсные системы являются лиофобными (гидрофобными). Это, например, золи металлов в воде.

Литература

1. Биосенсоры: основы и приложения. Пер. с англ. / Под ред. Э. Тернера, И. Карубе, Дж. Уилсона. – М.: Мир, 1992. – 614 с.
2. Кириченко М. Н. Динамика размеров и концентраций белков и их комплексов в плазме крови In Vitro по данным светорассеяния: автореферат дисс. канд. физ.-мат. наук / Кириченко Мария Николаевна. – Москва, ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН. – 2015. – 135 с.
3. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера, 2007. – 368 с.
4. Сердюк И., Заккаи Н., Заккаи Дж. Методы в молекулярной биофизике. Структура. Функция. Динамика. Учебное пособие. Издательство КДУ, 2009. Т.1. – 543с.
5. Матвеев А. Н. Оптика. М.: Высш. шк., 1985. – 351 с.
6. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. / Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
7. Эскин, В. Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
8. Анализаторы размеров частиц серии Photocor. Руководство пользователя. ООО «Фотокор». Веб-сайт: www.photocor.ru.
9. Программа обработки данных фотонной корреляционной спектроскопии DYNALS
<http://www.softscientific.com/science/WhitePapers/dynals1/dynals100.htm>
10. Онлайн-приложение для оценки вида индикатрис по теории Ми:
http://omlc.org/calc/mie_calc.html
11. Teraoka Iwao. Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties. New York: Wiley-Interscience, 2002.
12. Schärfl W. Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions. Berlin: Springer, 2007.
13. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
14. Бенедек Дж. Спектроскопия оптического смешения и ее приложения к задачам физики, химии, биологии и техники // Успехи физических наук. 1972. Т. 106. №3. С. 481.