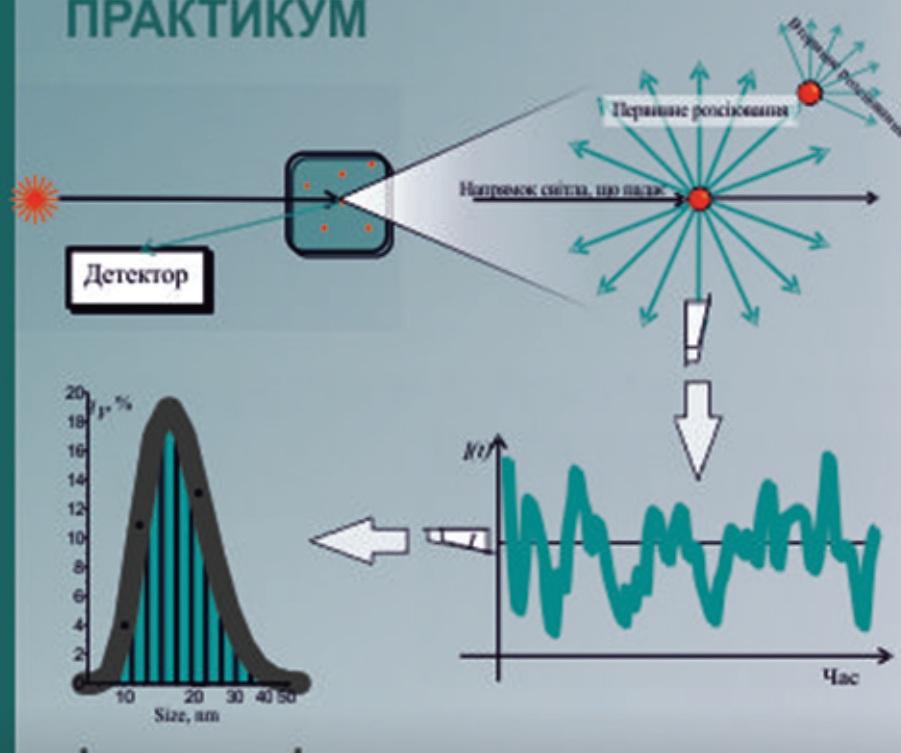




Т. О. Чейпеш

ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

ПРАКТИКУМ



Навчальний посібник

У 3-х частинах

Частина 1
Динамічне розсіювання світла

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

Т. О. Чейпеш

**ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.
ПРАКТИКУМ**

У 3-х частинах

Частина 1. Динамічне розсіювання світла

Електронне видання

Харків – 2025

УДК 544.7+535.36(075.8)

Ч 34

Рецензенти:

І. О. Гуральський – доктор хімічних наук, доцент кафедри фізичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка;

А. І. Маринін – кандидат технічних наук, завідувач Проблемної науково-дослідної лабораторії Національного університету харчових технологій;

Г. П. Горбенко – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри медичної фізики та біомедичних нанотехнологій Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

*Затверджено до розміщення в мережі Інтернет рішенням Науково-методичної ради
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
(протокол № 8 від 28 березня 2025 року)*

Чейпеш Т. О.

Ч 34 Фізичні методи дослідження. Практикум : У 3-х частинах. Частина 1. Динамічне розсіювання світла [Електронне видання] / Т. О. Чейпеш. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2025. – (PDF 104 с., 19 іл.)

ISBN 978-966-285-801-3

У практикумі викладені теоретичні і практичні аспекти визначення розмірів і електрокінетичного потенціалу колоїдних частинок методом динамічного розсіювання світла. Представлено опис лабораторних робіт для визначення розмірів та дослідження динамічних процесів у колоїдних системах різної природи. Для студентів нефізичних спеціальностей, які навчаються за освітньо-кваліфікаційним рівнем «Бакалавр».

