

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени  
М.В.ЛОМОНОСОВА»

**Физический факультет**

*Кафедра общей физики*

**Точность и достоверность измерений  
размеров наночастиц методом  
корреляционной спектроскопии  
рассеянного света**

**The Accuracy and Reliability of Nanoparticles Sizes Measuring  
Using Scattered Light Correlation Spectroscopy**

**Дипломная работа**

*студентки 6 курса*

***Чадовой Е. А.***

**Научный руководитель:**

*К.ф.м.н.*

*Ст.преп. Баранов А. Н.*

**Допущена к защите**

**Заведующий кафедрой:**

*доктор физ.-мат. наук*

***проф. Салецкий А.М.***

Москва 2013г.

## Содержание

<b>Введение</b> .....	3
<b>Глава 1. Обзор литературы</b>	
<i>Часть 1. Светорассеяние</i> .....	4
1.1.1 <i>Динамическое рассеяние света</i> .....	5
1.1.2 <i>Метод динамического рассеяния света. Гомо- и гетеродинамирование</i> .....	6
1.1.3 <i>Метод динамического рассеяния света</i> .....	7
1.1.4 <i>Дополнительные трудности, возникающие при обработке экспериментальных данных фотон – корреляционной спектроскопии</i> ...11	
<i>Часть 2. Объекты исследования. Наночастицы латекса</i> .....	12
1.2.1 <i>Наночастицы латекса</i> .....	12
<i>Часть 3. Микроскопия силового поля</i> .....	13
1.3.1 <i>Микроскопия силового поля</i> .....	13
1.3.2 <i>Полуконтактный метод в АСМ</i> .....	14
<b>Глава 2. Экспериментальная часть</b>	
2.1 <i>Атомно-силовая микроскопия</i> .....	16
2.2 <i>Спектрометр Photocor Compact</i> .....	21
2.3 <i>Спектрометр ALV – CGS 6010</i> .....	36
2.4 <i>Спектрометр Photocor Complex</i> ...../.....	40
<b>Выводы</b> .....	43
<b>Список литературы</b> ...../.....	44
<b>Приложения</b> .....	46

## ***Введение***

Метод лазерной корреляционной спектроскопии (или метод динамического рассеяния света, ДРС) широко используется при исследованиях молекулярных растворов. Его применяют в физике, химии, биологии и других областях науки. Суть метода заключается в измерении корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного раствором света  $G(\tau)$ . Из корреляционной функции интенсивности можно определить времена корреляции, обратно пропорциональные коэффициентам диффузии  $D_i$  рассеивающих частиц в жидкости. Это позволяет, в случае сферических частиц, определить их размер, если известны температура, вязкость и показатель преломления растворителя. В случае моодисперсного раствора, размеры рассеивателей можно определить достаточно точно. Если же в растворе присутствуют два сорта частиц и их размеры отличаются менее чем в три раза, точность их определения в растворе сильно уменьшается. Задача определения размеров для трех и более сортов частиц или при непрерывном распределении частиц по размерам становится еще более сложной и не всегда однозначной. Эта проблема оказалась важной для исследований растворов плазмы крови, проводимых в лаборатории люминесценции кафедры общей физики. Целью дипломной работы было исследование точности и достоверности измерений размеров наночастиц в растворах с помощью имеющегося корреляционного спектрометра и программного обеспечения, а так же определение оптимальных процедур измерения и обработки данных для получения наилучшего результата на модельных растворах моодисперсных латексов, бинарных и тройных растворов латексов.

# Глава 1. Обзор литературы

## Часть 1. Светорассеяние

Рассеяние электромагнитных волн любой системой связано с ее неоднородностью либо на молекулярном уровне, либо на уровне скоплений, состоящих из молекул. Если на какое-либо препятствие, которое может быть отдельным электроном, атомом или молекулой, частицей твердого вещества или жидкости, попадает электромагнитная волна, то под воздействием электрического поля падающей волны электрические заряды в этом препятствии приходят в колебательное движение. Ускоренные электрические заряды излучают электромагнитную энергию во всех направлениях. Это вторичное излучение называется излучением, рассеянным препятствием.

Рэлеевское рассеяние – это рассеяние на частицах, малых по сравнению с длиной волны. [1]

Имеется два основных класса задач в теории взаимодействия электромагнитной волны с частицей.

*Прямая задача.* При этом форма, размер и состав частицы известны. Частица освещается пучком заданной интенсивности, поляризации и частоты. Требуется найти поле.

*Обратная задача.* Из анализа рассеянного поля требуется описать частицу или частицы, являющиеся причиной рассеяния.

### 1.1.1 Динамическое рассеяние света

1964 г. Р. Пекора показал, что частотный профиль рассеянного света уширяется в результате поступательной диффузии макромолекул. Согласно его теории, из полуширины центрального пика на половине его высоты можно вычислить коэффициент поступательной диффузии. В том же году Г. Каммингс, Н. Кнабль и Й. Йе использовали метод оптического смешения в опытах по рассеянию света на суспензии сферического полистирольного латекса. Они применили He-Ne лазер в качестве источника и технику, названную впоследствии «гетеродинной» техникой оптических биений или техникой динамического рассеяния света.

. Название ДРС включает в себя все методы исследования рассеяния света, которые обеспечивают информацию о динамике молекул. Например, *квазиупругое рассеяние света* - в процессе рассеяния возникает новый спектр длин волн, у которого

центральная частота такая же, как и у падающей волны, но амплитуда и фаза рассеянной волны модулированы по частоте. *Фотонная корреляционная спектроскопия* - для подсчета автокорреляционной функции используются одиночные фотоны. *Оптическая спектроскопия смещения* - этот метод характеризуется очень высокой разрешающей способностью для описания динамики макромолекул в растворе. Каждое из этих названий подчеркивает ту или иную сторону метода, исходя или из способа детектирования, или на специфике регистрируемых событий.

Метод ДРС основан на анализе спектра рассеянного лазерного излучения на исследуемом образце. После взаимодействия лазерного луча с исследуемым образцом в рассеянном свете имеется информация о частицах, на которых рассеялось лазерное излучение. Используя теоретические знания о том, как рассеивается свет, из анализа рассеянного света можно получить информацию о частицах, такую как размер частиц, их форма, распределение частиц по размерам, концентрация, коэффициент диффузии. Данный метод позволяет измерять размеры частиц от 0,5-1 нм до 5-6 микрон. Метод является бесконтактным, не вносящим возмущение в исследуемую среду. Для его применения не требуется специального приготовления образцов. Кроме того, он является абсолютным, не требующим предварительной калибровки с использованием стандартных образцов. В рекламных материалах к корреляционным спектрометрам утверждается, что метод динамического рассеяния света (ДРС) позволяет быстро (несколько минут) и точно (1-2%) измерить в растворе коэффициенты поступательной диффузии макромолекул практически любых размеров. В работе проверяется это утверждение.

### 1.1.2 Метод динамического рассеяния света. Гомо- и гетеродинамирование

Измеряемой величиной в методе фотон-корреляционной спектроскопии является не сам спектр рассеянного излучаемой системой света, а спектр (либо корреляционная функция) флуктуаций фототока на выходе фоторегистрирующего прибора. Возникают два варианта измерения:

- ✚ А) на фотодетектор попадает свет, рассеянный изучаемой системой – гомодинный метод измерения
- ✚ Б) вместе с рассеянным на фотодетектор попадает и часть нерассеянного (опорного) излучения – гетеродинамирование.

В случае (б) регистрируется спектр флуктуаций интенсивностей излучения, состоящего из интересующего нас излучения  $E(t)$  и «опорного» монохроматического пучка  $E_0(t)$ , намного большей интенсивности. На практике чаще используется гомодинная техника (техника самобиений), в связи с тем, что ее проще реализовать. При этом рассеянный свет коррелирует сам с собой.

В случае гетеродинной техники измеряется корреляционная функция рассеивающего электрического поля,  $G^{(1)}(\tau)$ , называемая корреляционной функцией первого порядка,

$$G^{(1)}(\tau) = \langle E_{\text{пад}}(t)E_{\text{расс}}(t + \tau) \rangle \quad (1)$$

При гомодинной схеме измеряется  $G^{(2)}(\tau)$ , корреляционная функция второго порядка, корреляционная функция флуктуации интенсивности,

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

В случае, когда в системе присутствует большое число независимых источников рассеяния (в условиях гауссовой статистики), нормированные  $G^{(1)}$  и  $G^{(2)}$ , с точностью до шума, связаны соотношением Зиггерта:

$$G^{(2)}(\tau) = [G^{(1)}(\tau)]^2 + 1 \quad (3)$$

### 1.1.3 Метод динамического рассеяния света.

Существует много различных экспериментальных методов для определения коэффициентов диффузии макромолекул, одним из которых является метод динамического рассеяния света, ДРС. Коэффициент диффузии, определяемый этим методом, носит название коэффициента взаимной диффузии,  $D_t$ . Наиболее точные результаты по определению  $D_t$  получают для разбавленных растворов макромолекул.[4]

Метод динамического рассеяния света относится к классу обратных задач. ДРС, он же метод лазерной доплеровской анемометрии (ЛДА) – это метод исследования структуры и динамики газообразных и жидких сред, основанный на анализе временной автокорреляционной функции флуктуации интенсивности рассеянного излучения ( $G^{(2)}(\tau)$ ).

Рассмотрим диффузию монодисперсных наночастиц в жидкости. Броуновское движение дисперсных частиц вызывает флуктуации их локальной концентрации. Флуктуации приводят к *локальным неоднородностям показателя преломления среды*. При прохождении через такую среду лазерного луча часть света рассеется на этих неоднородностях. *Флуктуации интенсивности* рассеянного света будут соответствовать *флуктуациям локальной концентрации* дисперсных частиц. Временная автокорреляционная функция интенсивности рассеяния  $G^{(2)}(\tau)$  определяет характерные масштабы времени, на которых движение рассеивающих центров скоррелировано, то есть зависит от их положения в предыдущие моменты времени. Для наблюдения временных корреляций рассеянного излучения необходимо использовать именно лазерное излучение, которое является когерентным и монохроматичным. Размер исследуемых объектов должен быть сопоставим с длиной световой волны, для более мелких частиц падающий свет рассеивается равномерно по всем направлениям.

Мерой корреляции флуктуации интенсивности  $I(t)$  является автокорреляционная функция  $G^{(2)}(\tau)$ . По определению:

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t-\tau) \partial t \quad (4)$$

где  $I$  – интенсивность падающего излучения в момент времени  $t$ ,  $\tau$  – время задержки. Причем, очевидно, что при  $\tau = 0$   $G(\tau) = \langle I^2 \rangle$  максимальна, а при  $\tau \rightarrow \infty$ , интенсивности рассеяния будут не коррелированы,  $G(\tau) = \langle I \rangle \langle I \rangle$  минимальна.

Из корреляционной функции можно получить информацию о коэффициенте взаимной трансляционной диффузии  $D_t$ , из которого вычисляется гидродинамический радиус частиц  $R_h$ .

В простом случае, для монодисперсных растворов (содержащих сферические частицы одного размера), нормированная корреляционная функция флуктуации интенсивности имеет вид:

$$G^{(2)}(\tau) = a \exp\left(-\frac{2\tau}{t_c}\right) + b, \quad (5)$$

где  $a$  и  $b$  – экспериментальные константы. Они находятся аппроксимацией измеренной корреляционной функции теоретической экспоненциальной функцией.

Обратное время корреляции связано с коэффициентом диффузии  $D_t$

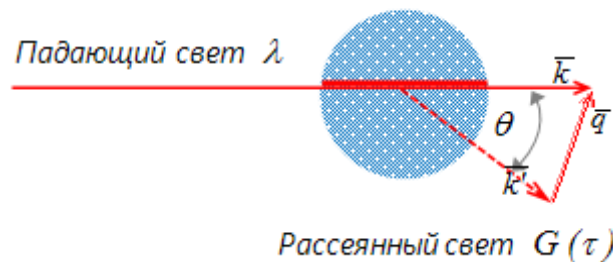
$$\frac{1}{t_c} = D_t q^2 \quad (6)$$

И волновым вектором флуктуации концентрации  $q$

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (7)$$

где  $n$  - показатель преломления жидкости, в которой взвешены дисперсные частицы,  $\lambda$  - длина волны лазерного света и  $\theta$  - угол рассеяния.

*Рассеивающая среда ( $n, T, D_t, \eta$ )*



*Рис. 1. схема процесса рассеяния света*

$q$  является разностью волнового вектора падающей волны  $k$  и волнового вектора рассеивающей световой волны  $k'$ , причем  $|k| \approx |k'| = \frac{2\pi \cdot n}{\lambda}$ , а  $|q| = 2|k| \cdot \sin\frac{\theta}{2}$ .



Из коэффициента диффузии для монодисперсного раствора, содержащего сферические частицы, по формуле Стокса-Эйнштейна находим гидродинамический радиус  $R_h$ :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (8)$$

где  $k_B$  - константа Больцмана,  $T$  - абсолютная температура и  $\eta$  - сдвиговая вязкость среды, в которой взвешены частицы радиуса  $R$ .

