

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра общей физики

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Влияние пробоподготовки и условий проведения измерений на точность  
результатов корреляционных исследований

Выполнил студент  
405 группы  
Дмитриев Александр Иванович

---

Научный руководитель:  
к.ф.-м.н. Баранов Анатолий Николаевич

---

Допущен к защите « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2020 г.

Заведующий кафедрой общей физики

д.ф.-м.н., профессор А.М. Салецкий

---

МОСКВА

2020

# Оглавление

ВВЕДЕНИЕ . . . . .	3
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ . . . . .	5
1.1. Светорассеяние . . . . .	5
1.1.1.Динамическое рассеяние света . . . . .	6
1.1.2.Гомо- и гетеродинирование . . . . .	8
1.1.3.Метод динамического рассеяния света . . . . .	9
1.2. Дзета-потенциал . . . . .	10
1.2.1.Явление электрофореза . . . . .	12
1.2.2.Суть метода измерений . . . . .	14
1.2.3.Метод электрофоретического рассеяния света . . . . .	16
1.2.4.Методы обработки результатов измерений . . . . .	18
1.2.5.Расчет дзета-потенциала . . . . .	20
2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ . . . . .	21
3. РЕЗУЛЬТАТЫ . . . . .	25
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ . . . . .	30
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ . . . . .	31

## ВВЕДЕНИЕ

Метод корреляционной спектроскопии (он же метод динамического рассеяния света, ДРС) часто используется для исследования молекулярных растворов в биологии, химии, физике и других науках. Суть метода заключается в измерении корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Из этой функции определяются корреляционные времена, которые обратно пропорциональны коэффициентам диффузии  $D_t$  частиц в растворе. В случае сферических частиц это позволяет определять размеры при известной температуре, вязкости и показателе преломления растворителя. В случае монодисперсного раствора точность определения размеров достаточно высока. В случае смешения в растворе двух и более сортов частиц, даже высокой степени монодисперсности, точность определения размеров частиц в таком растворе сильно уменьшается, а при разнице размеров частиц разного сорта менее трех раз, их часто нельзя различить, метод показывает наличие одного промежуточного размера.

Новая модернизированная реализация корреляционного спектрометра – прибор Photocor Compact-Z был получен в распоряжение лаборатории. По сравнению с предыдущей версией в нем реализовано:

- измерение рассеяния при углах 20, 90 и 160 градусов;
- дополнительная возможность регулировки интенсивности лазерного луча нейтральными светофильтрами;
- в приемнике света использован лавинный светодиод с эффективностью счета фотонов 75%, вместо 5-6% в использованном ранее ФЭУ;
- в системе сбора рассеянного света использован одномодовый волоконный световод, вместо диафрагмы, выделяющей объем

образца, из которого собирается рассеянный свет, что увеличивает когерентность рассеянного света;

- измерение электрофоретической подвижности частиц, из которой можно определить их  $Z$ -потенциал.

Все это позволяет надеяться на уменьшение предельного размера частиц, радиус которых можно измерить, оценить точность определения размеров рассеивателей при разных углах рассеяния, и возможность определения размеров частиц в их смесях.

Целью дипломной работы было освоить новый прибор, исследовать его возможности по измерениям размеров частиц, оценить точность и достоверность проводимых на нем измерений в зависимости от режима измерения и условий подготовки образцов. Исследовать возможности прибора по измерениям  $Z$ -потенциала и точность этих измерений при различных условиях измерения.

## 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Светорассеяние

Рассеяние света системой напрямую связано с ее неоднородностями на молекулярном уровне. При попадании света на электрон, атом, молекулу или другое препятствие, заряды в этом самом препятствии переходят в колебательное движение. При этом ускоренные заряды начинают излучать энергию во всех направлениях – это излучение называется вторичным.

Рэлеевское рассеяние - рассеяние на частицах, размеры которых малы по сравнению с длиной волны [1].

В теории взаимодействия электромагнитной волны и частиц имеются два основных класса задач:

Прямая задача. Известны характеристики частицы и взаимодействующей с ней электромагнитной волны. Требуется найти поле, которое образуется после взаимодействия с частицей.

Обратная задача. По результирующему полю требуется описать частицу, которая стала причиной рассеяния.

### 1.1.1. Динамическое рассеяние света

В 1964 г. Р. Пекора открыл уширение частотного профиля рассеянного света в результате поступательной диффузии молекул. Из его теории следует, что можно вычислить коэффициент поступательной диффузии, зная ширину центрального пика на половине его высоты. В том же 1964 г. Г. Каммингс, Н. Кнабль и Й. Йе использовали метод оптического смешения при исследовании рассеяния света на суспензии полистирольного латекса. Они использовали He-Ne лазер и технику, которую впоследствии назвали «гетеродинной», она же техника динамического рассеяния света.

Само название ДРС включает в себя всю совокупность методов исследования рассеянного света, которые дают информацию о динамике молекул. Так, в случае квазиупругого рассеяния света появляется новый спектр длин волн, у которого центральная частота совпадает с центральной частотой падающей волны, но изменены амплитуда и фаза – они модулированы по частоте. Фотонная корреляционная спектроскопия используется для определения автокорреляционной функции на одиночных фотонах. Оптическая спектроскопия смешения характеризуется большой разрешающей способностью при описании динамики молекул в растворе. Каждое из названий метода подчеркивает его отличительную сторону исходя из способа детектирования или на специфике регистрируемых событий.

Метод ДРС основан на анализе спектра рассеянного излучения лазера на исследуемом образце. После взаимодействия света с частицами можно получить информацию о самих частицах, например, размеры, форма, концентрация, коэффициент диффузии. С помощью метода ДРС можно определять характеристики частиц с размерами от 0,5-1нм до 5-6 микрон. Более того, метод является бесконтактным и не изменяет среду, в которой находятся исследуемые частицы. Для его использования нужно предварительно подготавливать раствор с частицами, очищая его от примесей, так как при попадании лазерного луча на большие частицы, интенсивность рассеянного света будет возрастать очень сильно, перекрывая собой свет, рассеянный на исследуемых частицах. Для

измерений требуется всего несколько минут, при этом точность измерений составляет 98-99% для измерения коэффициентов диффузии молекул любых размеров, с учетом отсутствия примесей в исследуемом растворе.

