

1-23-2020

Guidelines for studying the dynamics of nanostructural phenomena in liquids by dynamic light scattering.

Shavkat Esirgapovich Qarshiboyev
Samarkand state university, shavkat.qarshiboyev.89@bk.ru

Lionard Sabirov
Samarkand state university, leonard.sabirov@gmail.com

Leonid Chaikov
P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences

Marina Kirichenko
P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/samdu>

 Part of the [Atomic, Molecular and Optical Physics Commons](#), and the [Life Sciences Commons](#)

Recommended Citation

Qarshiboyev, Shavkat Esirgapovich; Sabirov, Lionard; Chaikov, Leonid; and Kirichenko, Marina (2020) "Guidelines for studying the dynamics of nanostructural phenomena in liquids by dynamic light scattering," *Scientific Journal of Samarkand University*. Vol. 2020 , Article 42.
Available at: <https://uzjournals.edu.uz/samdu/vol2020/iss1/42>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in Scientific Journal of Samarkand University by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

UDK: 535.36:535.557

Методические указания по изучению динамики наноструктурных явлений в жидкостях методом динамического рассеяния света.¹Л.М.Сабиров, ²Л.Л.Чайков, ²М.Н.Кириченко, ¹Ш.Э.Каршибоев.¹Самаркандский государственный университет.²Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия. leonard.sabirov@gmail.com

Аннотация: В работе описаны принципы корреляционной спектроскопии рассеянного света и способ определения размеров частиц, взвешенных в жидкости, с помощью такой спектроскопии – метод динамического рассеяния света (ДРС). Рассматриваются некоторые особенности применения метода ДРС.

Ключевые слова: Динамическое рассеяние света, корреляционная функция, коэффициент диффузии, Гидродинамический радиус, время релаксаций, интенсивность.

Yorug'likning dinamik sochilishi metodi orqali suyuqliklardagi nanostrukturaviy jarayonlarni o'rganish bo'yicha uslubiy ko'rsatmalar.

Аннотация: Maqolada yorug'likning dinamik sochilishi metodini qo'llash orqali ba'zi xususiyatlar qarab chiqilgan ya'ni yorug'likning dinamik sochilishi (YoDS)- spektroskopiyaning bunday metodi yordamida suyuqliklardagi zarralarning muallaqlik holati, zarralarning o'lichamlari aniqlash usullari va yoru'glik sochilishining korrelatsion spektroskopiyasi prinsiplari bayon etilgan.

Калит so'zlar: Yorug'likning dinamik sochilishi, korrelatsion funktsiya, diffuziya koeffisienti, gidrodinamik radius, relaksatsiya vaqti, intensivlik.

Guidelines for studying the dynamics of nanostructural phenomena in liquids by dynamic light scattering.

Annotation: The paper describes the principles of correlation spectroscopy of scattered light and a method for determining the size of particles suspended in a liquid using such spectroscopy - the method of dynamic light scattering (DLS). Some features of the application of the DLS method are considered.

Keywords: Dynamic light scattering, correlation function, diffusion coefficient, hydrodynamic radius, relaxation time, intensity.

Динамическое рассеяние света (ДРС) используется в лазерной корреляционной спектроскопии для определения размеров частиц в суспензии. Размеры измеряемых частиц могут быть от единиц нанометров до нескольких микрон. При прохождении пучка света через суспензию происходит его упругое (рэлеевское) рассеяние. В случае ДРС используют лазерное излучение, которое является когерентным и монохроматическим. Измеряемой величиной служит автокорреляционная функция интенсивности (АКФ), определяемая формулой

$$G(t_d) = \frac{1}{N} \sum_i I(t_i)(t_i - t_d) = \langle I(t)I(t - t_d) \rangle \quad (1)$$

где $G(t_d)$ - автокорреляционная функция, N - число измерений, выполняемых в моменты времени t_i , $I(t_i - t_d)$ -интенсивность рассеяния света после определенного периода времени задержки t_d

Метод ДРС позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее, из коэффициента диффузии рассчитывается радиус наночастиц.