УДК 544.7+535.36(075.8)

ISBN 978-966-285-801-3

© Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна, 2025

© Чейпеш Т. О., 2025

ЗМІСТ

Перелік умовних позначень і скорочень	5
Вступ	7
РОЗДІЛ 1. Характеристики колоїдних частинок: розміри і заряд	9
1.1. Концепція еквівалентної сфери.....	9
1.2. Розподіл дисперсних систем за розмірами.....	10
1.3. Характеристики розміру частинок полідисперсних систем	12
1.4. Ширина розподілу за розмірами.....	13
1.5. Види розподілів за розмірами і співвідношення між ними	15
1.6. Застосування різних видів розподілів за розмірами для характеристики системи	17
1.7. Електрокінетичний потенціал і його експериментальне визначення	18
Контрольні питання до розділу 1	22
Література до розділу 1.....	24
РОЗДІЛ 2. Теоретичні основи розсіювання світла.....	25
2.1. Природа світла. Характеристики світлової хвилі.....	25
2.2. Взаємодія світлових хвиль	28
2.3. Взаємодія світла з речовиною	29
2.4. Теорії пружного розсіювання світла.....	31
2.5. Методи визначення розмірів частинок, засновані на пружному розсіюванні світла	36
Контрольні питання до розділу 2.....	38
Література до розділу 2.....	39
РОЗДІЛ 3. Теоретичні основи динамічного розсіювання світла	40
3.1. Загальні принципи обробки сигналу в методі ДРС.....	40
3.2. Аналіз автокореляційної функції розсіювання монодисперсних зразків.....	44
3.3. Аналіз автокореляційної функції розсіювання полідисперсних зразків.....	45
3.4. Вибір алгоритму розрахунку при аналізі	48
3.5. Частотний аналіз	49
Контрольні питання до розділу 3.....	50
Література до розділу 3.....	51
РОЗДІЛ 4. Застосування динамічного розсіювання світла	52
4.1. Основні компоненти обладнання для визначення розмірів частинок методом ДРС	52

4.2. Принципова схема приладу для визначення розмірів частинок методом ДРС	55
4.3. Підготовка проби.....	56
4.4. Вимірювання.....	60
4.5. Контроль якості вимірювання.....	62
4.6. Представлення результатів вимірювання.....	67
4.7. Концентровані розчини: множинне розсіювання.....	67
4.8. Дослідження наночастинок металів	70
4.9. Мікровіскозиметрія ДРС	71
Контрольні питання до розділу 4.....	72
Література до розділу 4.....	73
РОЗДІЛ 5. Визначення електрокінетичного потенціалу частинок: електрофоретичне розсіювання світла	75
5.1. Процедура вимірювання	75
5.2. Математична обробка сигналу: частотний і фазовий аналіз	78
5.3. Вимоги до зразка при визначенні електрокінетичного потенціалу	79
5.4. Аналіз зразків зі зниженою стабільністю або високою електропровідністю: метод дифузійного бар'єра.....	80
5.5. Якість вимірювання електрокінетичного потенціалу	81
Контрольні питання до розділу 5.....	83
Література до розділу 5.....	84
РОЗДІЛ 6. Лабораторні роботи.....	85
Лабораторна робота 1. Визначення розмірів і електрокінетичного потенціалу частинок знежиреного молока.....	85
Лабораторна робота 2. Визначення критичної концентрації міцелоутворення поверхнево-активної речовини	88
Лабораторна робота 3. Дослідження коагуляції ліофобної колоїдної системи аргентум йодиду методом динамічного розсіювання світла	92
Лабораторна робота 4. Синтез наночастинок срібла і їхня характеристика методами розсіювання світла і спектрофотометрії.....	96
Література до розділу 6.....	98
ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК	100
Додаток 1	101