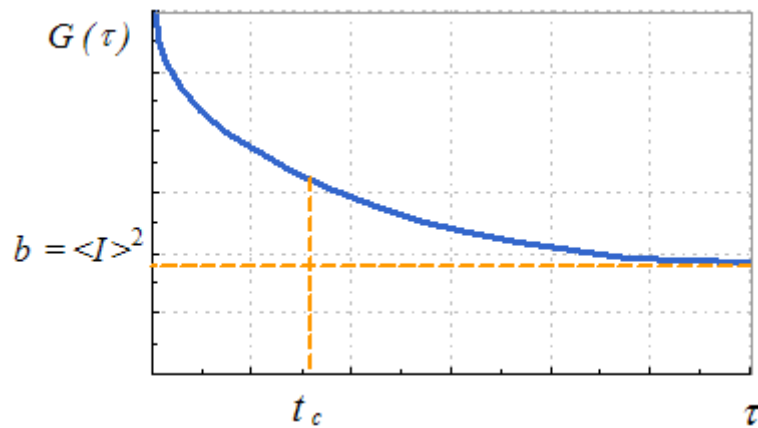


Рис. 2. Автокорреляционная функция рассеянного света

Для случая полидисперсных растворов, т.е. если в растворе присутствуют частицы разного размера,  $G(\tau)$  будет суммой экспонент ( $t_{c1}, t_{c2}, \dots$ ) плюс случайный экспериментальный шум. Автокорреляционная функция интенсивности рассеянного света описывается следующей парой уравнений:

$$G^{(2)}(\tau) = [G^{(1)}(\tau)]^2 + 1 + \zeta(t) \quad (9)$$

$$G^{(1)}(\tau) = \int_0^{\infty} P(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad (10)$$

Где (9) – соотношение Зиггера,  $\Gamma = \frac{1}{t_c}$ . При отсутствии в растворе внутреннего движения, функция  $G^{(1)}(\tau)$  действительна. Пренебрегая экспериментальным шумом  $\zeta(t)$ , уравнение (10) позволяет вычислить корреляционную функцию первого порядка  $G^{(1)}(\tau)$  из второго порядка интенсивности автокорреляционной функции  $G^{(2)}(\tau)$ , накопленную на корреляторе в процессе эксперимента.

Коэффициенты при экспонентах, зависят от вклада в суммарную интенсивность рассеянного света интенсивности света рассеянного на частицах одного размера. Для определения времен корреляции из экспериментальной корреляционной функции, нужно подобрать набор времен и коэффициентов в уравнении (10), чтобы разница между расчетной и экспериментальной функциями стремилась бы к минимуму.

Уравнение (10) является интегральным уравнением Фредгольма 1 рода. Его решение относится к классу некорректно поставленных задач, что означает, что если функция  $G^{(1)}(\tau)$  задана даже с небольшой ошибкой, решение может отличаться от истинного и может быть не единственным. В пределах экспериментальной погрешности будет существовать бесконечное число разных решений, одинаково хорошо соответствующих экспериментальным данным. Чем точнее экспериментальные данные, тем меньше будет решений, соответствующих этим данным. [5]

#### 1.1.4 Дополнительные трудности, возникающие при обработке экспериментальных данных фотон – корреляционной спектроскопии

Рассмотрим выражение (10):

$$G^{(1)}(\tau) = \int_0^{\infty} P(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma$$

Функция  $G^{(1)}(\tau)$  вычисляется из экспериментальной функции  $G^{(2)}(\tau)$ , откуда извлекается распределение по скоростям релаксаций  $P(\Gamma)$ . При этом в функции  $G^{(2)}(\tau)$  содержатся экспериментальные ошибки. Из соотношения Зиггера:

$$G^{(1)}(\tau) = \sqrt{G^{(2)}(\tau) + \zeta(\tau) - 1} \quad (12)$$

где  $\zeta(\tau)$  – экспериментальный шум. При больших  $\tau$  подкоренное выражение может стать отрицательным, следовательно, для вычисления  $G^{(1)}(\tau)$  требуется извлекать корень из отрицательного числа.

Функция  $G^{(1)}(\tau)$  действительна, комплексные решения приходится отбрасывать, что эквивалентно  $\sqrt{-a} = 0$ . В искомой функции  $G^{(1)}(\tau)$  появляется систематическая погрешность.

Стандартная процедура, используемая в фотон-корреляционной спектроскопии, это замена  $\sqrt{-a} = -\sqrt{a}$ , (за  $a$  обозначим подкоренное выражение (12)). Однако, величина  $\zeta(\tau)$  - величина случайная, а значит, величина  $\sqrt{G^{(2)} + \zeta}$  так же будет случайной величиной, что не устраняет проблему. Таким образом, на «хвосте» корреляционной функции будут содержаться ошибки, что усложняет поиск точного решения.

## Часть 2. Объекты исследования. Наночастицы латекса.

### 1.2.1 Наночастицы латекса

Для калибровки спектрометра использовались водные растворы нескольких монодисперсных латексов разного размера.

Латекс – общее название эмульсий дисперсных полимерных частиц в водном растворе. Латекс представляет собой микрогетерогенные природные (млечный сок каучуконосных растений) или искусственные системы, которые, стабилизированные поверхностно-активными веществами – эмульгаторами.

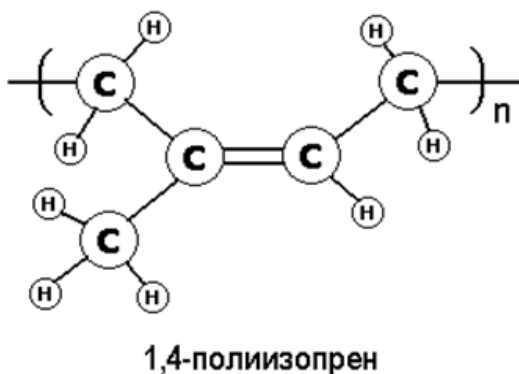


Рис. 3. *Натуральный каучук*

Частицы синтетических латексов имеют сферическую или близкую к ней форму. Диаметр латексных частиц - глобул обычно составляет 10 нм до 3 мкм. Латекс содержит достаточно большое количество поверхностно активных веществ (жирных кислот, белков и т.д.), за счет чего поверхностное натяжение у него ниже, чем у воды. благодаря наличию поверхностного слоя, состоящего, в основном, из белков и липидов, глобулы имеют электрический заряд, величина и знак которого зависят от реакции среды и характера диссоциации поверхностного слоя. Свежий латекс имеет щелочной рН = 7,2, глобулы заряжены отрицательно. [8].

В качестве объектов исследования были взяты латекса, потому что глобулы латекса имеют близкую к сферической форму, а значит, можно пользоваться приближением Стокса-Эйнштейна для вычисления радиуса частиц. Частицы имеют поверхностный заряд, что позволяет избежать слипания частиц в растворе. И, наконец, размеры глобул соответствуют разрешающей способности корреляционных спектрометров. Размеры частиц не меняются при смешивании, а значит, при смешивании растворов частиц разного размера, но с одинаковой интенсивностью рассеяния, интенсивность рассеяния полученного раствора будет равна интенсивности рассеяния исходных растворов, а вклады в интенсивность от каждого размера будут пропорциональны объему смешиваемых растворов.

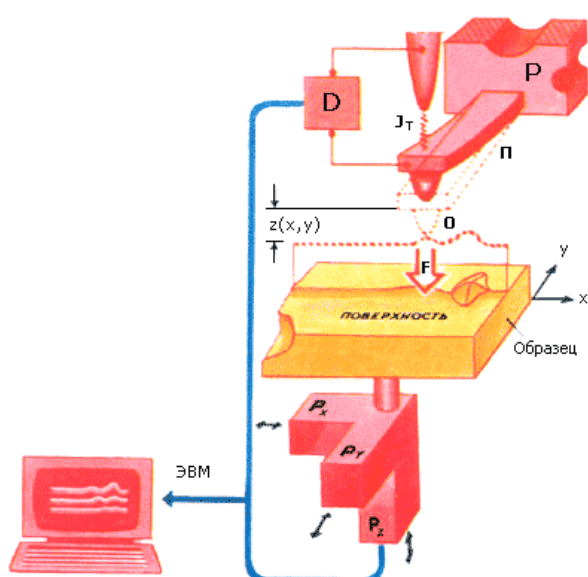
## Часть 3. Микроскопия силового поля

### 1.3.1 Микроскопия силового поля

Для того, чтобы убедиться, что метод корреляционной спектроскопии верно определяет размеры наночастиц, размеры некоторых частиц так же определялись методом атомно-силовой микроскопии.

Изобретение силового сканирующего микроскопа относят к 1986 г. Г. Биннинг догадался использовать жесткое острие на гибкой консоли, которое сканирует и чувствует топографию образца.

Макроскопическая гибкая консоль (кантилевер) микроскопа с острой иглой при взаимодействии с поверхностью образца изгибается под действием атомных сил. В процессе сканирования исследуемой поверхности межатомные силы взаимодействия кончика иглы и поверхности образца вызывают смещение иглы и, соответственно, изгиб кантилевера. Кантилевер может изгибаться под действием контактных атомных сил, под действием короткодействующих Ван дер Ваальсовых и более далекодействующих электрических и магнитных сил. В процессе сканирования кантилевер может совершать колебания, как это впервые было предложено Биннигом.



Колебания могут происходить в непосредственном контакте иглы с поверхностью образца, без касания поверхности образца в процессе колебаний и с частичным касанием поверхности (с прерывистым контактом). Сканирование может осуществляться в несколько проходов, каждый новый проход может давать дополнительную информацию о рельефе исследуемого образца. [9]

Рис. 4. Схема атомного силового микроскопа. О – игла; П – кантилевер; P, P<sub>x</sub>, P<sub>y</sub>, P<sub>z</sub> - пьезоэлектрические преобразователи.

Сканирующая микроскопия силового поля является одним из наиболее мощных методов исследования структуры и динамики биологических макромолекул и наночастиц как в растворе, так и в воздухе, а так же дает четкое представление о рельефе сканируемых образов.

### 1.3.2 «Полуконтактный» метод в АСМ

Использование колеблющегося кантилевера в атомно-силовой микроскопии впервые было предложено Г. Биннигом, К. Ф. Квайтом и К. Гербером. Наиболее ранней экспериментальной реализацией зондовой микроскопии с колеблющимся кантилевером представлены в работах 1987 и 1988 гг.[6]. В них продемонстрировано влияние градиентов сил на сдвиг резонансной частоты кантилевера и показана возможность бесконтактного сканирования поверхности образца. Была указана возможность сканирования с использованием отталкивающих сил.

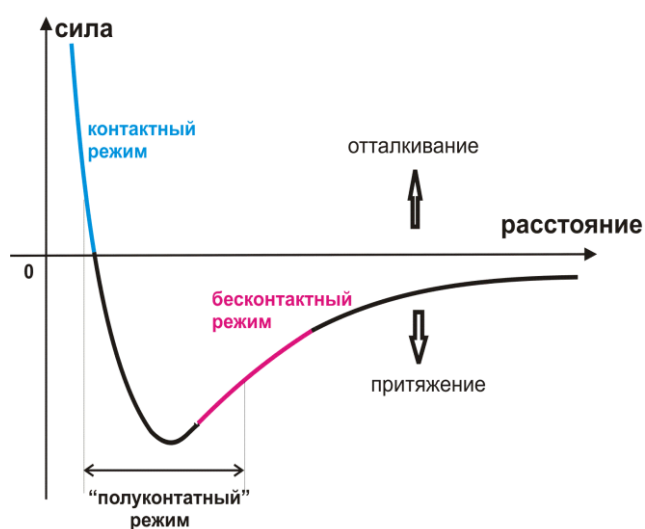


Рис. 5. Зависимости Ван-дер-Ваальсовой силы от расстояния между кантилевером и поверхностью образца

Наибольшее распространение получил «tapping» или полуконтактный метод. Амплитуда колебаний в таком методе довольно велика, так что колебания зонда проходят в области действия сил притяжения и отталкивания, поэтому этот метод называется также прерывисто-контактным.

Относительно слабый сдвиг частоты колебаний под влиянием отталкивающих сил означает, что контакт зонда с поверхностью образца в процессе колебаний происходит только в течение короткой части периода колебаний.

Прерывисто-контактный метод обладает определенными преимуществами по сравнению с контактными методами. Прежде всего, при использовании этого метода давление зонда на поверхность образца существенно меньше, что позволяет работать с более мягкими и легко разрушающимися материалами, такими как *полимеры и биоматериалы*. За счет относительно короткого времени взаимодействия зонда с образцом существенно меньше горизонтальная составляющая силы взаимодействия зонд-образец, что дает возможность сканирования *объектов слабо связанных с*

В зависимости от характера действия силы между кантилевером и поверхностью образца выделяют три режима работы атомно-силового микроскопа:

1. Контактный (англ. *contact mode*)
2. «Полуконтактный» (англ. *semi-contact mode* или *tapping mode*)
3. Бесконтактный (англ. *non-contact mode*)

*подложкой*, например, клеток, частиц порошка и пр. Прерывисто-контактный метод также более чувствителен к различным видам взаимодействия с поверхностью, что дает возможность определить ряд характеристик поверхности – распределение вязкости и упругости, электрических и магнитных доменов.

Консоль вибрирует с собственной резонансной частотой. При сближении с образцом происходит уменьшение амплитуды колебаний. Электронная петля обратной связи фиксирует уменьшение заранее заданного значения, таким образом, получается топографическое изображение поверхности образца. При работе АСМ в полуконтактном режиме деструктивное влияние латеральных сил сильно уменьшается, поскольку контакт наконечник – образец практически отсутствует.

В случае мягких образцов, таких как наночастицы латекса, все же может происходить деформация поверхности, что может приводить к небольшим погрешностям в определении размеров частиц в сторону их занижения, особенно для мелких частиц.

## Глава 2. Экспериментальная часть.

### 2.1 Атомно-силовая микроскопия.

Для калибровки корреляционного спектрометра латексы 4 разных размеров измерялись другим методом, методом атомно-силовой микроскопии. Измерения проводились в полуконтактном режиме на сканирующем зондовом микроскопе SMENA-A, платформы Solver компании NT-MDT г. Зеленоград. Использовались кантилеверы NA-NC ETALON с резонансными частотами 120-200 кГц.

Образцы подготавливались следующим образом. Бралась пластины слюды (размером 7x7 мм). Верхний слой слюды «снимался» с помощью липкой ленты, для получения чистой поверхности. Капля раствора с частицами латекса наносилась на чистую поверхность слюды, выдерживалась около 3 минут, при этом часть заряженных частиц латекса прилипала к слюде. Затем остатки раствора сдувались струей сухого воздуха. Полученные образцы исследовались на микроскопе.

Первые измерения проводились контактным методом сканирования. Однако, частицы латекса сдвигались иглой по поверхности слюды. Это привело к неправильным измерениям. Другая проблема состояла в том, что частицы латекса просто налипали на иглу кантилевера, и ее приходилось менять. Поэтому измерения проводились в полуконтактном режиме, когда игла не касалась поверхности.