Основные идеи метода динамического рассеяния света

- **Броуновское движение** дисперсных частиц или макромолекул в жидкости приводит к флуктуациям локальной концентрации частиц. Результатом этого являются локальные неоднородности показателя преломления и соответственно - флуктуации интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через такую среду.

- **Коэффициент диффузии** частиц обратно пропорционален характерному времени релаксации флуктуаций интенсивности рассеянного света. Это характерное время, в свою очередь, есть время затухания экспоненциальной временной корреляционной функции рассеянного света, которая измеряется с помощью цифрового коррелятора.

• **Размер частиц** (гидродинамический радиус) рассчитывается по формуле Стокса-Эйнштейна, которая связывает размер частиц с их коэффициентом диффузии и вязкостью жидкости.

Метод динамического рассеяния света используется также для измерения скоростей потоков жидкостей и газов. Традиционно, этот вариант метода носит название лазерной доплеровской анемометрии (ЛДА). В частности, данная конфигурация метода ДРС используется для измерения электрофоретической подвижности наночастиц, откуда рассчитывается их [дзета-потенциал](#).

В качестве примера рассмотрим диффузию монодисперсных наночастиц, диспергированных в жидкости. Хаотическое броуновское движение дисперсных частиц приводит к микроскопическим флуктуациям их локальной концентрации и соответствующим локальным неоднородностям показателя преломления среды.

Методика измерений

Метод исследований основан на измерении корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света, анализ которой позволяет получить распределение характерных времен релаксации флуктуаций

концентрации частиц и, соответственно, коэффициентов диффузии разных размерных фракций и распределение частиц по размерам, коэффициент трансляционной диффузии и молекулярный вес полимеров.

Исследования проводятся на установке PhotoCor Complex (Фотокор, Россия). Рассеянный свет принимается фотоприемником, после чего обрабатывается цифровым коррелятором. Из полученной автокорреляционной функции программа "DynaLS" вычисляет характерные времена релаксации флуктуаций, средний размер или распределение дисперсных частиц по размерам, точнее, распределение интенсивности рассеяния света по размерам частиц, на которых происходит это рассеяние.

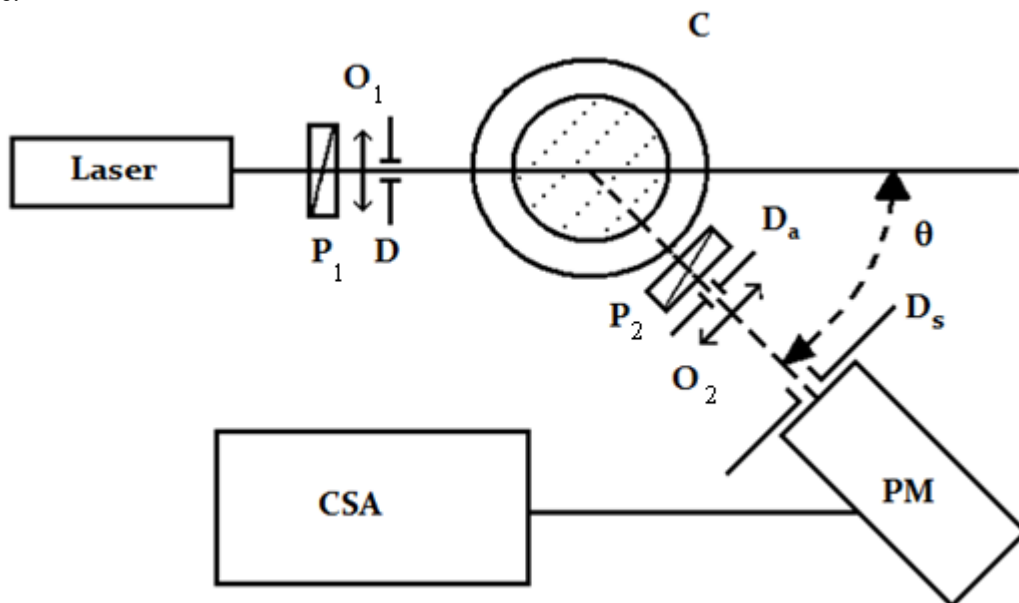


Схема экспериментальной установки: Laser – He-Ne лазер; P – поляризаторы; O – объективы или линзы; C – кювета; θ – угол рассеяния; D_a – апертурная диафрагма; PM – фотоприёмник; CSA – коррелятор; D_s – диафрагма перед фотоприёмником (катодная).