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ

ДРС	динамічне розсіювання світла
ЕП	електрокінетичний потенціал
ЕРС	електрофоретичне розсіювання світла
ПАР	поверхнево-активна речовина
ПЕШ	подвійний електричний шар
%Pd	відносна полідисперсність
μ	йонна сила розчину
A	характеристика системи, що залежить від розмірів частинок
A_{Σ}	усереднена характеристика всієї системи
A_i	усереднена характеристика частинок у i -му класі
\mathbf{B}	вектор магнітної індукції
d	діаметр частинок
\bar{d}	середній діаметр частинок
\mathbf{D}	вектор електричної індукції
D	коефіцієнт дифузії
d_{50}	медіанний діаметр частинок
d_m	модальний діаметр частинок
\mathbf{E}	вектор напруженості електричного поля
E_0	амплітуда електромагнітної хвилі
F	стала Фарадея
f	частота розсіяної хвилі
$f(kr_c)$	функція Генрі
f_0	частота вихідної хвилі
$G_1(\tau)$	автокореляційна функція першого порядку
$g_1(\tau)$	нормалізована автокореляційна функція першого порядку
$G_2(\tau)$	автокореляційна функція другого порядку
$g_2(\tau)$	нормалізована автокореляційна функція другого порядку
$G'_2(\tau)$	гетеродинна автокореляційна функція другого порядку
\mathbf{H}	вектор напруженості магнітного поля
I_i і I_{Σ}	інтенсивність світла, розсіяного частинками i -го класу і системи в цілому, відповідно
$\langle I \rangle$	інтенсивність світлової хвилі, усереднена за часом протягом нескінченного періоду
$I(t)$	миттєва інтенсивність світлової хвилі
I	інтенсивність світлової хвилі, усереднена за часом протягом вимірювання
\mathbf{j}	вектор густини струму
\mathbf{k}	хвильовий вектор
k_B	константа Больцмана
l	довжина оптичного шляху, відстань, яку може подолати фотон між зіткненнями з іншими частинками
n_0	коефіцієнт заломлення середовища
n_1	коефіцієнт заломлення частинки

n_r	відносний коефіцієнт заломлення
$P(\theta)$	форм-фактор
P_d	абсолютна полідисперсність
$P_d I$	коефіцієнт полідисперсності
q	диференціальна функція розподілу за розмірами
Q	інтегральна функція розподілу за розмірами
\mathbf{Q}	вектор розсіювання
R	газова стала
\mathbf{r}	вектор, що визначає положення точки в просторі відносно початку координат
$r_{\text{ч}}$	радіус частинки
$S(f)$:	спектральна густина інтенсивності сигналу
T	абсолютна температура, період хвилі
t	час
u	електрофоретична рухливість
v	фазова швидкість хвилі
\mathbf{v}_p	вектор швидкості руху частинки
x	відстань від об'єму розсіювання до детектора
x_{ij}	відстань між двома розсіювачами в теорії Релея – Ганса – Дебая
α	поляризованість
β	коефіцієнт когерентності
Γ	константа швидкості згасання АКФ
δ_0	фаза хвилі на початку спостереження
ε	діелектрична стала середовища
ε_0	електрична стала
ζ	електрокінетичний потенціал
η	в'язкість розчинника
θ	кут розсіювання
κ	обернена дебаївська довжина
κ_{el}	електрична провідність середовища
λ	довжина хвилі
μ	магнітна проникність середовища
$\boldsymbol{\mu}$	вектор дипольного моменту
μ_0	магнітна стала
ξ	кут між напрямками електричного поля і розсіяного світла
ρ	густина заряду
σ	стандартне відхилення
τ	мутність, час кореляції
τ_r	час релаксації
τ_t	час вимірювання
φ	фаза електромагнітної хвилі
χ	відхилення експериментальних і теоретично розрахованих значень величини
ω	кутова частота хвилі

ВСТУП



Багато дослідників, а також фахівців, що працюють в галузі нанотехнологій, харчової та фармацевтичної промисловості, стикаються із задачею визначення розмірів і оцінки стабільності субмікронних частинок. Тому складно уявити зараз конкурентноспроможного спеціаліста в галузі хімії, який би не володів методами і методиками для успішного розв'язання цієї задачі.