Полученные профили поверхностей слюды с латексными частицами обрабатывались программным обеспечением, вычиталась поверхность первого порядка и определялась высота частиц латекса. За правильное значение диаметра мы принимали максимальное значение высоты частицы. Результаты измерения частиц из одного раствора сводились в общую таблицу, где вычислялась средний диаметр частиц, среднеквадратичное отклонение от среднего и строилась гистограмма распределения по размерам.

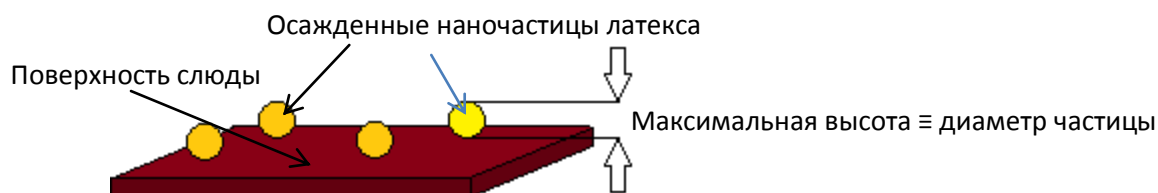


Рис. 6. Измерение диаметра (высоты) наночастиц латекса.

Пример одного измерения показан на рисунке (вид сверху)



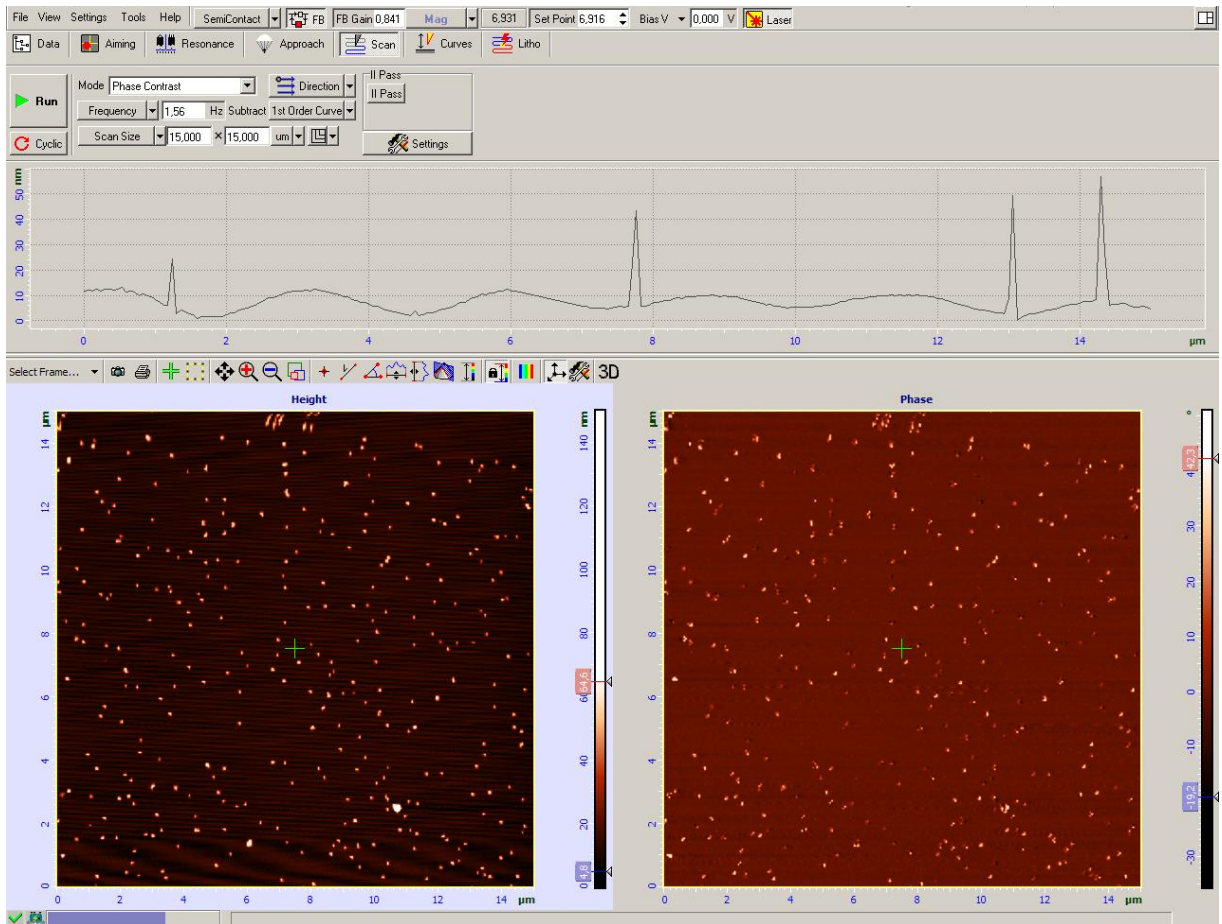


Рис. 7. Программное обеспечение для управления атомно-силовым микроскопом Nova\_873

Управление атомно-силовым микроскопом осуществлялось программным обеспечением Nova\_873. Первичное сканирование проводилось шагом 20 нм, скорость сканирования около 4000 нм/с, площадь сканирования 512x512 точек (10x10мкм).

Очевидно, что чем мельче частицы, тем меньшую площадь сканирования необходимо брать. Чувствительная часть кантилевера, т.е. игла скользит по поверхности образца строчками, шаг строчек и расстояние между точками в строчке  $10000/512 \approx 20$  нм. При диаметре частицы 40 нм ошибка отклонения от максимальной высоты (в случае, если когда игла пройдет на максимально далеком расстоянии от вершины частицы) будет  $x = 6$  нм.

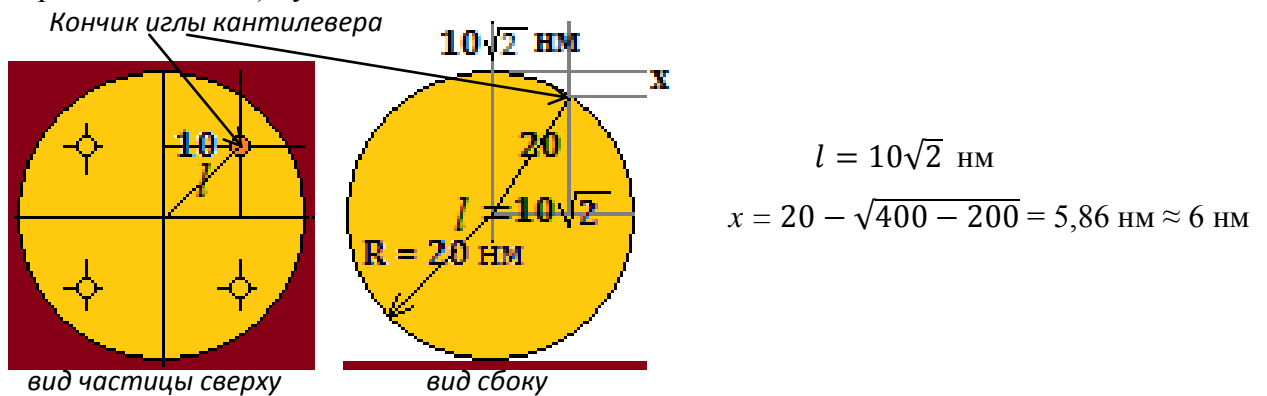
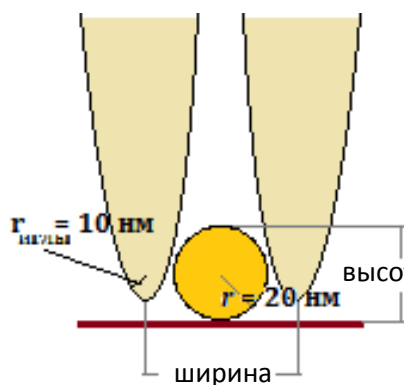


Рис. 8. Пояснение к определению ошибки максимальной высоты

На рисунке 10 площадь сканирования равна  $2 \times 2$  мкм,  $512 \times 512$  точек. При таком разрешении 1 точка соответствует 4 нм ( $x \approx 0,3$  нм). Таким образом, кантилевер не может «не заметить» частицу, т.е. не попасть на ее вершину. На этом же рисунке изображен рельеф частицы. Из него видно, что ширина частицы на полувысоте равна  $130 - 50 = 80$  нм, а высота равна  $53 - 15 = 38$  нм, т.е. в два раза меньше.



Понять, почему это происходит можно из следующих соображений: при сближении с частицей, кантилевер начинает чувствовать частицу раньше, чем кончик иглы установится над краем частицы, потому что игла имеет свой размер соизмеримый с размером частицы. Поэтому, ширина частицы на полувысоте 80 нм состоит из  $d$  частицы 40 нм и диаметра кантилевера на высоте 20 нм.

Рис. 9. Пояснение к появлению ошибки в определении ширины частиц

На рисунке 10 слева - измеренный профиль поверхности, справа - выпрямленный профиль поверхности. Внизу профиль частицы.

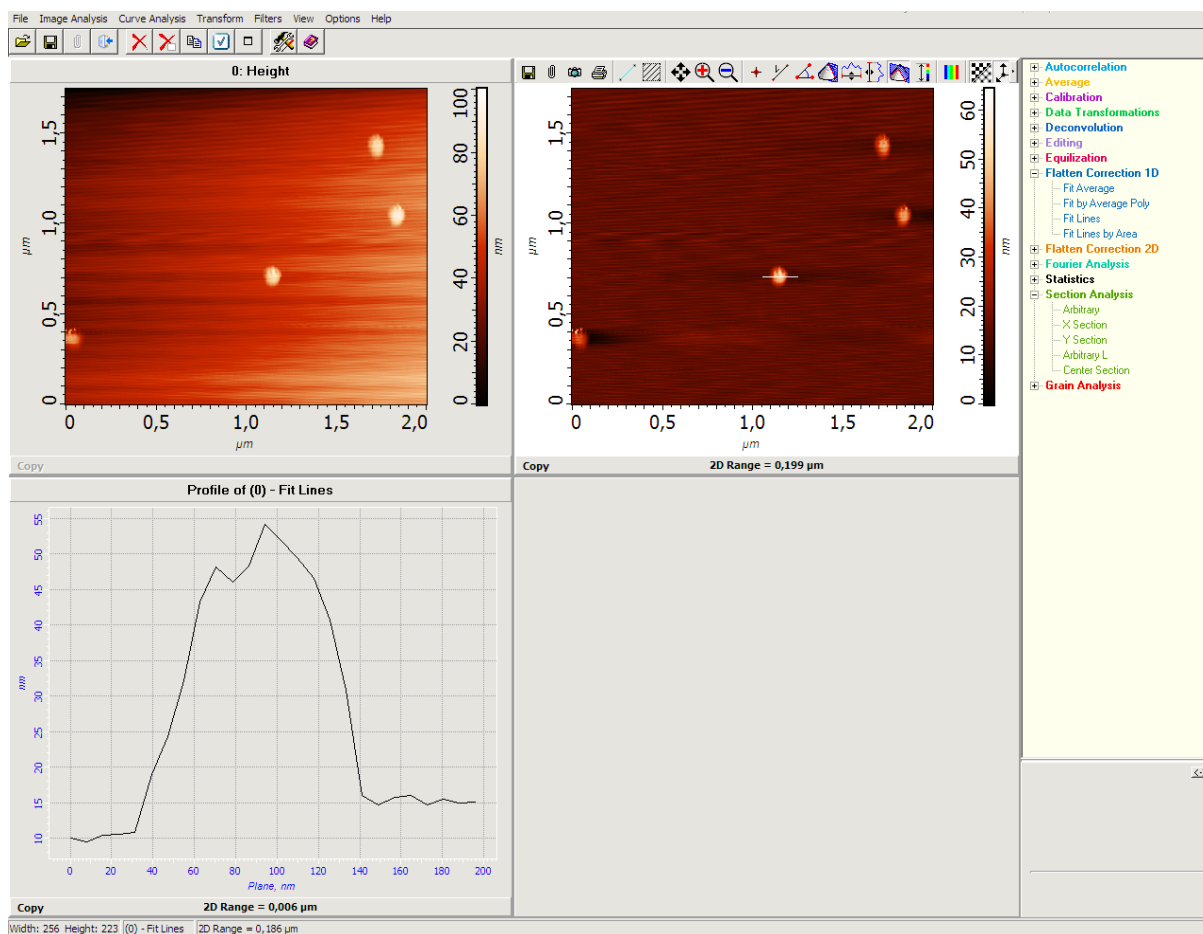


Рис. 10. Программное обеспечение для управления атомно-силовым микроскопом Nova\_873. Латекс № 8.