Апертурная диафрагма D_a и катодная диафрагма D_s позволяют обеспечить пространственную когерентность рассеянного света. Они выделяют площадь когерентности на фотокатоде, т.е. такую площадь, внутри которой разность хода света, рассеянного в разных точках площади боковой проекции объёма рассеяния, составляет менее $\lambda/2$. Прибор позволяет исследовать растворы полимеров, биополимеров и коллоидные системы. Измерение размеров частиц возможно в диапазоне от 0.5 нм (размер молекулы воды) до 6 мкм. Источником излучения служит термостабилизированный диодный лазер с длиной волны 654 или 445 нм (мощностью 25 мВт). Необходимый для исследования объем образца – от 0.2 до 10 мл. Прибор позволяет также исследовать угловые зависимости интенсивности светорассеяния в диапазоне от 10° до 150° . Температура термостатирования устанавливается от 15°C до 105°C , возможно исследование температурных зависимостей размеров частиц в данном диапазоне температур. Прибор также позволяет исследовать временные зависимости размеров частиц при их агрегации. Для растворов и

коллоидов, содержащих как отдельные частицы, так и агрегаты из них, возможно исследование фрактальной размерности агрегатов.

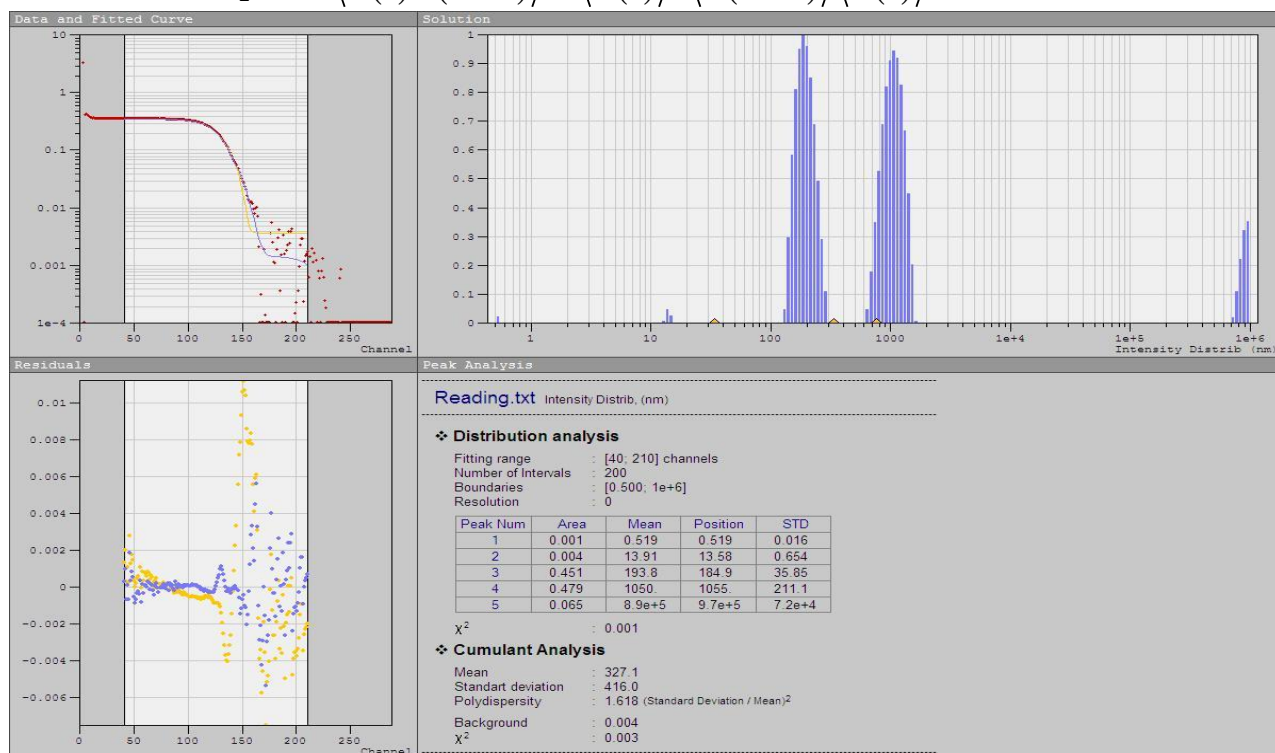
Для измерения электрофоретической подвижности наночастиц в суспензию вводится два электрода, к которым прикладывается напряжение, а в лазерный луч перед линзой O_1 вводится раздвоитель пучка. Направление раздвоителя должно совпадать с направлением поля. Тогда объём рассеяния освещается двумя лучами, сходящимися под малым углом $\phi \approx d/f$, где d – расстояние между параллельными пучками на выходе раздвоителя, а f – фокус линзы O_1 . Интерференция этих лучей даёт в направлении поля распределение интенсивности $I \sim \sin(2\pi x/\Lambda)$, $\Lambda = \lambda/(2\sin(\phi/2))$, и при движении частиц через такую решётку со скоростью V в АКФ появляется множитель $\cos((2\pi V/\Lambda)\tau)$. Зная напряжённость поля, радиус и скорость частиц нетрудно определить их заряд и дзета-потенциал.