### 1.1.2. Гомо- и гетеродинамирование

В методе корреляционной спектроскопии исследуется корреляционная функция флуктуация интенсивности рассеянного света, при этом спектр излучаемого системой света не измеряется. В таком случае есть два метода проведения измерений:

1. гомодинный метод - на фотодетектор попадает только свет, который излучается системой.
2. гетеродинный метод - на фотодетектор помимо света, излучаемого системой, попадает также часть опорного излучения.

Во втором случае регистрируется спектр интересующего нас излучения  $E(t)$  и нерассеянного излучения  $E_0(t)$ , которое ослабляется до интенсивности  $E(t)$ , чтобы была четкая интерференционная картина. На практике же гораздо проще реализовать первый метод, тогда рассеянный свет коррелирует сам с собой.

В случае гетеродинной техники измеряется корреляционная функция рассеивающего поля  $G^{(1)}(\tau)$ :

$$G^{(1)}(\tau) = \langle E(t)E(t + \tau) \rangle \quad (1.1)$$

В случае гомодинной схемы измеряется  $G^{(2)}(\tau)$ :

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle \quad (1.2)$$

Когда в системе присутствует большое количество независимых источников рассеяния, нормированные  $G^{(1)}$  и  $G^{(2)}$  связаны соотношением Зиггерта:

$$G^{(2)}(\tau) = [G^{(1)}(\tau)]^2 + 1 \quad (1.3)$$



### 1.1.3. Метод динамического рассеяния света

Для определения коэффициентов диффузии частиц в растворе существует немало методов, один из которых - метод динамического рассеяния света. При этом определяется коэффициент диффузии, который носит название коэффициента взаимной диффузии,  $D_t$  [4].

При помощи метода динамического рассеяния света можно решать обратные задачи, восстанавливая характеристики частицы по рассеянному полю. ДРС - метод исследования структуры газообразных и жидких сред, в основе которого лежит анализ автокорреляционной функции  $G^{(2)}(\tau)$ .

Броуновское движение наночастиц в растворе вызывает флуктуации локальной концентрации. Эти самые флуктуации вызывают локальные неоднородности среды, которые в свою очередь вызывают флуктуации показателя преломления среды. При прохождении света через такие неоднородности часть света рассеивается на них. При этом, флуктуации интенсивности рассеянного света будут напрямую связаны с флуктуациями локальной концентрации в растворе. Автокорреляционная функция  $G^{(2)}(\tau)$  определяет масштабы времени, на которых положение наночастиц так или иначе связано с их положением в предыдущие моменты времени. Для этого необходимо использовать лазерное излучение как наиболее когерентное и монохроматичное.

По определению:

$$G^{(2)}(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)I(t + \tau) dt \quad (1.4)$$

$I$  - интенсивность рассеянного излучения в момент  $t$ . Очевидно, что при  $\tau = 0$ ,  $G(\tau) = \langle I^2 \rangle$  максимальна, а при  $\tau \rightarrow \infty$ ,  $G(\tau)$  будет минимальна.

В случае монодисперсного раствора  $G^{(2)}(\tau)$  имеет вид:

$$G^{(2)}(\tau) = a \exp\left(-\frac{2\tau}{t_c}\right) + b \quad (1.5)$$

где  $a$  и  $b$  - константы, определяемые экспериментально.

Обратное время корреляции связано с коэффициентом диффузии следующим образом:

$$\frac{1}{t_c} = D_t q^2 \quad (1.6)$$

где  $q$  - волновой вектор флуктуаций концентрации

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.7)$$

где  $n$  - показатель преломления среды,  $\lambda$  - длина волны лазерного света,  $\theta$  - угол рассеяния

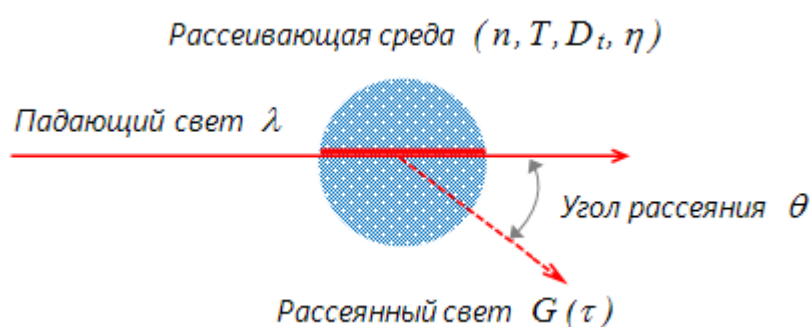


Рис. 1.1: схема процесса рассеяния света

По формуле Стокса-Эйнштейна находится гидродинамический радиус  $R_h$ :

$$D_t = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (1.8)$$

где  $k_B$  - константа Больцмана,  $T$  - абсолютная температура,  $\eta$  - вязкость среды.

## 1.2. Дзета-потенциал

Дзета-потенциал возникает при движении частицы между слоем ионов на поверхности самой частицы и между слоем ионов, которые находятся в среде-растворителе. Определение дзета-потенциала очень важно для многих производственных и исследовательских сфер, таких как пищевая отрасль, фармакологическая промышленность, горнодобывающая отрасль и другие.

Дзета-потенциал показывает стабильность частиц к коагуляции или флокуляции. Для его измерения используют специальные приборы, которые зачастую используются и для измерения размеров частиц. Стабильность частиц имеет большое значение при создании композитных структур, новых лекарств, в сфере экологии.

### 1.2.1. Явление электрофореза

Электрофорез – явление движения коллоидных частиц под действием внешнего электрического поля.