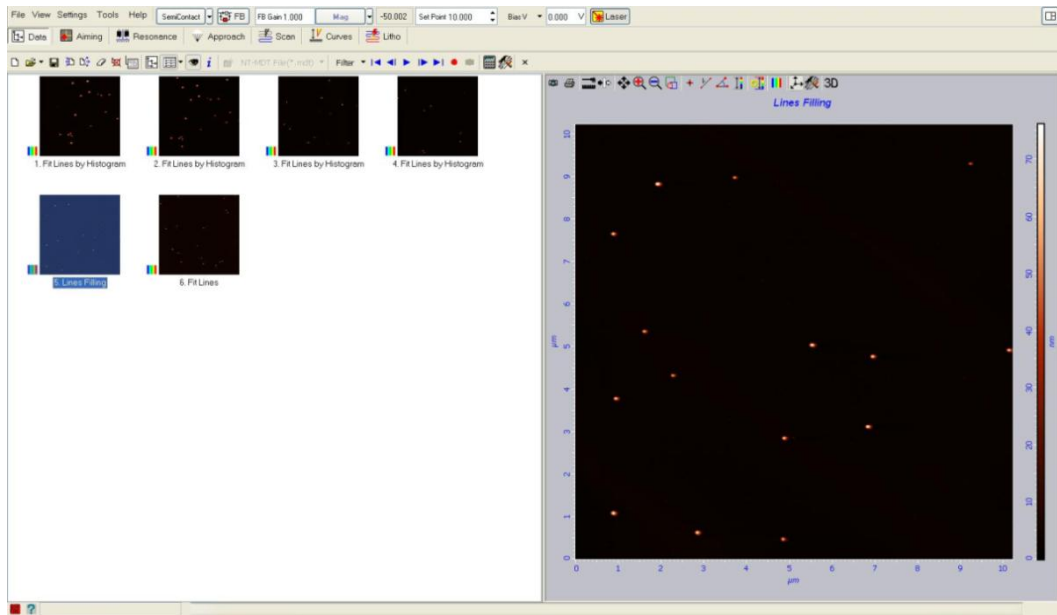


Рис. 11. Программное обеспечение для управления атомно-силовым микроскопом Nova\_873

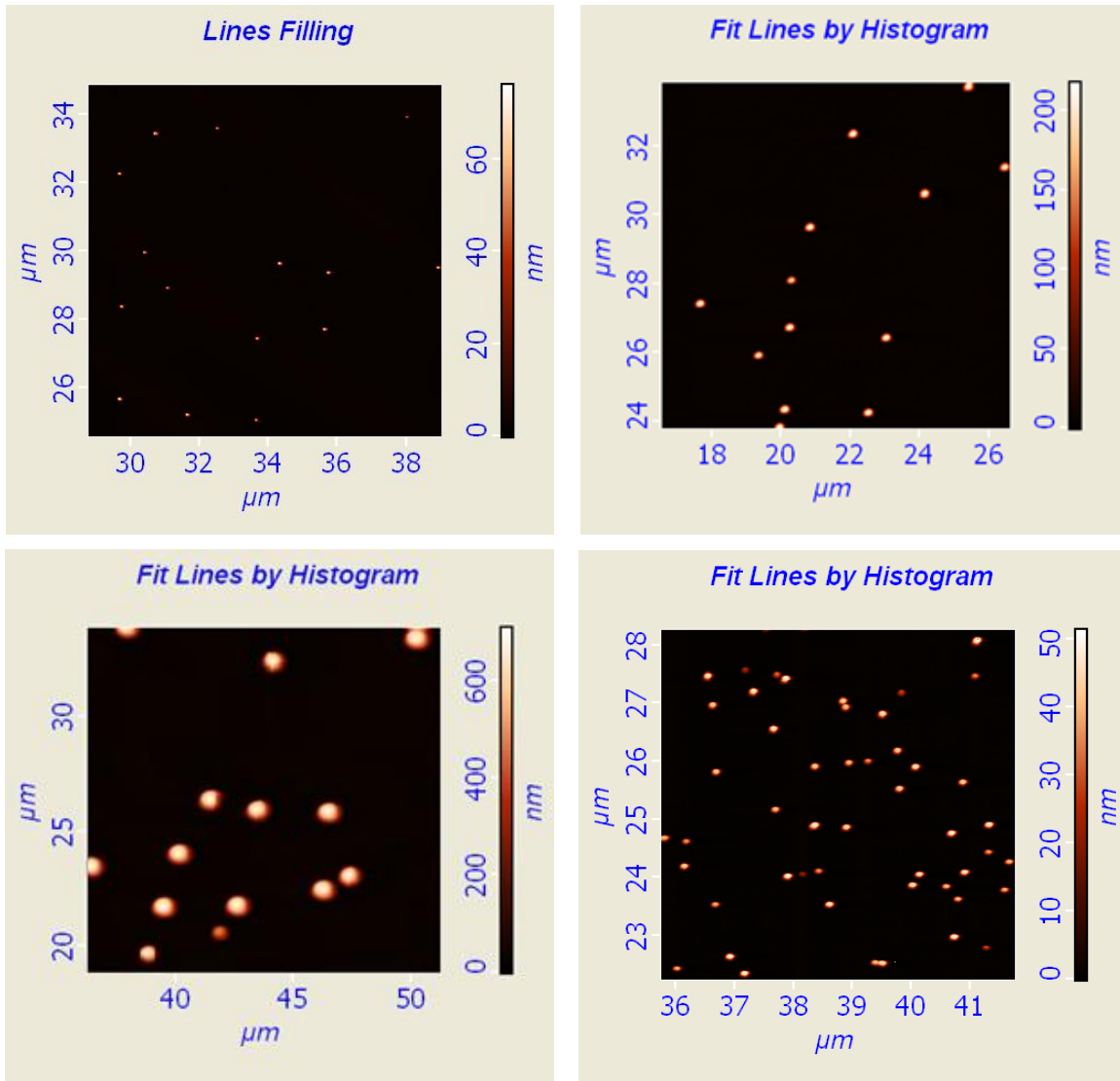
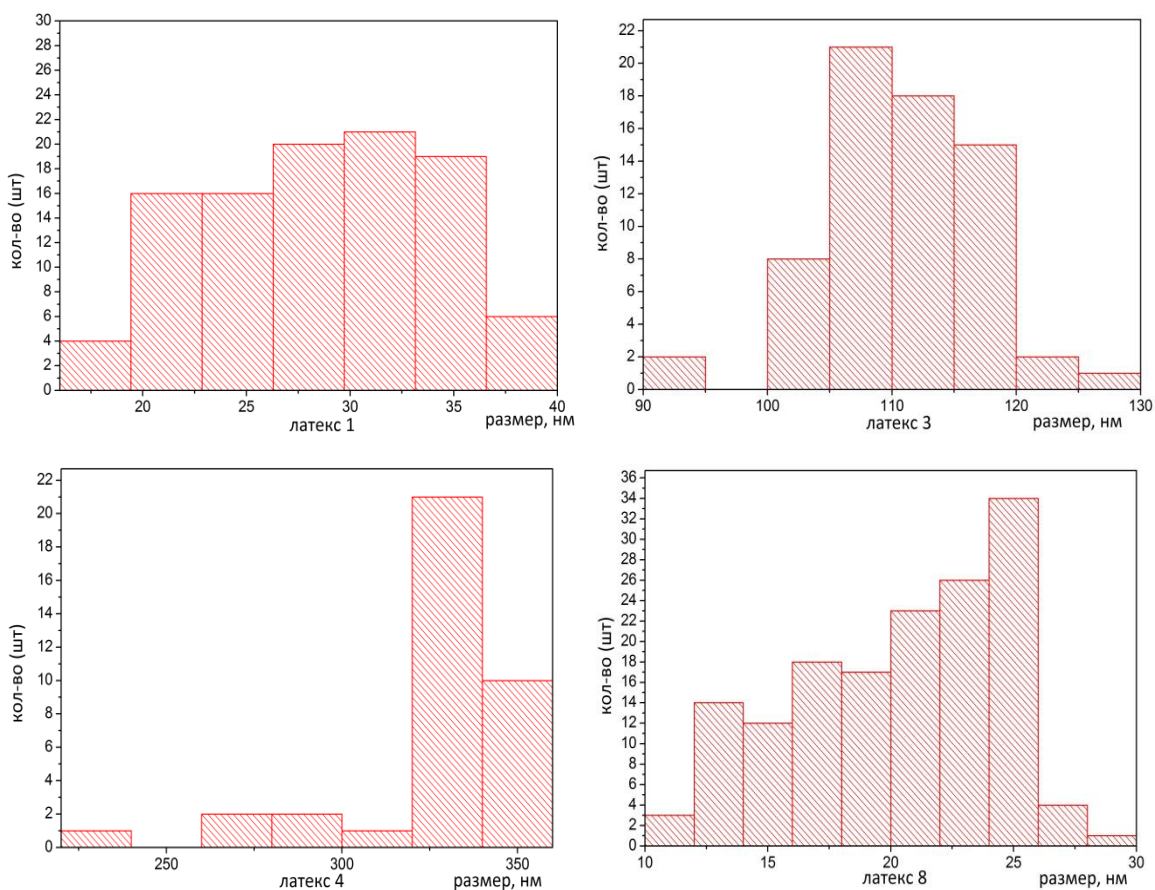


Рис. 12, 13, 14, 15 – образцы изображений частиц латексов № 1, 3, 4, 8 соответственно

На предыдущей странице представлены примеры измерений одного участка поверхности. Для каждого вида частиц таких изображений было отснято несколько десятков. Таблицу с радиусами частиц можно найти в Приложении 1. Оказалось, что частицы в растворах не моносферны, но имеют некое распределение по размерам. Распределения представлены на гистограммах ниже.



Гистограмма 16. Распределение по радиусам наночастиц латексов (образцы №1, 3, 4, 8)

№	1	3	4	8
Радиус, нм	28±5	111±7	330±25	21±4

Таблица 17. Радиусы наночастиц латексов (образцы №1, 3, 4, 8), АСМ

## 2.2 Спектрометр Photocor Compact

С помощью метода ДРС исследовались растворы наночастиц латексов 11 размеров (радиусом от 30 до 400 нм). Измерения проводились на трех спектрометрах: Photocor Compact, Photocor Complex и ALV-CGS 6010.

### *Photocor Compact*

Схема лабораторного спектрометра Photocor Compact.

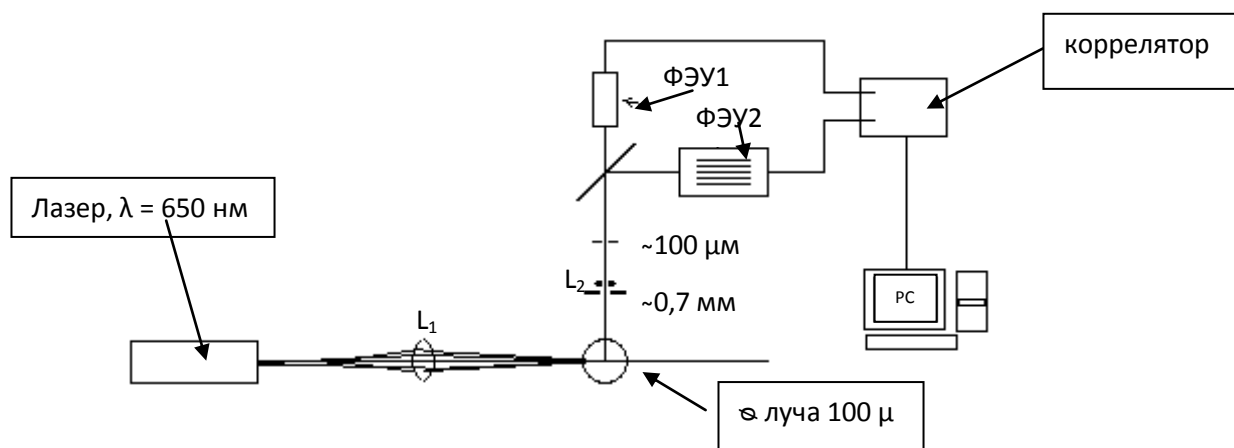


Рис.18. Схема спектрометра Photocor Compact

В приборе используется термостабилизированный диодный лазер с длиной волны  $\lambda = 653,6 \text{ нм}$ . Луч лазера проходит через фокусирующую линзу  $L_1$ , с фокусным расстоянием 90 мм, собирается на исследуемом образце, где рассеивается на микроскопических флуктуациях наночастиц. Рассеянный свет измеряется под прямым углом, проходит через диафрагму  $d = 0,7 \text{ мм}$ , линзой  $L_2$  фокусируется на второй диафрагме 100 мкм, затем делится пополам полупрозрачным зеркалом и попадает на два ФЭУ. Для сохранения когерентности сбора, точечная диафрагма перед ФЭУ должна иметь размер порядка первой зоны Френеля. При меньших размерах уменьшается отношение сигнал шум, при увеличении размера уменьшается когерентность и амплитуда корреляционной функции уменьшается. В спектрометре Photocor-Compact используются два ФЭУ, измеряется функция взаимной корреляции их сигналов, это позволяет убрать шумы ФЭУ, поскольку они не коррелированы, а функция взаимной корреляции сигналов с ФЭУ будет эквивалентна корреляционной функции рассеянного света. Используется многоканальный (288 каналов) коррелятор, сигналы с которого считываются компьютером. С помощью него осуществляется управление прибором, процессом измерения и обработка результатов измерения.

На корреляционном спектрометре Photocor Compact были измерены одиннадцать латексов разного размера. Концентрированный раствор латексов разводился дистиллированной водой. Концентрация раствора подбиралась такой, чтобы средняя интенсивность рассеянного света для каждого образца была одинаковой (около 500 кГц). Визуально контролировалось отсутствие многократного рассеяния света. Растворы перемешивали на магнитной мешалке.

Полученные растворы измерялись на корреляционном спектрометре. С помощью программного обеспечения Photocor Software можно наблюдать за ходом измерений и управлять коррелятором. При измерениях используется разбиение на части суммарного времени измерения, получившиеся корреляционные функции и интенсивности рассеяния анализируются, и если средняя интенсивность на каком-то отрезке времени больше чем в остальных, измерения за этот отрезок игнорируются, остальные усредняются. Это позволяет убрать искажения корреляционной функции редкими частицами пыли (размерами несколько микрон).