Хаотическое броуновское движение дисперсных частиц приводит к микроскопическим флуктуациям их локальной концентрации и соответствующим локальным неоднородностям показателя преломления среды. При прохождении лазерного луча через такую среду часть света будет рассеяна на этих неоднородностях. Флуктуации интенсивности рассеянного света будут соответствовать флуктуациям локальной концентрации дисперсных частиц. Информация о коэффициенте диффузии частиц содержится в зависящей от времени корреляционной функции флуктуаций интенсивности. Временная автокорреляционная функция согласно определению имеет следующий вид:

$$g_2(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle = \lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} I(t)I(t + \tau) dt \quad (2)$$

где интенсивность I имеет различные значения во время t и $(t + \tau)$, Δt – время интегрирования (время накопления корреляционной функции). При $\tau = 0$, автокорреляционная функция равна среднеквадратичной интенсивности рассеяния $\langle I^2(t) \rangle$. Для бесконечного времени τ корреляция отсутствует, и автокорреляционная функция равна квадрату средней интенсивности рассеяния:

$$g_2(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle = \langle I(t) \rangle \cdot \langle I(t + \tau) \rangle / \langle I(t) \rangle^2 \quad (3)$$



Photocor Runtime Report: Wed Jun 05 18:37:33 2019

Constants	Correlator specific parameters
Temperature, C : 23.2999992	Sample time, s : 2.e-008
Solvent : Water(11)	Dust cutoff : 8193
Viscosity, cP : 0.931420017	Number of channels : 288
Refractive index : 1.33258375	Accumulation time,s : 152.478515
Scatteting angle, deg : 45.	Mean signal intensity, Hz : 271769.313
Laser wavelength, ang: 6327.99988	$C_w = 2 \cdot 10^{-4}$
$I_l = 34.5$; $I_e = 28$	

В этой таблице справа представлены параметры для режима работы коррелятора «Multiple tau», т.е. для представления функции в логарифмическом по времени виде. Время выборки (Sample time) через каждые 8 каналов умножается на 2, т.е. например между каналами 136 и 137 будет уже 0.01 секунды (см. таблицу соответствия).