Электрофоретическая подвижность системы коллоидных частиц является их наиболее важной характеристикой, так как она учитывает в себе размеры частицы, заряд частицы, а также она учитывает гидродинамические свойства поверхности и вклад от взаимодействия с ионами электролита. Ранее, в теоретических работах было показано, что подвижность частиц в линейном электрофорезе связана с их электрокинетическим (он же  $\zeta$  -) потенциалом. В случае гидрофильных частиц электрокинетический и электростатический потенциалы полностью совпадают. Электростатический потенциал является очень важной характеристикой любой коллоидной системы, так как он определяет устойчивость коллоидных суспензий.

Впервые явление электрофореза было описано в 1809 году Ф.Ф.Рейсом [6]. Он наблюдал в микроскоп движение частиц песка и глины под действием электрического поля. Спустя почти 100 лет, в 1903 году М.Смолуховский [7] вывел первую формулу электрофореза для тонкого двойного электрического слоя. В этой работе М.Смолуховский показал, что в некотором диапазоне значений напряженности электрического поля, скорость электрофоретического движения будет нарастать линейно с ростом прикладываемого поля. Это послужило началом для создания теоретических основ линейного коллоидного электрофореза. В 1905 и 1906 А.Эйнштейн [8] и М.Смолуховский [9] независимо друг от друга открыли законы, которые описывают броуновское движение коллоидных частиц и связали константу диффузии с электрофоретической подвижностью. В 1926 году Э.Хюккель и П.Дебай создали теорию экранирования в растворах электролитов и ввели новое понятие – длина дебая – расстояние от поверхности заряженной частицы, на котором потенциал уменьшается в  $e$  раз. При этом оказалось, что теория Смолуховского описывает явление электрофореза в концентрированных растворах - то есть, при высоких параметрах экранирования. Уже в 1924 году Э.Хюккель [10]

проводит исследование с малыми числами Дебая. Также оказалось, что для промежуточных значений нет аналитического решения, но с развитием численных методов в 1960-80-е годы эта задача была решена для любых чисел Дебая. Таким образом, практически за 200 лет с момента первого описания явления электрофореза сложилось полное и законченное представление о его природе и свойствах.

В 1955 году Б.Гош и К.Рэй провели измерения дзета-потенциала частиц  $As_2S_3$ . Учитывая, что формула, предложенная Смолуховским для связи электрофоретической подвижности и дзета-потенциала, справедлива лишь для одного из предельных случаев, точность экспериментов по определению дзета-потенциала вплоть до 1960-80-х годов оставалась довольно низкой. В настоящее время определение дзета-потенциала стало довольно простой задачей, так как в современных приборах измерение электрофоретической подвижности и соответствующий пересчет в дзета-потенциал происходят автоматически и не требуют больших расчетов. В настоящее время явление электрофореза активно используется в химии, биологии, физики для разделения частиц по видам и для определения их дзета-потенциалов.

### 1.2.2. Суть метода измерений

Дзета-потенциал – основной показатель стабильности коллоидных систем в жидких средах [11]. Приложение электрического поля к системе коллоидных частиц, которые участвуют в броуновском движении, вызывает их направленное движение, при этом на поверхности границы раздела частицы-жидкость возникает двойной электрический слой см. рис 1.2. На поверхности частицы возникают ионы с определенным зарядом, которые равномерно распределены по ней и создают поверхностный заряд. Такие ионы называются потенциалобразующими.