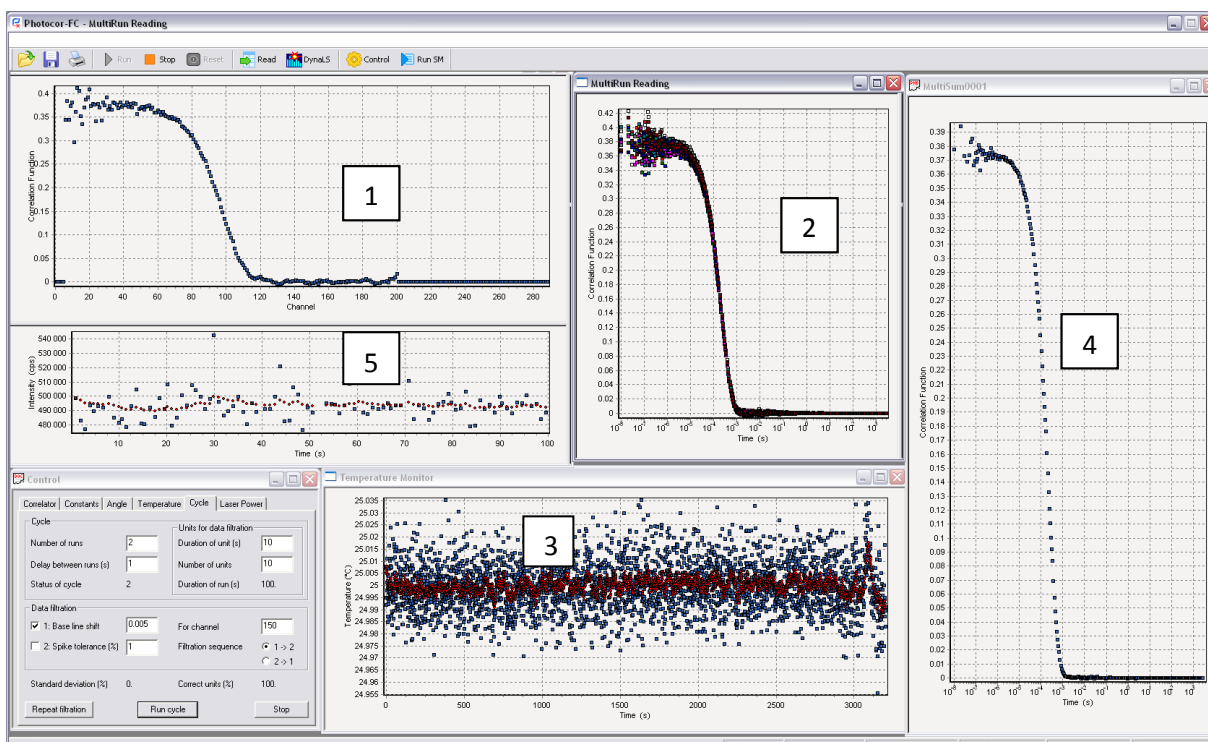


Рис. 19. Программное обеспечение корреляционного спектрометра Photocor Software

Графики 1,2, 4 – измеренные корреляционные функции в логарифмическом масштабе: 1 – к. ф., измеряющаяся в данный момент времени, 2 – измеренные функции, 4 – отображается суммарная корреляционная функция; 3 график – температуры образца; 5 график – интенсивности рассеяния.

Программа позволяет изменять интенсивность лазера, температуру (3), время проведения одного измерения и количество измерений. От набора этих параметров, в том числе, зависит точность измерения.

Накопленная корреляционная функция обрабатывалась программой DynaLS.

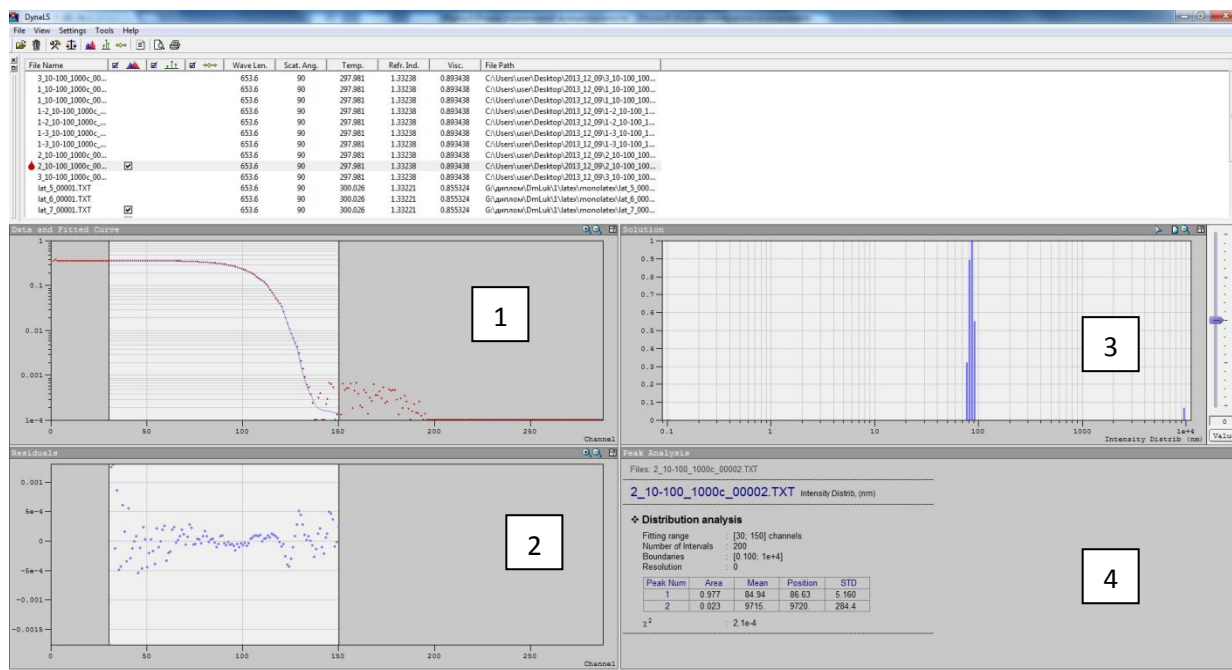


Рис. 20. Программное обеспечение для обработки корреляционных функций, DynaLS.

1 – измеренная корреляционная функция, аппроксимируемая теоретической; 2 – разница между полученной теоретической и измеренной экспоненциальной функциями; 3 – полученное распределение по размерам, найденное путем аппроксимации теоретической функцией экспериментальной; 4 – таблица результатов. В таблице: первая колонка – количество найденных решений; вторая – «площадь» этих решений; третья – среднее значение; четвертая – максимальное значение; последняя – разброс решения (погрешность). Так же приводится критерий  $\chi^2$ , который показывает насколько хорошо теоретическая кривая совпадает с экспериментальной.

Спектрометром измерялись радиусы частиц в одиннадцати растворах. Проводилось по четыре измерения каждого раствора. Обработка производилась программным обеспечением DynaLS: каналы коррелятора с 30 по 150, границы поиска решения от 0,01 до 10000 нм. Значения радиусов частиц в таблице ниже:

<i>№ раствора</i>	Радиус, нм	Погрешность, нм
<b>1</b>	36 ± 4	
<b>2</b>	57 ± 7	
<b>3</b>	109 ± 4	
<b>4</b>	326 ± 9	
<b>5</b>	66 ± 8 и 223 ± 36	
<b>6</b>	136 ± 39	
<b>7</b>	142 ± 46	
<b>8</b>	29 ± 2	
<b>9</b>	37 ± 3	
<b>10</b>	43 ± 2	
<b>11</b>	85 ± 6	

Таблица 21. Радиусы наночастиц латексов в монодисперсных растворах, измеренные спектрометром Photocor Compact

Сравним размер наночастиц латексов, измеренных спектрометром, с размерами, полученными с АСМ.

<i>№ образца</i>	Радиус, нм мет. ДРС	Радиус, нм, мет. АСМ
<b>1</b>	36 ± 4	28 ± 5
<b>3</b>	109 ± 4	111 ± 7
<b>4</b>	326 ± 9	330 ± 25
<b>8</b>	29 ± 2	21 ± 4

Таблица 22. Сравнительная таблица результатов радиусов наночастиц, полученных методами ДРС и АСМ

Результаты хорошо согласуются между собой. Есть отличия для частиц с малым размером. Возможно занижение размера частиц при измерениях атомно-силовым микроскопом из-за: 1) деформации частицы иглой, 2) неточного попадания иглы на максимальную высоту частицы. Кроме того, в воде размер частицы увеличивается на толщину сольватной оболочки (слоя прикрепленных к частице молекул воды).



Так же спектрометр может завышать размеры частиц, за счет того, что у частиц есть распределение по размерам (разброс примерно 20 нм). Вклад от одной частицы в интенсивность  $\sim r^6$ . Размеры больших частиц дают больший вклад в интенсивность, чем более мелкие. Таким образом, если в растворе присутствуют частицы с радиусом 40 нм и 30 нм  $((4/3)^6 = (1.33)^6 \approx 5.6)$ , то 6 частиц размером 30 нм дадут такой же вклад в интенсивность, как и одна, размером 40 нм. Для больших частиц разброс в 20 нм уже не так ощутим  $((110/100)^6 = 1.1^6 \approx 1.8)$ .

Сравним распределения по размерам, полученные разными методами.

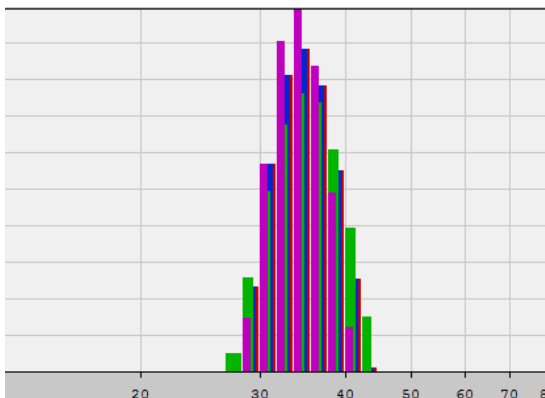


Рис. 23 а. Распределение по радиусам наночастиц раствора №1, полученное методом корреляционной спектроскопии

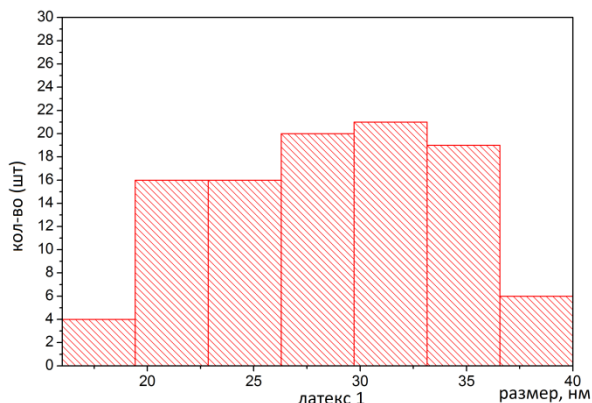


Рис. 23 б. Распределение по радиусам наночастиц, полученное методом атомно-силовой микроскопии

На рисунке 23а гистограмма распределения по вкладам в интенсивность частиц в растворе №1, 23б – гистограмма распределения по размеру. На нижних гистограммах распределение для частиц раствора № 3.

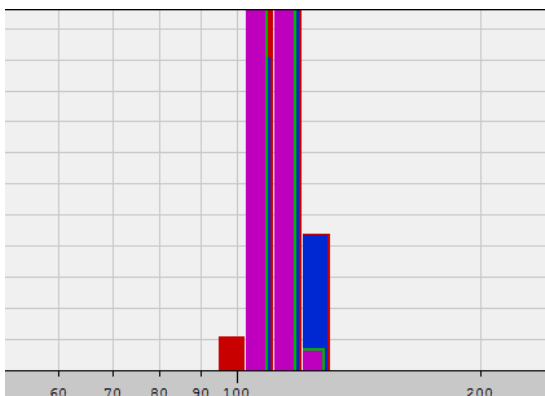


Рис. 24 а. Распределение по радиусам наночастиц раствора №1, полученное методом корреляционной спектроскопии

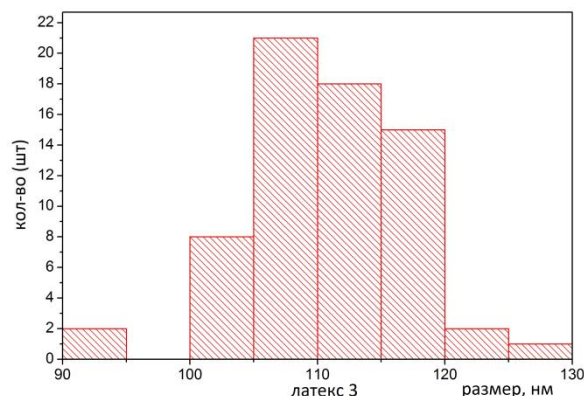


Рис. 23 б. Распределение по радиусам наночастиц, полученное методом атомно-силовой микроскопии

Из гистограмм 23б и 24б можно видеть, что распределение по размерам не симметрично, а смещено в сторону частиц с большим размером. На гистограммах 23а и 24а частицы распределены симметрично по размерам. Это доказывает, что из метода ДРС нельзя делать вывод о распределении частиц по размерам, но только о распределении по вкладам размеров в интенсивность рассеяния.

Так же, вследствие того, что  $I \sim r^6$ , если в раствор попадает одна пылинка (размером 1 мкм), вклад в интенсивность от нее будет таким же, как от  $30^6$  частиц размером 30 нм. Происходит резкий скачок интенсивности, в результате усредненная корреляционная функция получается завышенной. Такие завышенные функции следует выкидывать из обработки экспериментальных данных.

Из гистограмм видно, что разброс частиц по размерам с АСМ и методом ДРС, практически совпадает. Для монодисперсных растворов метод корреляционной спектроскопии дает правильные размеры частиц. В отличие от метода АСМ, метод ДРС не требует специальных приготовлений, быстрый (среднее измерение длится от 1 до 10 минут) и достаточно точный.

Чтобы проверить точность определения размеров частиц в полидисперсных системах, были изготовлены смеси из равных объемов двух и трех растворов латексов разного размера.

Корреляционные функции накапливались 180 с. В таблицах не учитывались размеры частиц, доля которых менее 5%, а так же размеры порядка нескольких микрон. В имеющихся растворах наночастиц латекса, максимальный диаметр частицы 700 нм, найденные частицы с размером несколько мкм это или пылинки, или приборные ошибки, возникающие вследствие ошибок на хвосте корреляционной функции (см. стр. 26).