ТАБЛИЦА СООТВЕТСТВИЯ

№ channel	Arg[a]=b, b	b*τ, mcs	r(30°), nm	r(60°), nm	r(90°), nm
24	32	6.40E-07	0.007	0.026	0.052
32	64	1.28E-06	0.014	0.051	0.104
40	128	2.56E-06	0.028	0.103	0.207
48	256	5.12E-06	0.055	0.206	0.415
56	512	1.02E-05	0.110	0.411	0.829
64	1024	2.05E-05	0.220	0.823	1.659
72	2048	4.10E-05	0.441	1.646	3.317
80	4096	8.19E-05	0.882	3.292	6.635
88	8192	1.64E-04	1.764	6.584	13.269
96	16384	3.28E-04	3.528	13.167	26.538
104	3.28E+04	6.55E-04	7.055	26.335	53.076
112	6.55E+04	1.31E-03	14.11	52.67	106.15
120	1.31E+05	2.62E-03	28.22	105.34	212.31
128	2.62E+05	5.24E-03	56.44	210.68	424.61
136	5.24E+05	0.01	112.89	421.36	849.22
					1698.4
144	1.05E+06	0.02	225.77	842.72	4
				1685.4	3396.8
152	2.10E+06	0.04	451.54	3	9
				3370.8	6793.7
160	4.19E+06	0.08	903.09	7	7
			1	6	13
168	8.39E+06	0.17	806.18	741.73	587.54
			3	13	27
176	1.68E+07	0.34	612.35	483.47	175.08
			7	26	54
184	3.36E+07	0.67	224.70	966.93	350.17
192	6.71E+07	1.34	14	53	1.09E+

			449.41	933.87	05
			2.89E+	1.08E+	2.17E+
200	1.34E+08	2.68	04	05	05
			5.78E+	2.16E+	4.35E+
208	2.68E+08	5.37	04	05	05
			1.16E+	4.31E+	8.70E+
216	5.37E+08	10.74	05	05	05
			2.31E+	8.63E+	1.74E+
224	1.07E+09	21.47	05	05	06
			4.62E+	1.73E+	3.48E+
232	2.15E+09	42.95	05	06	06
			9.25E+	3.45E+	6.96E+
240	4.29E+09	85.90	05	06	06
			1.85E+	6.90E+	1.39E+
248	8.59E+09	171.80	06	06	07
			3.70E+	1.38E+	2.78E+
256	1.72E+10	343.60	06	07	07
			7.40E+	2.76E+	5.57E+
264	3.44E+10	687.19	06	07	07
		1.37E+0	1.48E+	5.52E+	1.11E+
272	6.87E+10	3	07	07	08
		2.75E+0	2.96E+	1.10E+	2.23E+
280	1.37E+11	3	07	08	08
		5.50E+0	5.92E+	2.21E+	4.45E+
288	2.75E+11	3	07	08	08

Электронно-схематический вид спектра

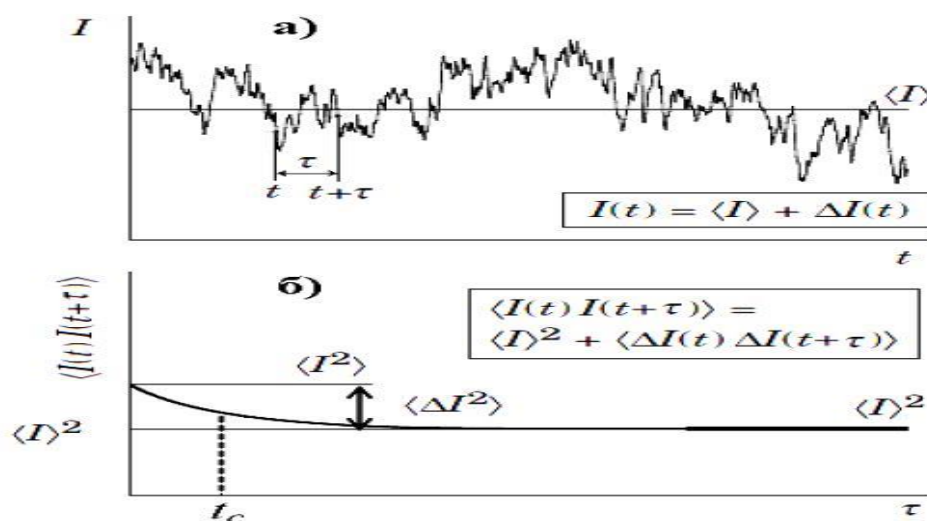


Рис. 1. Изменение интенсивности рассеянного света во времени (а) и соответствующая автокорреляционная функция (б)