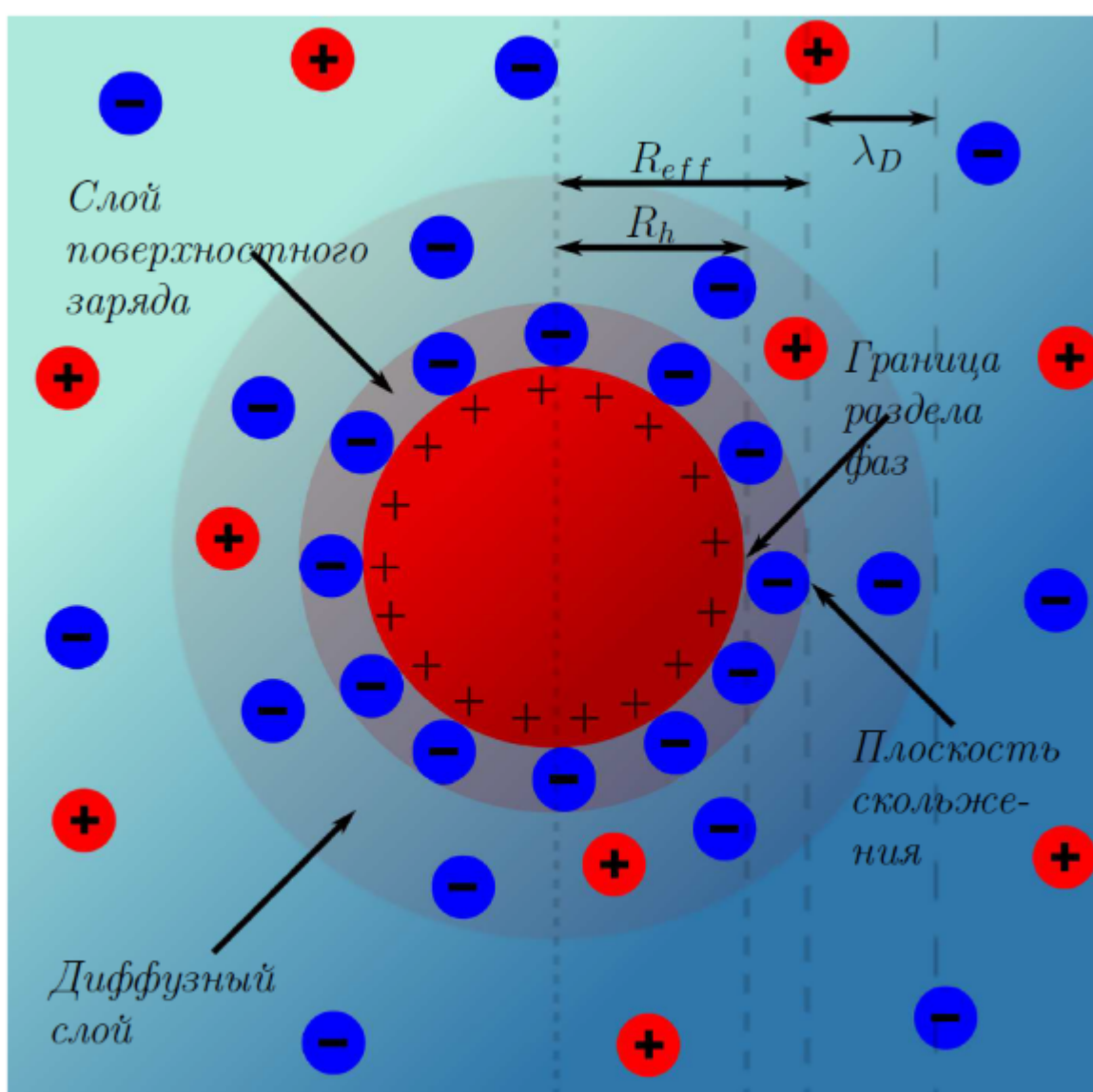


Рис. 1.2: Равномерно заряженная коллоидная частица в растворе электролита

Слой противоионов представляет собой плотный адсорбционный слой, прочно связанный с частицей, и движущийся вместе с ней. Диффузный слой менее прочно связан с частицей и при движении отрывается от нее. Граница между адсорбционным и диффузными слоями называется плоскостью скольжения. Дзета-потенциал возникает на поверхности скольжения за счет взаимодействия частицы и среды. Значение дзета-потенциала, равное  $\pm 30\text{ мВ}$  - характерное значение для определения устойчивости коллоидной системы к коагуляции или флокуляции. Для измерения дзета-потенциала, как было сказано ранее, используется явление электрофореза. В данной работе использовался метод электрофоретического рассеяния света, основанный на измерении доплеровского сдвига частоты или фазы света, рассеянного на частицах, которые движутся во внешнем электрическом поле.

На рис 1.3 показана принципиальная схема электрофореза. На электроды подается известное постоянное напряжение, которое вызывает направленное движение заряженных частиц в растворе. При этом происходит измерение скорости движения частиц в растворе и направление движения этих самых частиц. Зная напряжение между электродами и расстояние между ними по известной теории высчитывается электрофоретическая подвижность, по которой в свою очередь считается дзета-потенциал.

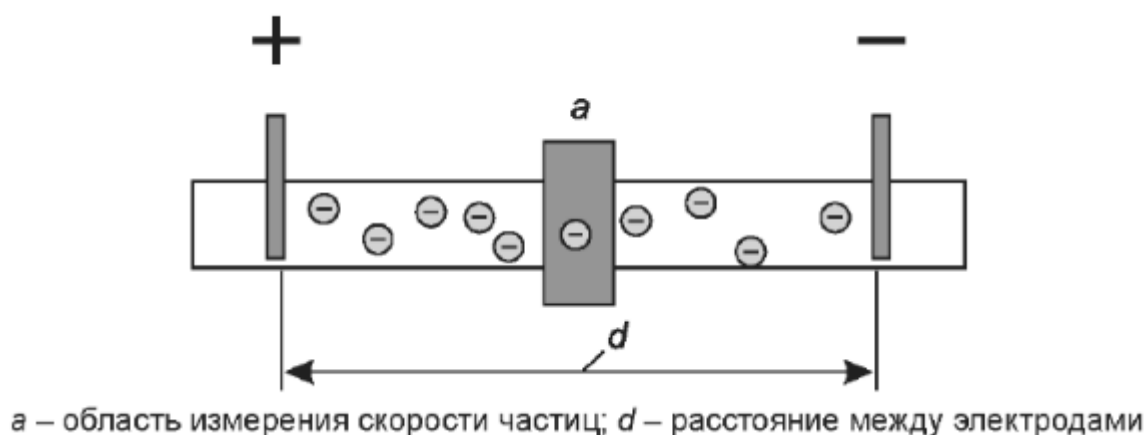


Рис. 1.3: Принципиальная схема электрофореза

### 1.2.3. Метод электрофоретического рассеяния света

Электрофоретическое рассеяние света является косвенным методом измерения электрофоретической подвижности частиц, основанный на измерении доплеровского сдвига частоты или фазы рассеянного ими света. При этом на частицы, находящиеся в электрическом поле, направляется лазерное излучение. Из-за электрофореза частицы движутся в определенном направлении и с определенной скоростью, при этом рассеянный на них свет претерпевает доплеровский сдвиг частоты или фазы. Для предотвращения скапливания частиц у одного из электродов на них подается напряжение в виде прямоугольных импульсов, которые синхронизованы с обработкой сигнала.

Световой пучок от источника делится на два – первый идет напрямую на фотоприемник и является опорным, а второй попадает на кювету с частицами для возбуждения рассеяния. После рассеяния второй пучок попадает на фотоприемник и интерферирует с первым, в результате получают биения. Доплеровский сдвиг  $\Delta f$  связан со скоростью частиц  $\nu$  следующим соотношением:

$$\Delta f = \frac{2\nu n \sin(\frac{\Theta}{2})}{\lambda_0} \quad (1.9)$$

при этом,  $n$  - показатель преломления среды, в которой растворены частицы,  $\Theta$  - угол рассеяния света,  $\lambda_0$  - длина волны лазерного излучения в вакууме.

В качестве фотоприемника используют фотоэлектронные умножители или фотодиоды. Схема такого прибора приведена на рис 1.4

Данный метод позволяет определять значение дзета-потенциала для частиц с размерами от 5нм до 100нм.