размеры в смеси				размеры монодисперсные		
№ смеси	% доля	размер	STD	№ р-ра	размер	STD
<b>7 - 9</b>	0.61	39	3	<b>9</b>	37	3
	0.40	162	19	<b>7</b>	142	46
<b>8 - 10</b>	0.97	31	13	<b>8</b>	29	2
				<b>10</b>	43	2
<b>7 - 1</b>	0.54	31	7	<b>1</b>	36	4
	0.39	78	16	<b>7</b>	142	46
<b>7 - 2</b>	0.86	78	7	<b>2</b>	57	7
	0.14	646	69	<b>7</b>	142	46
<b>1 - 5</b>				<b>1</b>	36	4
	0.69	90	21	<b>5</b>	66	8
	0.31	407	109		223	36
<b>5 - 10</b>	0.76	49	7	<b>10</b>	43	2
	0.24	350	61	<b>5</b>	66	8
					223	36
<b>7 - 8</b>	0.53	36	7	<b>8</b>	29	2
	0.47	141	30	<b>7</b>	142	46
<b>2 - 3</b>				<b>2</b>	57	7
	0.99	88	10	<b>3</b>	109	4
<b>2 - 1</b>	0.76	35	4	<b>1</b>	36	4
	0.24	131	14	<b>2</b>	57	7
<b>5 - 8</b>	0.45	31	7	<b>8</b>	29	2
	0.51	121	37	<b>5</b>	66	8
					223	36
<b>1 - 3</b>	0.77	35	5	<b>1</b>	36	4
	0.20	141	23	<b>3</b>	109	4

Таблица 25. Результат измерения двойных смесей спектрометром Photocor Compact

Не все размеры в двойных смесях различились правильно. В смесях, где размеры частиц различались менее, чем в два раза, размер частиц определялся неверно: либо усреднялся (например, 8-10, 5-10), либо выделялся один размер, а второй удваивался (как в 7-2, 2-1).

Тройные смеси:

размеры в смеси				размеры монодисперсные		
№ смеси	% доля	размер	STD	№ р-ра	размер	STD
<b>3 - 4 - 8</b>	0.40	33	14	<b>8</b>	29	2
	0.39	131	72	<b>3</b>	109	4
	0.21	945	158	<b>4</b>	326	9
<b>1 - 4 - 7</b>	0.04	22	2	<b>1</b>	36	4
	0.37	146	9	<b>7</b>	142	46
	0.25	317	46	<b>4</b>	326	9
<b>4 - 7 - 8</b>	0.23	28	3	<b>8</b>	29	2
	0.46	130	42	<b>7</b>	142	46
	0.08	434	78	<b>4</b>	326	9
<b>2 - 3 - 8</b>	0.59	37	6	<b>8</b>	29	2
	0.41	130	25	<b>2</b>	57	7
				<b>3</b>	109	4
<b>2 - 5 - 8</b>	0.65	37	2	<b>8</b>	29	2
	0.35	194	14	<b>2</b>	57	7
				<b>5</b>	66	8
					223	36
<b>4 - 5 - 6</b>	0.98	78	11	<b>6</b>	136	39
	0.02	9335	645	<b>4</b>	326	9
				<b>5</b>	66	8
				223	36	

Таблица 26. Результат измерений радиусов наночастиц в тройных смесях

В тройных смесях только смеси 1-4-7 и 4-7-8 разделились верно в пределах погрешности. Частицы, входящие в состав этих смесей, относятся как 30:140:330 = 1:4.5:11, т.е. размеры частиц различаются более чем в два раза. Остальные смеси не распадались, вне зависимости от параметров обработки.

Логично предположить, что если увеличить время накопления корреляционной функции, тем точнее будет экспериментальная корреляционная функция, тем более вероятно различить разные частицы в смеси. Ниже представлена зависимость точности измерения от времени накопления корреляционной функции. Для этой цели исследовался раствор №1, изменялось время одного измерения. Корреляционная функция при этом измерялась одна.

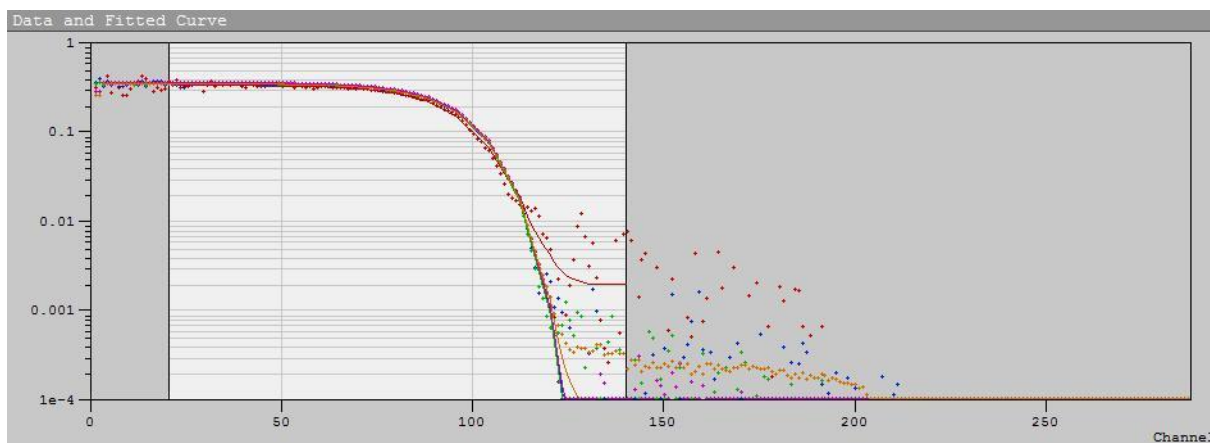


Рис. 27. Корреляционные функции раствора №1, время измерения от 1 до 10000 сек.

На графике 27 изображены корреляционные функции с разным временем накопления, от 1 секунды до  $10^4$  секунд.

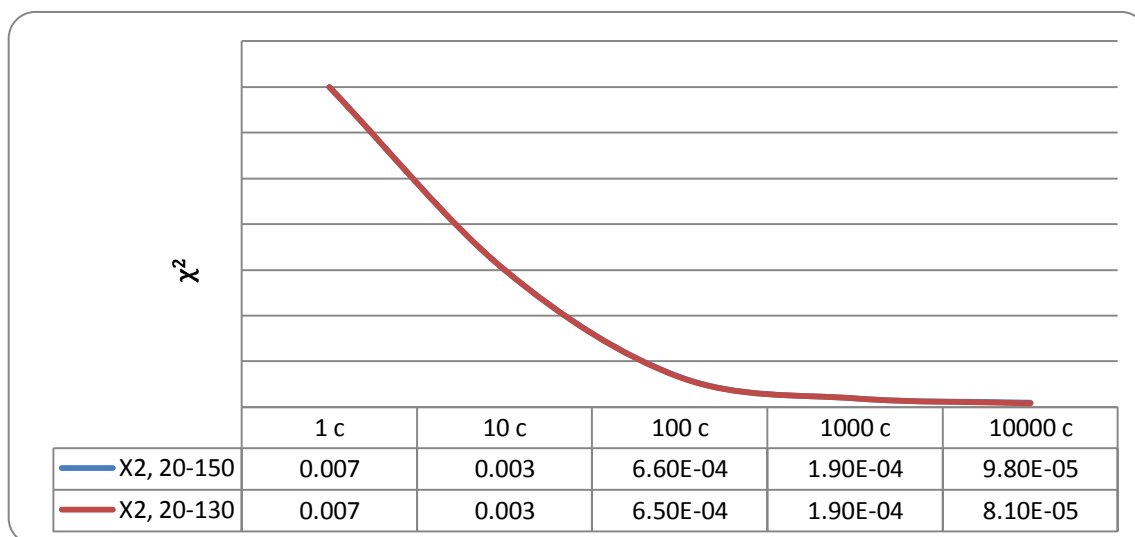


Рис. 28. Зависимость  $\chi^2$  от времени накопления корреляционной функции

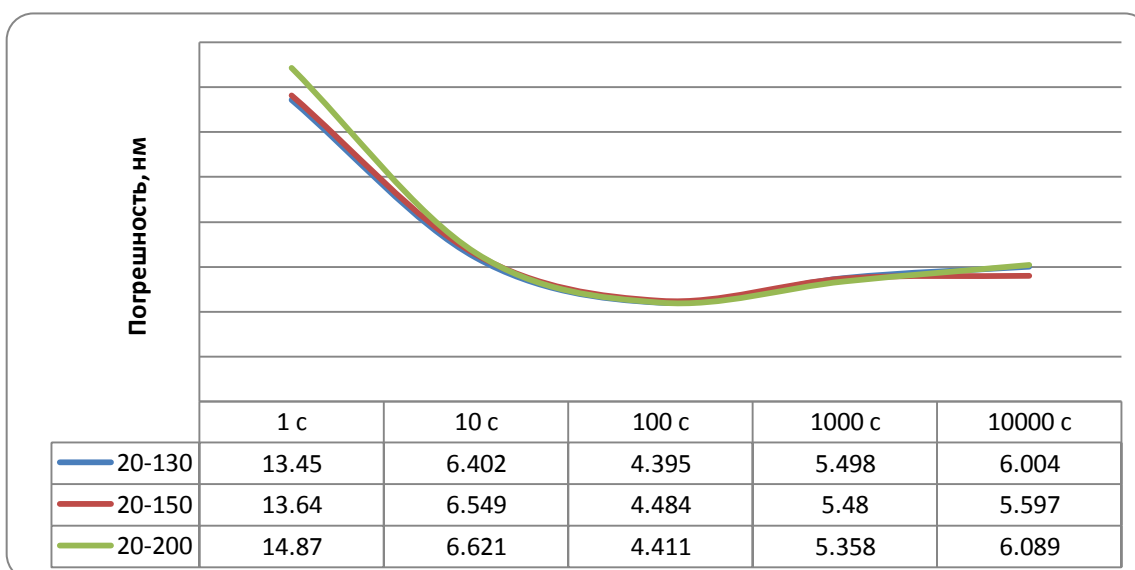


Рис. 29. Зависимость погрешности измерения от времени накопления корреляционной функции

С увеличением времени накопления растет точность корреляционной функции. Однако одновременно с этим увеличивается вероятность попадания пыли в исследуемый образец.

Сравним измерения суммарной длительностью 1000 с. При этом, в первом случае накапливалась одна корреляционная функция с временем 1000 с, а во втором 10 корреляционных функций по 100 с.

№ раствора	1 X 1000		10 X 100	
	рад ± погрешность (нм)	$\chi^2$	рад ± погрешность (нм)	$\chi^2$
<b>1</b>	35 ± 5	2 x10 <sup>-4</sup>	35 ± 4	3 x10 <sup>-4</sup>
<b>11</b>	84 ± 3	3 x10 <sup>-4</sup>	84 ± 10	2 x10 <sup>-4</sup>
	84 ± 6	3 x10 <sup>-4</sup>	84 ± 13	2 x10 <sup>-4</sup>
<b>3</b>	116 ± 10	3 x10 <sup>-4</sup>	116 ± 11	2 x10 <sup>-4</sup>
	116 ± 9	3 x10 <sup>-4</sup>	116 ± 7	3 x10 <sup>-4</sup>

Таблица 30. Точность измерения в зависимости от времени накопления одной корреляционной функции и их количества

Теперь измерения суммарной длительностью 100 с для раствора №8. В первой колонке время на накопление одной функции, во второй – количество функций.

время накопления	рад, нм	STD, нм	$\chi^2$	рад, нм	STD, нм	$\chi^2$
<b>100</b> <b>1</b>	31	3	2,00E-04	29	2	2,30E-04
<b>50</b> <b>2</b>	36	10	2,40E-04	29	1	2,20E-04
<b>25</b> <b>4</b>	31	8	2,00E-04	29	1	2,80E-04
<b>20</b> <b>5</b>	31	5	2,00E-04	29	1	2,40E-04
<b>10</b> <b>10</b>	27	8	2,80E-04	29	1	2,40E-04
<b>5</b> <b>20</b>	31	5	3,90E-04	29	4	2,00E-04
<b>4</b> <b>25</b>	31	3	2,60E-04	29	2	2,40E-04
<b>2</b> <b>50</b>	31	5	2,10E-04	29	1	2,20E-04
<b>1</b> <b>100</b>	31	5	1,90E-04	29	1	2,40E-04

Таблица 31. Разброс погрешности в зависимости от времени накопления одной корреляционной функции и количества функций

В левой части таблицы разброс STD, т.е. погрешность измерений, при автоматическом подборе границ, в которых ищется решение из экспериментальной корреляционной функции, в правой части границы, в которых ищется решение,

подбирались. Как видно из таблицы, точность определения размеров частиц, сильно зависит от выбора границ.

Ниже представлена зависимость точности определения размеров частиц, от изменения границ, в которых ищется решение. Время накопления корреляционной функции – 1000 с. Границы поиска решения, предложенные программным обеспечением, от 0,000161 до 2,21 x 10<sup>9</sup> нм.

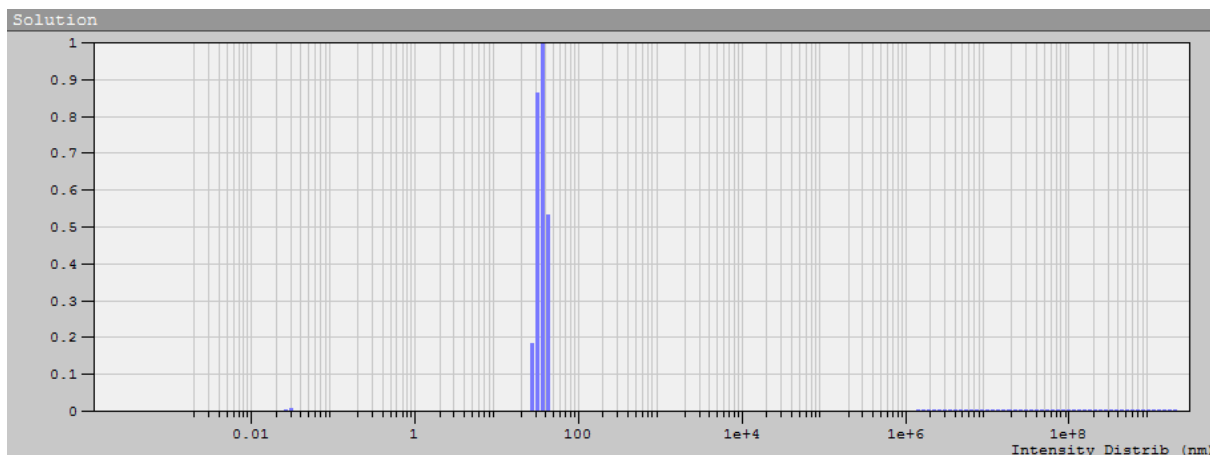


Рис. 32. Распределение по размерам раствора латекса №1

Далее нижняя граница увеличивалась, верхняя уменьшалась, определялась зависимость среднеквадратичного отклонения,  $\chi^2$ , и погрешности радиуса, STD.