Автокорреляционная функция электрического поля, называемая корреляционной функцией первого порядка (в отличие от корреляционной функции второго порядка – для интенсивности поля), вводится аналогично:

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

где E^* – комплексно-сопряженная величина.

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

$$E(t) = E \vec{e}_z \quad (5)$$

поэтому рассмотрим только z-компоненту поля. Электрическое поле световой волны, рассеянной на флуктуациях показателя преломления среды в направлении вектора k' , можно представить в виде

$$E(t) = \delta E(t) \cdot e^{-i\omega_0 t} \quad (6)$$

Медленно меняющаяся со временем амплитуда поля $\delta E(t)$ пропорциональна пространственной Фурье-компоненте флуктуаций концентрации рассеивающих частиц с волновым вектором q :

$$\vec{q} \delta c_q(\vec{r}, t) = \delta A_q(t) \sin(\vec{q} \cdot \vec{r}) \quad (7)$$

ответственным за рассеяние согласно условию Брэгга:

$$\delta E(t) = A \delta c_q(\vec{r}, t) \quad (8)$$

В соответствии с гипотезой Онзагера, релаксация микроскопических флуктуаций концентрации к равновесному состоянию может быть описана первым законом Фика (уравнением диффузии):

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = -D \Delta c(\vec{r}, t) \quad (9)$$

где $c(\vec{r}, t)$ - концентрация и D - коэффициент диффузии частиц.

В соответствии с гипотезой Онзагера, релаксация микроскопических флуктуаций концентрации к равновесному состоянию может быть описана уравнением диффузии: Согласно этому уравнению флуктуации концентрации с волновым вектором \vec{q} затухают (релаксируют) со временем τ как

$$\partial c_q(\vec{r}, t) = \partial c_q(\vec{r}, 0) \cdot e^{-Dq^2 \tau} = \partial c_q(\vec{r}, 0) \cdot e^{-\frac{\tau}{t_c}} \quad (10)$$

Причем величина, обратная времени жизни такой флуктуации, равна:

$$\frac{1}{t_c} = Dq^2 \quad (11)$$

Напомним, что модуль волнового вектора флуктуаций концентрации q определяется вектором рассеяния \vec{q}

который в случае квазиупругого рассеяния описывается формулой:

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (12)$$

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:

$$g_1(\tau) = P \cdot e^{-\frac{\tau}{t_c}} \quad (13)$$

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

$$g_2(\tau) = \langle I \rangle^2 \left(1 + \beta |g_1(\tau)|^2 = B_l + A e^{-\frac{2\tau}{t_c}} \right) \quad (14)$$

где B_l – базовая линия, A – амплитуда сигнала.

Таким образом, по результатам аппроксимации автокорреляционной функции интенсивности рассеянного света можно определить коэффициент диффузии частиц. Гидродинамический радиус R_h рассчитывается согласно соотношению Стокса–Эйнштейна.

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_0} \quad (15)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, η – сдвиговая вязкость растворителя, $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D$. 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.

Почему же всё-таки при ширине спектра лазера (в одной продольной моде) порядка 1 МГц с помощью корреляционного метода удаётся измерять ширины линий от 1 Гц до десятков килогерц?