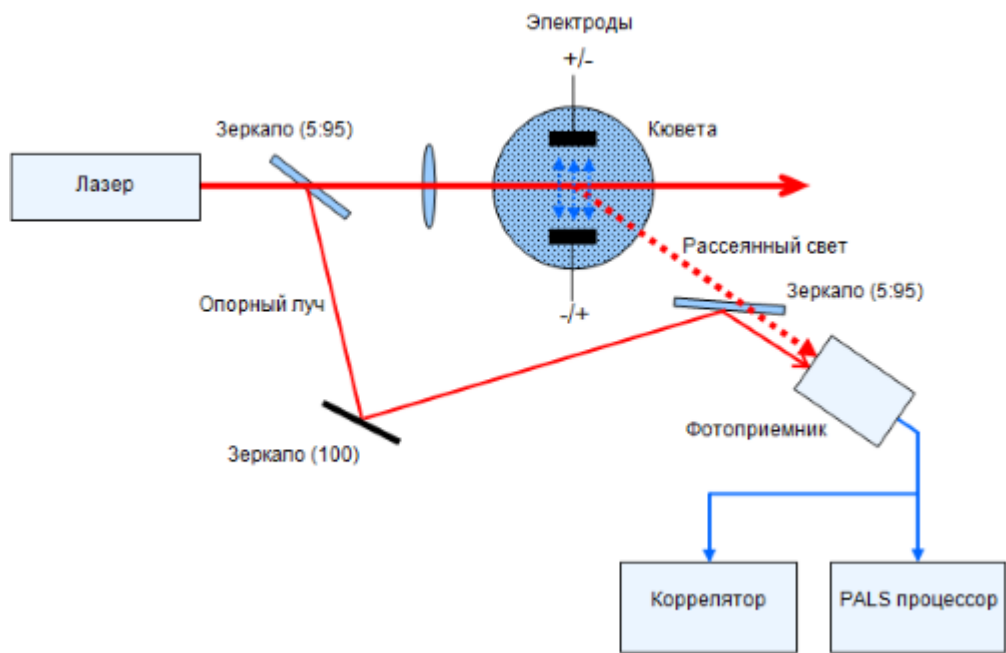


Рис. 1.4: Схема анализатора дзета-потенциала

#### 1.2.4. Методы обработки результатов измерений

Существуют два альтернативных способа определения электрофоретической скорости и подвижности частиц:

1. Частотный анализ получаемого с фотоприемника сигнала;
2. Фазовый анализ получаемого с фотоприемника сигнала.

При исследовании каждым из этих способов, требуется одна и та же оптическая схема прибора. Отличия состоят в алгоритмах работы модулятора и обработки сигнала, а также в различных амплитудных и временных параметрах прилагаемого поля.

При использовании частотного анализа модулятор сдвигает частоту опорного луча на постоянную величину  $\Delta f_0$ , обеспечивая возможность определения скорости и направления движения частиц под действием поля. Само поле меняет свою полярность с частотой в несколько герц. По измеренной зависимости интенсивности рассеянного света от времени  $I(t)$  по специальным алгоритмам высчитывают доплеровский сдвиг частоты  $\Delta\omega$ . Алгоритмы основаны либо на вычислении и анализе корреляционной функции рассеянного света, либо на применении к ней преобразования Фурье.

Электрофоретическую подвижность частиц  $\mu$  определяют по формуле:

$$\mu = \frac{\Delta\omega\lambda_0}{4\pi n E \sin(\Theta/2) \sin[(\Theta/2) + \zeta]} \quad (1.10)$$

$\Delta\omega$  - доплеровский сдвиг,

$\lambda_0$  - длина волны лазерного света в вакууме,

$n$  - показатель преломления среды,

$E$  - напряженность электрического поля,

$\Theta$  - угол между падающим светом на кювету и рассеянным светом,

$\zeta$  - угол между рассеянным светом и электрическим полем.

Частотный анализ дает возможность определять средние значения дзета-потенциала, так и его распределение. Он используется в случае, если

доплеровские сдвиги больше 1Гц. В случае, когда доплеровские сдвиги меньше 1Гц используется фазовый анализ.

Допплеровские сдвиги менее 1Гц регистрируются при измерении малых значений электрофоретических подвижностей. Такие измерения происходят в неполярных растворителях, в растворах с высокой электропроводностью, когда требуется подавать небольшое напряжение во избежание нагрева образца. Метод основан на измерении разности фаз между опорным и рассеянными пучками  $\Delta\varphi$ , возникающей за счет электрофоретического движения частиц. Этот метод позволяет определять частотные сдвиги от 0,002Гц. Разность фаз связана с электрофоретической подвижностью  $\mu$  соотношением:

$$\Delta\varphi(t) = \mu \cdot (\vec{q} \cdot \vec{E}_0) \cdot \frac{\cos(\omega \cdot t)}{\omega} + (\vec{q} \cdot \vec{V}_c) \cdot t \quad (1.11)$$

t - время,

q - волновой вектор рассеянного излучения, рассчитываемый по формуле:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1.12)$$

n - показатель преломления жидкости, в которой растворены исследуемые частицы,

$\Theta$  - угол между падающим светом на кювету и рассеянным светом,

$\lambda_0$  - длина волны лазерного света в вакууме,

$V_c$  - скорость коллективного движения частиц, не связанного с приложением электрического поля.

Формула 1.11 верна только если прикладываемое поле имеет синусоидальную зависимость от времени:

$$E(t) = E_0 \sin(\omega \cdot t) \quad (1.13)$$

Метод фазового анализа позволяет определять только средние значения дзета-потенциала и не позволяет определять его распределение.

### 1.2.5. Расчет дзета-потенциала

Сам дзета- ( $\zeta$  -) потенциал рассчитывается по формуле:

$$\zeta = \frac{3\mu\eta_0}{2f(ka)\varepsilon_a} \quad (1.14)$$

$\mu$  - значение электрофоретической подвижности,

$\varepsilon_a$  - абсолютная диэлектрическая проницаемость среды, определяемая формулой:

$$\varepsilon_a = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon \quad (1.15)$$

$\varepsilon$  - относительная диэлектрическая проницаемость среды,

$\varepsilon_0$  - электрическая постоянная,

$\eta_0$  - вязкость среды,

$f(ka)$  - функция Генри,

$k$  - толщина двойного слоя,

$a$  - радиус сферической частицы.