	[1.6x10 <sup>-4</sup> ; 2.2e+9]	[1.6x10 <sup>-3</sup> ; 2.2e+7]	[0.16; 2.2e+5]	[0.16; 2000]	[1.6; 200]	[16; 200]
STD	5.5	5.5	5.4	3.2	4.4	6.2
$\chi^2$	1,9 x 10 <sup>-4</sup>	1,9 x 10 <sup>-4</sup>	1,9 x 10 <sup>-4</sup>	1,9 x 10 <sup>-4</sup>	2.1 x 10 <sup>-4</sup>	2.2 x 10 <sup>-4</sup>

Таблица № 33. Зависимость точности измерения от интервала, на котором ищется решение

Минимальная погрешность измерения и  $\chi^2$  наблюдаются в диапазоне поиска решения от 1.6 до 2000 нм для частиц радиусом 35 нм.

Для раствора 1, 3 и 11 латексов с временем измерения  $\tau = 1000$  с.

	<b>1</b>		<b>11</b>		<b>3</b>	
	Рад $\pm$ STD	$\chi^2$	Рад $\pm$ STD	$\chi^2$	Рад $\pm$ STD	$\chi^2$
[1.6e-4; 2.2e+9]	36,4 $\pm$ 6,4	2,6 x 10 <sup>-4</sup>	88,3 $\pm$ 15,8	2,2 x 10 <sup>-4</sup>	120,3 $\pm$ 18,9	2,4 x 10 <sup>-4</sup>
	36,4 $\pm$ 4,7	2,6 x 10 <sup>-4</sup>	88,3 $\pm$ 15,3	2,4 x 10 <sup>-4</sup>	120,3 $\pm$ 15,2	3,0 x 10 <sup>-4</sup>
[0,0016; 4e+7]	35,2 $\pm$ 6,5	2,6 x 10 <sup>-4</sup>	81,3 $\pm$ 15,4	2,2 x 10 <sup>-4</sup>	116,4 $\pm$ 18,7	2,4 x 10 <sup>-4</sup>
	35,2 $\pm$ 4,1	2,6 x 10 <sup>-4</sup>	81,3 $\pm$ 14,8	2,4 x 10 <sup>-4</sup>	116,4 $\pm$ 13,6	2,9 x 10 <sup>-4</sup>
[0,016; 4e+5]	35,7 $\pm$ 5,0	2,7 x 10 <sup>-4</sup>	83,6 $\pm$ 8,2	2,2 x 10 <sup>-4</sup>	107,9 $\pm$ 9,0	2,4 x 10 <sup>-4</sup>
	35,7 $\pm$ 4,2	2,6 x 10 <sup>-4</sup>	83,6 $\pm$ 10,7	2,4 x 10 <sup>-4</sup>	117,5 $\pm$ 5,8	2,9 x 10 <sup>-4</sup>
[0,16; 4000]	33,4 $\pm$ 3,1	2,9 x 10 <sup>-4</sup>	83,2 $\pm$ 15,8	2,2 x 10 <sup>-4</sup>	112,7 $\pm$ 5,9	2,4 x 10 <sup>-4</sup>
	35,1 $\pm$ 4,0	2,6 x 10 <sup>-4</sup>	83,2 $\pm$ 15,3	2,3 x 10 <sup>-4</sup>	112,7 $\pm$ 4,3	2,9 x 10 <sup>-4</sup>
[1.6; 400]	33,8 $\pm$ 3,2	3,0 x 10 <sup>-4</sup>	81,8 $\pm$ 15,8	2,3 x 10 <sup>-4</sup>	110,8 $\pm$ 5,8	2,6 x 10 <sup>-4</sup>
	34,8 $\pm$ 3,7	2,6 x 10 <sup>-4</sup>	84,1 $\pm$ 15,3	2,4 x 10 <sup>-4</sup>	113,9 $\pm$ 5,3	3,0 x 10 <sup>-4</sup>
[16; 400]	33,8 $\pm$ 4,7	3,0 x 10 <sup>-4</sup>	81,9 $\pm$ 15,8	2,3 x 10 <sup>-4</sup>	109,5 $\pm$ 5,7	2,6 x 10 <sup>-4</sup>
	34,9 $\pm$ 3,8	2,7 x 10 <sup>-4</sup>	83,3 $\pm$ 15,3	2,5 x 10 <sup>-4</sup>	113,1 $\pm$ 5,7	3,0 x 10 <sup>-4</sup>

Таблица 34. Зависимость точности измерения от интервала, на котором ищется решение

Я рекомендую определять интервал поиска решений в два этапа:

1) Построить распределение по размерам образца в интервале, предложенным программным обеспечением (auto borders), определить в каком интервале лежит решение

2) Еще раз построить распределение по размерам с вводимыми границами. Границы поиска решения рекомендую выбрать плюс минус два порядка от найденного в «автограницах» решения (например, на рисунке 32, оптимальные границы будут от 0,1 до 1000 нм).

Помимо границ, можно варьировать количество разбиений N. Для того, чтобы посмотреть, каким образом точность определения размеров зависит от N, были взяты корреляционные функции, изображенные на рисунке 27 (р-р №1). Параметр N менялся от 30 до 200, обработка проводилась с авто границами (от 0,000161 до 2,21 x 10<sup>9</sup> нм).



Время	Рад ± STD		$\chi^2$	вид распределения
N = 30				
1	54	35	0,007	
10	54	19	0,003	
100	54	19	0,002	
1000	54	19	0,002	
$10^4$	105	37	0,002	
N=60				
1	38	20	0,007	
10	38	19	0,003	
100	38	17	0,001	
1000	38	16	8,80E-04	
$10^4$	54	19	8,10E-04	
N = 90				
1	35	16	0,007	
10	35	8	0,003	
100	35	6	6,70E-04	
1000	35	6	1,90E-04	
$10^4$	35	7	1,10E-04	
N = 120				
1	26	14	0,007	
10	33	8	0,003	
100	33	7	6,90E-04	
1000	33	8	2,20E-04	
$10^4$	33	7	1,40E-04	

N = 150					
1	26	14	0,007		
10	32	7	0,003		
100	32	4	6,60E-04		
1000	32	6	1,90E-04		
10 <sup>4</sup>	32	6	1,10E-04		
N = 180					
1	27	14	0,007		
10	32	7	0,003		
100	32	5	6,70E-04		
1000	37	6	1,90E-04		
10 <sup>4</sup>	37	6	1,00E-04		
N = 200					
1	27	14	0,007		
10	36	7	0,003		
100	36	4	6,60E-04		
1000	36	5	1,90E-04		
10 <sup>4</sup>	36	6	9,80E-05		

Таблица 35. Зависимость точности измерения от количества разбиений

Из таблицы видно, что с увеличением  $N$ ,  $STD$  и  $\chi^2$  уменьшаются. Оптимально выбрать  $N$  максимальным (200). Изменяя диапазон поиска решений, и выбрав  $N = 200$ , посмотрим, будут ли разделяться частицы в двойных и тройных смесях. Для двойных смесей использовались растворы 1, 3, 11, корреляционная функция накапливалась 1000 с, проводилась серия экспериментов

1	3	11
$35 \pm 4$	$116 \pm 9$	$84 \pm 8$

Таблица 36. Средние размеры для частиц в растворах латекса № 1, 3 и 11

Ниже две двойные смеси, 1 – 11 и 1 – 3. Корреляционная функция накапливалась 1000 с (10 раз по 100). N = 200, варьировался диапазон поиска решений.

*1 – 11, 1000 с*

№ эксперимента	<i>Auto borders</i>	0,1 нм – 10000 нм	0,001 нм–10000 нм
<b>1</b>	36 ± 10	36 ± 4	34 ± 5
	90 ± 22	82 ± 11	82 ± 12
<b>2</b>	56 ± 27	36 ± 10	36 ± 5
		82 ± 14	92 ± 13
<b>3</b>	36 ± 10	36 ± 10	36 ± 5
	90 ± 23	82 ± 11	82 ± 12
<b>4</b>	31 ± 6	36 ± 10	36 ± 3
	67 ± 18	67 ± 11	69 ± 9

Таблица 37. Радиусы наночастиц латексов в растворе 1-11, измеренные спектрометром *Photocor Compact*

Как видно из таблицы для всех четырех экспериментов размеры частиц в пределах ошибок совпадают с монодисперсными.

*1 – 3, 1000 с*

№ эксперимента	<i>Auto borders</i>	0,1 – 10000	0,001 – 10000	1 – 1000
<b>1</b>	31 ± 8	32 ± 4	33 ± 3	34 ± 4
	90 ± 25	96 ± 13	92 ± 10	130 ± 21
<b>2</b>	31 ± 8	32 ± 3	31 ± 2	34 ± 3
	90 ± 24	96 ± 12	92 ± 9	122 ± 16
<b>3</b>	31 ± 8	32 ± 4	33 ± 3	37 ± 3
	105 ± 24	96 ± 13	97 ± 10	137 ± 15
<b>4</b>	31 ± 8	32 ± 3	31 ± 2	34 ± 4
	90 ± 23	87 ± 11	82 ± 8	130 ± 20
<b>5</b>	31 ± 8	32 ± 4	33 ± 3	34 ± 8
	90 ± 23	96 ± 14	92 ± 10	137 ± 39

Таблица 38. Радиусы наночастиц латексов в растворе 1-3, измеренные спектрометром *Photocor Compact*

Как и в случае раствора 1-11 во всех пяти экспериментах определились оба размера, в пределах погрешности согласующиеся с размерами монодисперсных растворов. Причем минимальная погрешность получается в случае, когда границы, в которых ищется решение, отстают на два порядка от искомого решения.

### 2.3 Спектрометр ALV – CGS 6010

Десять монодисперсных растворов латекса и их смеси измерялись корреляционным спектрометром ALV – CGS 6010. Обработка проводилась программным обеспечением CONTIN.

Результаты ALV – CGS 6010

<i>№ раствора</i>	Радиус, нм	Погрешность, нм
<b>1</b>	32 ± 5	
<b>2</b>	50 ± 4	
<b>3</b>	130 ± 50	
<b>4</b>	356 ± 120	
<b>5</b>	70 ± 11 и 214 ± 40	
<b>6</b>	116 ± 11	
<b>7</b>	130 ± 40	
<b>8</b>	27 ± 14	
<b>9</b>	31 ± 8	
<b>10</b>	38 ± 3	

Таблица 39. Радиусы наночастиц латексов, в монодисперсных растворах, измеренные спектрометром ALV-CGS 6010

Данные сверялись с полученными на спектрометре Photocor Compact:

<i>№ раствора</i>	Photocor Compact	ALV – CGS 6010
<b>1</b>	$36 \pm 4$	$32 \pm 5$
<b>2</b>	$57 \pm 7$	$50 \pm 4$
<b>3</b>	$109 \pm 4$	$130 \pm 50$
<b>4</b>	$326 \pm 9$	$356 \pm 120$
<b>5</b>	$66 \pm 8$ и $223 \pm 36$	$70 \pm 11$ и $214 \pm 40$
<b>6</b>	$136 \pm 28$	$116 \pm 11$
<b>7</b>	$142 \pm 46$	$130 \pm 40$
<b>8</b>	$29 \pm 2$	$27 \pm 14$
<b>9</b>	$37 \pm 7$	$31 \pm 8$
<b>10</b>	$42 \pm 8$	$38 \pm 3$

*Таблица 40. Сравнительная таблица радиусов наночастиц латексов, в монодисперсных растворах, измеренных спектрометрами Photocor Compact и ALV-CGS 6010*

Результаты очень хорошо согласуются между собой. Раствор №5 оказался двойным, что показали оба спектрометра. Для монодисперсных растворов измерение длилось не более 30 секунд, из-за чего разброс ошибок несколько больше, чем с Photocor Compact. Для смесей время измерения бралось больше, порядка 300 с.

Двойные смеси

Бинарные смеси измерялись 300 с.

<i>№ смеси</i>	Измеренные размеры			Размеры монодисперсные	
<b>2-3</b>	55 ± 8			2	50 ± 4
	133 ± 21			3	130 ± 50
<b>5-8</b>	15 ± 2			8	27 ± 14
	41 ± 17			5	70 ± 11
	207 ± 94				214 ± 40
<b>7-1</b>	35 ± 7			1	32 ± 5
	186 ± 27			7	130 ± 40
<b>7-2</b>	72 ± 48	81 ± 55	55 ± 9	2	50 ± 4
			133 ± 23	7	130 ± 40
<b>7-8</b>	25 ± 44			8	27 ± 14
	95 ± 48			7	130 ± 40
<b>7-9</b>	35 ± 6			9	31 ± 8
	149 ± 26			7	130 ± 40
<b>8-10</b>	38 ± 3	31 ± 18		8	27 ± 14
				10	38 ± 3

Таблица 41. Радиусы наночастиц латексов, в полидисперсных растворах, измеренные спектрометром ALV-CGS 6010

Как и в случае со спектрометром Photocor Compact, близкие значения размеров не всегда различались. Однако при разнице частиц в два раза спектрометр различал два размера. Смесь 8-10, размер частиц в которой не различается в пределах ошибок, не распалась на два размера, как и предполагалось.

Тройные смеси

<i>№ смеси</i>	Размеры в смеси		Размеры одиночные	
<b>2-3-8</b>	1	113 ± 80	2	50 ± 4
	2	18 ± 2	3	130 ± 50
		49 ± 23	8	27 ± 14
		198 ± 41		
	3	30 ± 10 102 ± 41		
	4	30 ± 10 102 ± 37		
5	33 ± 5 94 ± 18			
<b>4-7-8</b>	1	19 ± 2	8	27 ± 14
		52 ± 18	7	130 ± 40
		277 ± 66	4	356 ± 120
	2	28 ± 9		
		142 ± 110 572 ± 660		
	3	27 ± 7		
		114 ± 61 485 ± 152		
	4	28 ± 9		
127 ± 67 484 ± 174				

Таблица 42. Радиусы наночастиц латексов, в тройных растворах, измеренные спектрометром ALV-

CGS 6010

В случае тройных смесей верным получился только один результат для смеси 4-7-8. Еще два уложились в границы погрешности.