Вспомним, что функция корреляции поля (а не интенсивности) считается следующим образом:

$$g_E(\tau) \langle E_1(t) E_1(\tau + t) \rangle = e^{-i\omega\tau} \sum_k A_k A_k^* \exp \left[iq(\vec{r}_k(t) - \vec{r}_k(t + \tau)) \right] \quad (16)$$

Где A_k – амплитуда рассеяния k -ой частицы, \mathbf{q} – вектор рассеяния, см. выше, $\mathbf{r}_k(t)$ – положение частицы в момент t . Такую сумму посчитать конечно нельзя, но при большом числе частиц можно перейти к интегралу с функцией распределения частиц по времени и смещению (функции Смолуховского) Тогда, переходя к интегралу,

$$g_E(\tau) = \int d(\vec{r}_1 - \vec{r}_0) \exp \left[iq(\vec{r}_1 - \vec{r}_0) \right] P_s(\vec{r}_1 - \vec{r}_0, \tau) = \exp(-Dq^2\tau) \quad (17)$$

Здесь $\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1$ – положение частицы в моменты t и $t + \tau$.

Получаем ту самую экспоненту, а флуктуации фазы лазерного излучения (которые и дают 1 МГц) оказываются одинаковы для всех частиц, и в (16), при умножении E на E^* , просто взаимно уничтожаются в экспоненте.

Это верно, пока нет пространственной зависимости A_k , но она есть! И тогда нам нужен гибрид:

$$g_E(\tau) = k \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_0 U(\vec{r}_1) P_s(\vec{r}_1 - \vec{r}_0, \tau) U(\vec{r}_0) \exp \left[iq(\vec{r}_1 - \vec{r}_0) \right] \quad (18)$$

В этом случае при большом количестве частиц в объёме рассеяния ($N > 500$) АКФ сохраняет свой обычный вид (13, 14), но при малом числе частиц приобретает сложную форму, приведённую в [4, 5], и в распределении интенсивности по размерам частиц появляется дополнительный артефактный пик, соответствующий размерам частиц $10^5 - 10^6$ нм (0.1 – 1 мкм), который нужно просто игнорировать при обработке результатов.

ВЫВОДЫ

С помощью метода ДРС на основе корреляционной спектроскопии возможно измерение ширины спектральных линий рассеянного света в диапазоне от долей герца до нескольких десятков килогерц и определение, по ширинам этих линий, размеров частиц в суспензиях в диапазоне от нанометра до нескольких микрон.

Кроме того, используя метод динамического рассеяния света можно показать, что при малых концентрациях частиц взвеси (нарушении гауссовости статистики интенсивности рассеянного излучения) учет неоднородности распределения интенсивности излучения в объёме рассеяния приводит к возникновению в распределении интенсивности рассеяния по размерам частиц

артефактной моды, характерное время корреляции которой превышает на несколько порядков время корреляции диффузионной моды.

Настоящая работа выполнена на основании договора №10-525. 15.02.2019 о научном сотрудничестве между ФИАН РФ и Самаркандским государственным университетом.

Литературы:

1. Kammins G., Payk E. Spektroskopiya opticheskogo smesheniya i korrelyasiya fotonov. M. Mir, 1978.
2. Svetkov V. N., Eskin V. E., Frenkel S. YA. Struktura makromolekul v rastvorax. M. Nauka, 1964.
3. Eskin V. E. Rasseyaniye sveta rastvorami polimerov i svoystva makromolekul. L. Nauka, 1986.
4. Bunkin N.F., Shkirin A.V., Burxanov I.S., Chaykov L.L., Lomkova A.K. *Kvantovaya elektronika*, **44** (11), 1022 (2014) [*Quantum Electron.* **44** (11), 1022 (2014)].
5. Kirichenko M.N., Sanoeva A.T., Chaykov L.L. *Kr. soobsh. fiz. FIAN*, **43** (8), 32 (2016).
6. Kirichenko M.N., Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni kandidata fiziko-matematicheskix nauk. Moskva – 2015g.
7. Analizator razmerov chastits serii Photocor. Rukovodstvo polzovatelya. OOO "Fotokor". Veb-sayt: www.photocor.ru.
Programma obrabotki dannix fotonnoy korrelyatsionnoy spektroskopii
DYNALS: <http://www.softscientific.com/science/WhitePapers/dynals1/dynals100.htm>