Чаще всего для  $f(ka)$  используют два приближения:

1. Приближение Смолуховского - при  $ka \gg 1$ , то есть при толщине двойного электрического слоя, малой при сравнении с радиусом частицы,  $f \rightarrow 1,5$ .
2. Приближение Хюккеля - при  $ka \ll 1$ , то есть при толщине двойного электрического слоя, существенно превышающей радиус частицы,  $f \rightarrow 1$ .

## 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Главным объектом исследования стал прибор Photocor Compact-Z, который показан на рисунке 2.5. Он оснащен тремя термостабилизированными полупроводниковыми одномодовыми лазерами с возможностью программного регулирования их мощности, позволяющих измерять рассеянный свет под углом  $20^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $160^\circ$ . Кюветное отделение снабжено термостатом, позволяющем термостатировать образец в диапазоне  $5-110^\circ\text{C}$ , либо снимать зависимости рассеяния от температуры. Заявленный производителем диапазон измеряемых размеров частиц (диаметров) 0,5 нм - 10 мкм. Программное обеспечение позволяет дробить время измерения корреляционной функции на небольшие части, анализировать либо интенсивность счета фотонов за время отдельного измерения либо значение корреляционной функции в выбранном канале коррелятора и удалять из результата, корреляционные функции искаженные попаданием в измеряемый объем пылинок, которые сильно увеличивают интенсивность сигнала. Обратная задача по определению радиусов частиц решалась при помощи пакета программ DynaLS фирмы Alango. Моей задачей было узнать возможности прибора по определению размеров различных наночастиц, проверить возможности прибора разделять наночастицы по размерам в бинарных растворах, оценить влияние угла рассеяния света на точность измерений, оценить влияние времени накопления корреляционной функции на точность измерения размеров наночастиц. Также моей задачей было измерить  $\zeta$ -потенциалы различных частиц и проверить влияние прикладываемого электрического поля на точность измерений.

Для проверки возможностей прибора по разделению сортов частиц в бинарных растворах были использованы сферические частицы  $\text{SiO}_2$  Ludox AS-30, Ludox AS-40, Ludox SM, Ludox TM-50, на поверхность которых были



Рис. 2.5: Photocor Compact-Z

нанесены ионы. Исходные растворы с концентрацией 1:1 разводились в 250-1000 раз, чтобы интенсивность рассеянного света для все четырех сортов частиц была одинаковой – это требуется для проведения точных измерений по разделению частиц при смешивании двух растворов.

Благодаря сферической форме частиц можно воспользоваться приближением Стокса-Эйнштейна для вычисления размеров частиц. Частицы не слипаются друг с другом из-за нанесенных на их поверхность ионов. При смешивании растворов размеры частиц не меняются, следовательно, при смешивании частиц разного размера, но с одинаковой интенсивностью рассеянного света, итоговая интенсивность полученного раствора останется на уровне интенсивностей смешиваемых растворов, а вклады в общую интенсивность от каждого сорта частиц будут пропорциональны объемам смешиваемых растворов.

Для проверки возможностей прибора измерять размеры частиц при рассеянии света под углами  $20^\circ$ ,  $90^\circ$  и  $160^\circ$  были выбраны мицеллярные воды DUCRAY и LA ROCHE-POSAY. Для них были измерены размеры наночастиц и проведены измерения Z-потенциала при различных напряженностях прикладываемых полей.

Для витаминов В1 – тиамин  $C_{12}H_{17}N_4OS^+$ , структурная формула которого приведена на рисунке 2.6, и В6 – пиридоксин  $C_8H_{11}NO_3$ , структурная формула которого приведена на рисунке 2.7. По этим формулам можно оценить максимальный размер их молекул (длина связи  $C - C$  приблизительно равна 0,154нм). Для В1 диаметр молекулы приблизительно 1,2нм, для В6 приблизительно 0,6нм. Были проведены

измерения их размеров при различных углах рассеяния, а также растворы были профильтрованы через 20нм-фильтры.

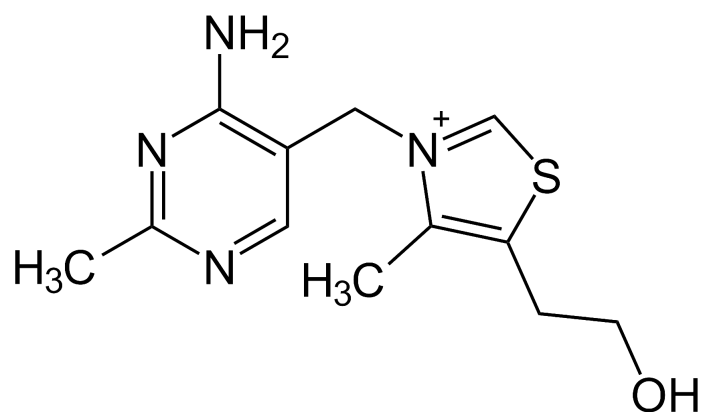


Рис. 2.6: Структурная формула Тиамина

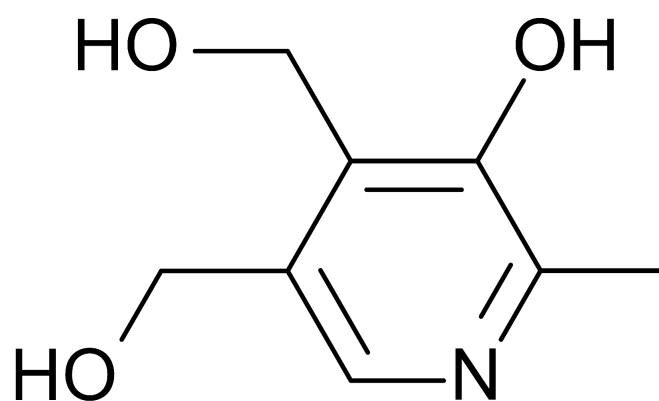


Рис. 2.7: Структурная формула Пиридоксина

Также были использованы мицеллы АОТ ( $C_{20}H_{37}NaO_7S$ ) – поверхностно активные вещества (ПАВ), который образует мицеллы в воде и в предельных углеводородах. В данном случае в качестве растворителя был использован гептан. Для этих частиц были проведены измерения с различными временами накопления и с добавлением различного количества воды в исходный раствор.