Методи визначення розмірів та/або форми частинок можна умовно поділити на прямі, в основі яких лежить безпосереднє спостереження частинок, та непрямі, в яких фіксують розміро- та/або формозалежні характеристики. До першої групи належать різні форми мікроскопії (оптична, електронна, атомно-силова), друга група представлена переважно методами розсіювання (нейтронів, рентгенівських або світлових променів).

Друга група методів має ряд переваг, які роблять їх незамінним інструментом для дослідження наночастинок: 1) за допомогою них можна отримати усереднені характеристики системи, причому усереднення відбувається за значно більшою кількістю частинок, у порівнянні з мікроскопічними методами; 2) розсіювальні методи зазвичай реалізуються швидше, ніж мікроскопічні; 3) непрямі методи дозволяють спостерігати частинки безпосередньо в розчині, тоді як багато мікроскопічних методів потребують підготовки зразка і вилучення частинок із розчину, що може спотворювати їхні розміри і форми за рахунок агрегації або побічних хімічних процесів.

Метод динамічного розсіювання світла (ДРС) належить саме до непрямих методів, і з часів свого відкриття у 1970-х роках він швидко знайшов застосування як у наукових дослідженнях, так і в промисловості. Така популярність зумовлена в першу чергу його перевагами: неінвазивність, швидкість, відсутність потреби у калібруванні і дорогих витратних матеріалах, простота пробопідготовки та ін. Сьогодні ДРС рекомендоване Міжнародною організацією зі стандартизації (ISO) як стандартний метод визначення розмірів частинок і стало незамінним інструментом як для сучасних біологічних, хімічних, нанотехнологічних досліджень, так і для контролю якості виробничих процесів. Щороку публікується більше 2500 статей, присвячених ДРС, постійно вдосконалюються методи розрахунку і апаратне забезпечення. Так, у 2007 році була застосована нова крос-кореляційна схема вимірювання, що має багато переваг при вивченні систем з множинним розсіюванням світла і розширює межі застосування методу.

В літературі можна зустріти інші назви методу ДРС: *квазіпружне розсіювання світла*, *фотонна кореляційна спектроскопія* та *спектроскопія флуктуацій інтенсивності*, хоча останні два терміни більш обмежені, тому

що вони позначають лише один зі способів реалізації методу ДРС. Різновидом ДРС є також дифузійно-хвильова спектроскопія, розроблена для дослідження концентрованих зразків з інтенсивним розсіюванням. Метод ДРС заснований на аналізі флуктуацій інтенсивності або частотного розподілу світла, розсіяного частинками, що рухаються хаотично. Він не дозволяє встановити форму і концентрацію частинок, але підходить для визначення розмірів і розподілів за розмірами широкого спектра рідких колоїдних систем.

Окремим методом, тісно пов'язаним з ДРС, є доплерівська електрофоретрія, розроблена для оцінки електрокінетичного потенціалу частинок, розподілених в рідкому середовищі, на основі аналізу розсіювання світла частинками, що направлено рухаються в електричному полі.

У перших двох розділах цього практикуму викладені деякі аспекти колоїдної хімії і оптики, необхідні для розуміння основ методу ДРС, а також інтерпретації даних. Якщо читач опанував цю інформацію раніше, він може обмежитися поверхневим ознайомленням з текстом і контрольними питаннями для актуалізації знань. Третій і четвертий розділи присвячені визначенню розмірів методом ДРС, в ньому поєднані як теоретичні основи методу, так і практичні питання, пов'язані з особливостями організації приладу, пробопідготовки, вимірювання і контролю якості даних. У п'ятому розділі обговорюється електрофоретичне розсіювання світла – метод, який дозволяє визначити електрофоретичну рухливість і в деяких випадках розподіл за електрофоретичною рухливістю частинок системи.

Для полегшення пошуку потрібної інформації в тексті кожному розділу передуює короткий вступ з переліком ключових термінів і питань. Вміння давати відповідь на кожне ключове питання означає, що зміст розділу засвоєний на базовому рівні. Застосування деяких теоретичних аспектів проілюстровано за допомогою прикладів. Ключові ідеї виділені напівжирним шрифтом.