## 2.4 Спектрометр Photocor Complex

Главным преимуществом спектрометра Photocor Complex перед Photocor Compact является поворотная консоль, позволяющая исследовать рассеяние под разными углами. Для определения зависимости точности измерений от угла рассеяния измерялись три вида образцов, растворы № 1, №3 и №11 и их смеси, 1 – 3 и 8 – 11.

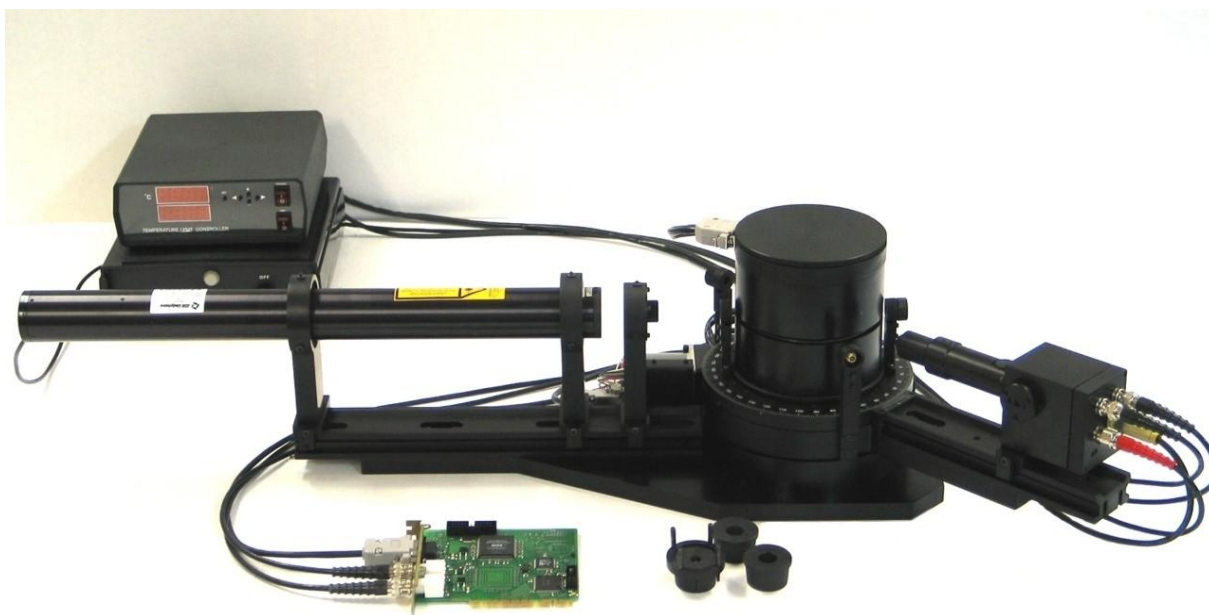


Рис. 43. Спектрометр Photocor Complex

Измерения проводились под тремя разными углами, 35°, 90° и 135°. Использовался гелий-неоновый лазер с длиной волны 632,8 нм. Обработка измерений так же проводилась программным обеспечением DynaLC.

Результаты измерений Photocor Complex

№ раствора	35°	90°	135°	Среднее, нм
<b>3</b>	117,1 ± 21,5	108,7 ± 14,9	117,1 ± 29,4	114,3 ± 26,7
<b>1 конц.</b>	32,75 ± 2,1	32,56 ± 4,0	32,56 ± 5,7	32,6 ± 3,8
<b>1</b>	27,4 ± 2,0	34,85 ± 3,9	34,5 ± 6,5	32,1 ± 4,1
<b>11</b>	65,4 ± 41	86,1 ± 10,8	82,8 ± 8,1	78,1 ± 20,1

Таблица 44. Радиусы наночастиц латексов (нм), в моодисперсных растворах, в зависимости от угла, измеренные спектрометром Photocor Complex

В представленных результатах отброшены значения заведомо не соответствующие истинным:



- ✚ размеры менее 1 А (менее размера молекулы воды)
- ✚ размеры более нескольких тысяч нм (данный прибор не различает частицы более 6 мкм)
- ✚ размеры порядка нескольких нанометров, но имеющие малый вклад в изменение интенсивности (менее 5%)

Сравним данные результаты с полученными на спектрометре Photocor Compact:

№ раствора	Photocor Compact	Photocor Complex
<b>3</b>	36 ± 4	32 ± 4
<b>1</b>	109 ± 4	114 ± 27
<b>11</b>	85 ± 6	78 ± 20

*Таблица 45. Сравнительная таблица радиусов наночастиц латексов, в монодисперсных растворах, измеренных спектрометрами Photocor Compact и Photocor Complex*

С хорошей точностью полученные результаты согласуются.

Далее приведены результаты измерений размеров в двойных растворах 1 – 11 и 1 – 3:

<i>I – II</i>	35°	90°	135°	Из монодисп
<b>1</b>	38 ± 6	35 ± 2	40 ± 3	32 ± 4
<b>2</b>	122 ± 23	99 ± 7	299 ± 16	78 ± 20
<b>1</b>	47 ± 8	40 ± 3	42 ± 3	
<b>2</b>	353 ± 72	172 ± 11	317 ± 20	
<b>1</b>	40 ± 5			
<b>2</b>	134 ± 20			
<b>1</b>	46 ± 7			
<b>2</b>	299 ± 52			
<b>1</b>	50 ± 9			
<b>2</b>	227 ± 44			

*Таблица 46. Радиусы наночастиц латексов, в двойном растворе 1 – 11, в зависимости от угла, измеренные спектрометром Photocor Complex*

<i>I – 3</i>	35°	90°	135°	Из монодисп.
<b>1</b>	40 ± 11	39 ± 2	37 ± 1	32 ± 4
<b>2</b>	134 ± 38	145 ± 8	244 ± 12	114 ± 27
<b>1</b>	19 ± 2	34 ± 3	37 ± 2	
<b>2</b>	83 ± 13	134 ± 12	236 ± 14	

*Таблица 47. Радиусы наночастиц латексов, в двойном растворе 1 – 3, в зависимости от угла, измеренные спектрометром Photocor Complex*

В крайней правой колонке размеры взяты из измеренных монодисперсных растворов. Зеленым обозначены результаты, в пределах погрешности согласующиеся с монодисперсными. При обработке возникли те же сложности, что и на предыдущих двух спектрометрах, не зависимо от угла. Для того, чтобы размеры в смеси различались, корреляционную функцию флуктуации интенсивности приходилось накапливать длительное время. Близкие размеры могут усредняться, завышаться или занижаться. Кроме того, на углах меньше 45° могут появиться блики, т.е. для более точных измерений необходимо использовать антибликовый экран.

В общем случае, независимо от спектрометра и программ обработки, частицы близких размеров (размер которых отличается менее чем в три раза) различаются плохо. Приходится очень точно определять параметры обработки частиц. Однако, даже в этом случае нет гарантии, что размеры определяются верно.

Для того, чтобы наиболее точно определять размеры частиц в смесях, я рекомендую проводить несколько измерений одного и того же вещества, отбрасывая те измерения, корреляционные функции в которых имеют скачок в интенсивности. Измерения проводить не менее 100 с на одну корреляционную функцию, не менее трех функций. Обработку результатов проводить в два этапа, сначала в «автограницах», затем подбирая границы под каждое отдельное измерение. Количество разбиений, *N*, при этом брать максимальным (200). Из обработки следует выкидывать каналы коррелятора, в которых имеется большой разброс экспериментальных данных.

## ***Выводы***

1.С помощью растворов латекса была проведена калибровка лабораторного спектрометра Photocor Compact.

- в монодисперсных растворах латексов размеры частиц, измеренные двумя модификациями корреляционных спектрометров Photocor с программой обработки DynaLS, корреляционным спектрометром ALV-CGS-6010 с программой обработки CONTIN и атомно-силовым микроскопом платформы Solver компании NT-MDT совпали в пределах погрешностей измерений.

- при измерениях смесей из двух и трех сортов частиц, правильные размеры получаются при отношении размеров частиц три и более раз, при этом требования к точности измерений корреляционной функции сильно возрастают.

2.Разработаны рекомендации по процедуре приготовления и измерения образцов спектрометром Photocor Compact.

3.Разработаны рекомендации по процедуре обработки получающихся корреляционных функций программным обеспечением DynaLS.

## ***Список используемой литературы***

- [1] Борен К., Хафмен Д. «Поглощение и рассеяние света малыми частицами»
- [2] Лебедев А.Д., Левчук Ю.Н., Ломакин А.В., Носкин В.А. Лазерная корреляционная спектроскопия в биологии. // Киев, Наукова думка. 1987.
- [3] Носкин В. А. Лазерная корреляционная спектроскопия квазиупругого рассеяния *УФН* **153** 358–360 (1987)
- [4] Методы в молекулярной биофизике. Структура, функция, динамика. Т2 И. Сердюк, Н. Заккаи, Дж. Заккаи
- [5] Alexander A. Goldin ‘Software for Particle Size Distribution Analysis in Photon Correlation Spectroscopy’
- [6] Ягола А. Г. «Некорректные задачи и методы их численного решения»
- [7] Гольдин А. А. Об обработке экспериментальных данных в фотон-корреляционной спектроскопии при гомодинной схеме измерения// УКД 525.36.01 485-489 1991 г.
- [8] Догадкин В. А., Донцов А. А., Шершнева В. А. Химия эластомеров, Москва, «Химия», 1981
- [9] Миронов В. Л. «Основы сканирующей зондовой микроскопии»
- [10] Многокомпонентные фотонные кристаллы А.А. Каплянский, М.Ф. Лимонов, М.В. Рыбин, А.К. Самусев, К.Б. Самусев. Статья ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, г. С.-Петербург, 194021, Россия
- [11] Calculating volume distributions from DLS data
- [12] Haruhisa Kato, Ayako Nakamura, Kayori Takahashi and Shinichi Kinugasa, Accurate Size and Size-Distribution Determination of Polystyrene Latex Nanoparticles in Aqueous Medium Using Dynamic Light Scattering and Asymmetrical Flow Field Flow Fractionation with Multi-Angle Light Scattering, *Nanomaterials* 2012, 2, 15-30
- [13] R. Clift, J. R. Grace and M. E. Weber, Bubbles, Drops and particles. Academic Press, 1978
- [14] Лопатин В. Н., Приезжев А. В., Апонасенко А. Д. Методы светорассеяния в анализе дисперсных биологических сред, М. ФИЗМАТЛИТ, 2004
- [15] <http://www.photocor.ru/>
- [16] <http://nt-mdt.ru/spm-principles>

***В заключение хотелось бы выразить благодарность:***

Заведующему лабораторией и моему научному руководителю, ст. преподавателю Баранову Анатолию Николаевичу за помощь в проведении экспериментов и интерпретации результатов, ценные советы и поддержку.

Научному сотруднику Каминской Татьяне Петровне за предоставленную возможность работать с микроскопом, помощь в подборе литературы, проведении эксперимента и интерпретации результатов.

Кафедре математики физического, в частности, профессору Яголе Анатолию Григорьевичу, к. ф.-м. к. Лукьяненко Дмитрию Витальевичу и Шарову Александру за помощь по решению обратной задачи.

Кафедре полимеров и кристаллов, доценту Лаптинской Татьяне Васильевне за предоставленную возможность работать с установкой, помощь в интерпретации результатов.

ИПНГ РАН, ведущему научному сотруднику Юдину Игорю Крандовичу за предоставленную возможность пользоваться установками фирмы Photocog и помощь в проведении экспериментов.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Радиус наночастиц латексов, измеренные методом АСМ (нм)

№ 1

Макс.	Мин.	Ср. знач.	Ср. откл.	$\Delta$ (max-min)
38	16	28	5	22

21	22	19	26	26	27	22	24	29	24	28	28
25	24	25	22	19	23	22	27	20	23	26	23
22	16	27	27	29	30	28	21	22	19	26	26
27	22	24	29	24	28	28	24	22	27	28	28
26	26	30	30	35	37	33	36	34	30	34	34
37	32	33	38	29	25	30	36	33	36	30	36
33	38	32	23	37	33	31	35	33	25	33	31

№ 3

Макс.	Мин.	Ср. знач.	Ср. откл.	$\Delta$ (max-min)
127	91	111	7	36

112	117	120	123	115	120	114	120	112	115	113	115	116
127	114	114	117	115	115	117	114	114	115	110	112	115
117	116	117	116	117	114	107	114	114	114	115	106	106
109	100	105	106	107	95	105	105	102	108	106	106	107
104	105	107	107	91	103	109	105	107	105	109	105	105
107	105											

№ 4

Макс.	Мин.	Ср. знач.	Ср. откл.	$\Delta$ (max-min)
354	236	330	25	18

334	342	339	327	339	288	338	320	331	335	336	354
236	340	338	333	336	345	336	337	337	338	337	336
333	295	276	327	350	339	348	347	269	347	349	340

## № 8

Макс.		Мин.			Ср. знач.		Ср. откл.			Δ (max-min)	
29		11			21		4			18	
15	25	21	26	26	22	24	29	24	23	23	22
25	24	23	22	19	23	25	19	27	21	24	24
25	26	20	18	25	25	20	19	25	25	21	24
25	23	22	24	19	18	24	21	18	19	12	15
22	21	15	13	13	17	15	25	14	17	15	17
20	15	24	16	17	18	17	21	16	18	15	25
21	24	25	16	25	21	25	21	21	22	25	25
24	24	19	23	22	20	19	21	25	23	25	25
22	23	23	22	25	22	21	19	22	25	24	23
22	25	15	25	24	19	17	13	26	13	14	11
17	11	14	18	12	17	12	15	20	17	17	17
17	16	13	21	21	16	19	14	14	12	11	19
24	24	20	22	27	22	14	19				