Мицеллы — это поверхностно-активные вещества (ПАВ) в коллоидном растворе, состоящие из большого количества амфифильных молекул. По своему строению мицеллы делятся на прямые и обратные. Так, прямые мицеллы образуются в водных растворах, причем гидрофобная часть оказывается внутри мицеллы, а гидрофильная снаружи. Для обратных мицелл образование происходит в неводных растворах, и гидрофобная часть оказывается снаружи, а гидрофильная – внутри мицеллы. Стоит отметить, что они части используются в косметике в качестве чистящих средств, в науке для разрушения клеточных мембран и в других областях.

Необходимые для измерений растворы готовились из исходных растворов или порошков разведением в обеспыленных растворителях (ампулированная вода для инъекций, гептан ХЧ).



### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Монодисперсные растворы наночастиц Ludox, для измерений растворы разводились в 250-1000 раз чистой водой, так чтобы интенсивность рассеяния была примерно одинаковой около 500КГц, при этом приемник работает в линейном режиме. Результаты представлены в таблице 3.1 видно, что все растворы монодисперсные, распределения по размерам узкие, чуть более широкое для ТМ-50. В случае монодисперсного распределения решение обратной задачи определения радиуса частиц из измеренной корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света достаточно точно и однозначно. В случае полидисперсного распределения частиц по размерам обратная задача становится некорректной, решение может быть неединственным и неустойчивым, когда небольшие ошибки в измерении корреляционной функции могут приводить к различным результирующим распределениям. Для решения таких задач используются специальные методы регуляризации, при этом для получения разумной точности необходима более высокая точность измеряемой корреляционной функции. Результаты измерения бинарных смесей наночастиц приведены в таблице 3.2 видно что в решении тоже два размера частиц, меньший размер определяется довольно точно, по сравнению с монодисперсными растворами, он или совпадает в пределах погрешностей либо чуть меньше, а больший размер отличается в большую сторону, до двух раз. Этот результат лучше, чем у предыдущей версии прибора Photocor, когда размеры определялись при их различии три раза [15]. Результаты измерений дзета-потенциала этих частиц приведены в таблице 3.3. Видно, что величины близки к 30 мв или больше, что говорит о стабильности этих  $SiO_2$  дисперсий. Точность измерения дзета-потенциала зависит от проводимости раствора, при большой проводимости, уменьшается эффективное электрическое поле,

под действием которого заряженные частицы получают направленную скорость, из которой определяется электрофоретическая подвижность частиц и дзета-потенциал. У сильно разбавленных растворов Ludox проводимость низкая и практически не влияет на измерения.

Таблица 3.1: Радиусы частиц

Тип частиц	Радиус частиц, нм
AS-30	$9,91 \pm 0,54$
AS-40	$21,6 \pm 1,7$
SM	$12,59 \pm 0,59$
TM-50	$19,1 \pm 5,1$

Бинарные растворы составлялись из полученных ранее монодисперсных растворов путем смешивания в соотношении 1:1. Коагуляции частиц не происходило, поскольку все частицы имеют отрицательный заряд. Результаты обработки измеренных корреляционных функций бинарных растворов приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2: Радиусы частиц

Тип частиц	Радиус частиц, нм
AS-30 и AS-40	$10,05 \pm 0,41$ и $40,4 \pm 1,4$
AS-30 и TM-50	$9,34 \pm 0,45$ и $24,2 \pm 1,1$
AS-40 и SM	$8,07 \pm 0,46$ и $23,5 \pm 1,1$
TM-50 и SM	$13,1 \pm 4,1$ и $39,8 \pm 8,5$

Таблица 3.3: Z-потенциалы частиц

Тип частиц	Z-потенциал, мВ
AS-30	$-36,58 \pm 0,26$
AS-40	$-24,44 \pm 0,21$
SM	$-31,68 \pm 0,14$
TM-50	$-25,74 \pm 0,15$

Для проверки возможности прибора по измерению под разными углами использовались сферические частицы - мицеллы ПАВ в мицеллярной воде. Результаты показаны в таблице 3.4, из них видно, что радиусы частиц измеренные при разных углах совпадают в пределах погрешностей. При 20 градусах увеличивается интенсивность рассеянного

света, это позволяет измерять более мелкие частицы, но с другой стороны при малых углах рассеяния требования к чистоте образцов сильно возрастают. Рассеяние при 160 градусах позволяет измерять растворы с высокой концентрацией частиц, поскольку при этом вклад мешающего многократного рассеяния минимальный, кроме того возможны измерения в сильно поглощающих растворах, если собирать свет, рассеянный вблизи стенки кюветы.

Таблица 3.4: Радиусы мицелл

Тип воды	Радиус частиц, нм		
	20°	90°	160°
DUCRAY	8,4±1,2	7,1±1,2	7,8±2,3
LA ROCHE-POSAY	6,5±1,1	5,9±1,1	9,2±2,2

Результаты по измерению дзета-потенциала мицелл приведены в таблицах 3.5, 3.6. У этих растворов оказалась большая проводимость, что приводит к уменьшению величины и точности определения эффективного электрического поля, поэтому при уменьшении напряжения на электродах, увеличивается значение дзета-потенциала, для мицелл она должна быть большой.

Таблица 3.5: Z-потенциалы DUCRAY

напряженность поля, В/См	Z-потенциал, мВ
5	-66±25
10	-19,1±5,9
15	-7,1±3,3

Таблица 3.6: Z-потенциалы LA ROCHE-POSAY

напряженность поля, В/См	Z-потенциал, мВ
5	-51±13
8	-24,7±5,8
10	-20,1±3,3

Свойство обратных мицелл, образованных молекулами АОТ в гептане, увеличиваться в размере при захватывании ими молекул воды продемонстрировано в таблице 3.7. Радиус мицелл увеличивается по мере

добавления воды в 2 мл 10% раствора АОТ в гептане почти линейно. Подобные мицеллы используются, в качестве нанореакторов для синтеза наночастиц.

Таблица 3.7: Радиусы АОТ в зависимости от количества воды

Количество воды, мкл	Радиус частиц, нм
0	$1,11 \pm 0,26$
100	$3,71 \pm 0,43$
200	$10,7 \pm 2,0$
300	$16,9 \pm 4,1$

Точность определения размера частиц зависит от точности измерения корреляционной функции, которая возрастает при увеличении времени накопления. Это иллюстрируют результаты показанные в таблице 3.8, видно, что точность определения радиуса мицелл увеличивается. Из сравнения с предыдущей таблицей видно, что на результате, кроме времени измерения корреляционной функции, влияет продолжающаяся релаксация размеров мицелл, ширина распределения и сам размер мицелл уменьшаются за то время пока проводились измерения.

Таблица 3.8: Радиусы АОТ в зависимости от времени

Время накопления, с	Радиус частиц, нм
1	$15,1 \pm 5,2$
10	$15,2 \pm 5,1$
100	$16,7 \pm 3,7$
1000	$15,9 \pm 2,9$

Для определения предельных возможностей прибора измерены размеры молекул водорастворимых витаминов В1 и В6, результаты показаны в таблицах 3.9 и 3.10. Видно, что радиусы молекул примерно соответствуют оценкам размеров, сделанных по структурным формулам витаминов. Обычно для мелких частиц интенсивность рассеяния очень маленькая, она пропорциональна квадрату объема частицы, это приводит к медленному накоплению корреляционной функции. Кроме этого наличие в растворе даже небольшого количества пылинок приводит к сильным засветкам фотоприемника в процессе измерения. Поэтому

важно тщательно обеспылить образец перед измерениями. Для этого использовали мембранный фильтр с отверстиями 0.02 мкм. Кроме того использовался режим измерения, позволяющий уменьшать влияние пыли на накопление корреляционной функции. Из сравнения результатов видно, что фильтрование сильнее сказалось на измерениях более мелкого В6, при этом важно, что существенно увеличился вклад искомого размера в решение и значит его достоверность, в таблицах приведен только средний размер с погрешностью.

Таблица 3.9: Радиусы витаминов В1 и В6

Угол рассеяния	Радиус частиц, нм	
	Витамин В1	Витамин В6
20°	0,62±0,31	0,27±0,24
90°	0,48±0,15	0,23±0,24
160°	0,46±0,13	0,19±0,10

Таблица 3.10: Радиусы витаминов В1 и В6 при использовании 20нм-фильтра

Угол рассеяния	Радиус частиц, нм	
	Витамин В1	Витамин В6
20°	0,70±0,20	0,35±0,03
90°	0,42±0,29	0,27±0,25
160°	0,37±0,17	0,26±0,08

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В результате исследований было сделано:

1. Проведены измерения размеров наночастиц в монодисперсных растворах и их смесях;
2. Проведены измерения дзета-потенциалов для твердых и жидких наночастиц;
3. Проведенные исследования показали, что PHOTOCOR Compact Z позволяет определять размеры дисперсий начиная с радиусов 0,3нм, мелкие частицы точнее измерять при рассеянии под 20 и 160 градусов, при измерении смесей наночастиц, точные размеры получаются если они различаются более двух раз, причем размер меньших частиц определяется точнее размера больших частиц. При приготовлении растворов для измерений следует использовать обеспыленные растворители, либо очищать приготовленные растворы от пыли фильтрованием или центрифугированием;
4. Проводимость раствора сильно влияет на точность измерения дзета-потенциала, в растворах с большой проводимостью следует подбирать величину напряжения на электродах, такой чтобы электрическое поле смещающее частицы было максимальным из возможных.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

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. Рейсс Ф. Ф. Заметка о новом действии гальванического электричества, 1808 // В книге ‘Избранные труды по электричеству’. — 1957. — С. 159–168.
7. von Smoluchowski M. Contribution a la theorie de l’endosmose electrique et de quelques phenomenes correlatifs // Bulletin International de l’Academie des Sciences de Cracovie. — 1903. — Vol. 184.
8. Einstein A. Uber die von der molekularkinetischen Theorie der Warme geforderte Bewegung von in ruhenden Flussigkeiten suspendierten Teilchen. // Annalen der Physik. — 1905. — Vol. 322, no. 8. — P. 549–560.
9. von Smoluchowski M. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen // Annalen der Physik. — 1906. — Vol. 326, no. 14. — P. 756–780.
10. Huckel E. // Physikalische Zeitschrift. — 1924. — Vol. 25. — P. 204.

11. ГОСТ Р 8.887-2015
12. Debye P., Huckel E. Zur Theorie der Elektrolyte. // Physikalische Zeitschrift. — 1923. — Vol. 24. — P. 185–206.
13. Wiersema P.H, Loeb A.L, Overbeek J.Th.G. Calculation of the electrophoretic mobility of a spherical colloid particle // Journal of Colloid and Interface Science. — 1966. — Vol. 22, no. 1. — P. 78–99.
14. Reuss F. F. // Memoires de la Societe Imperiale des Naturalistes de Moskou 2. — 1809. — Vol. 2. — P. 327
15. Дипломная работа Чадова Е.А. Точность и достоверность измерений размеров наночастиц методом корреляционной спектроскопии рассеянного света. Москва 2013  
<http://genphys.phys.msu.ru/rus/diploma/diploma2013/Chadova.pdf>
16. <http://www.photocor.ru/>



В заключение хотелось бы выразить благодарность:

Моему научному руководителю старшему преподавателю Баранову Анатолию Николаевичу за неоценимую помощь в проведении экспериментов, интерпретации результатов, за советы и поддержку при написании дипломной работы.