В кінці кожного розділу наведені контрольні питання, розділені на три рівні, що відповідають першим чотирьом рівням когнітивної сфери таксономії Блума. Питання першого рівня покликані полегшити запам'ятовування і розуміння тексту шляхом відтворення і структурування інформації. Питання другого рівня тренують практичне застосування знань у конкретних ситуаціях. Опрацювання питань третього рівня сприятиме інтеграції набутих знань до загальної картини світу за допомогою створення міжпредметних логічних зв'язків. Для правильної відповіді на питання цього рівня може виникнути необхідність аналізувати додаткові літературні джерела.

Практикум буде корисним для студентів нефізичних спеціальностей, які працюють у галузі нанохімії, біології, медицини, фармації, харчової хімії і усіх, хто планує проводити аналіз нанорозмірних об'єктів методом ДРС.

Автор виражає подяку рецензентам і колегам, які знайшли час для розгляду практикуму і зробили зауваження та цінні пропозиції.

РОЗДІЛ 1

ХАРАКТЕРИСТИКИ КОЛОЇДНИХ ЧАСТИНОК: РОЗМІРИ І ЗАРЯД



В цьому розділі розглядаються обрані елементи колоїдної хімії, необхідні для правильної інтерпретації результатів аналізу методом ДРС, для визначення розмірів колоїдних частинок, а також їхнього заряду.

Ключові терміни: еквівалентна сфера, гідродинамічний діаметр, розподіл за розмірами (мономодальний, полімодальний, за інтенсивністю розсіяного світла, об'ємом, кількістю частинок, диференціальний і кумулятивний), моно- і полідисперсність, середнє, мода, медіана розподілу за розмірами, стандартне відхилення, коефіцієнт полідисперсності, електрокінетичний потенціал, функція Генрі, рівняння Смолуховського і Дебая–Онзагера.

Ключові питання:

- Якими способами можна характеризувати розмір частинок несферичної форми?
- Який фізичний зміст має розмір, визначений методом ДРС у випадку несферичної частинки?
- Якими способами характеризують розміри частинок полідисперсних систем?
- Чому саме електрокінетичний потенціал частіше застосовується для характеристики заряду частинки?
- Як правильно розрахувати електрокінетичний потенціал із електрофоретичної рухливості?

1.1. Концепція еквівалентної сфери

На відміну від розміру сферичних частинок, який точно визначається їхнім діаметром, розмір частинок неправильної форми не можна вичерпно охарактеризувати одним числом. Тому, в залежності від цілей і методів, для визначення розміру несферичних частинок використовують різні моделі і наближення.

Наприклад, у методах, заснованих на візуальному спостереженні, коли аналіз ведеться у двомірному просторі, часто фіксують найменший або найбільший лінійний розмір частинки у проекції спостереження

(діаметри Фере). Адсорбційні методи дозволяють визначити площу поверхні частинок, тому розраховані на основі таких даних розміри так чи інакше будуть пов'язані з цією величиною. Існують також оптичні, седиментаційні, хроматографічні, акустичні та інші методи визначення розмірів частинок.

Тому при визначенні розмірів частинок зручно використовувати модель *еквівалентної сфери*. Згідно з цією моделлю, розмір несферичної частинки прирівнюється діаметру абстрактної сферичної однорідної жорсткої частинки (еквівалентної сфери), яка характеризується певною фізичною властивістю, рівною властивості досліджуваної несферичної частинки. Це може бути об'єм, площа поверхні, швидкість седиментації, коефіцієнт дифузії тощо. Далі під терміном «розмір частинки» мається на увазі діаметр еквівалентної сфери.

Якщо реальні частинки не є гомогенними і сферичними, діаметри їхніх еквівалентних сфер можуть відрізнятися, а розміри одних і тих же частинок, визначені різними методами, не співпадати.

Метод ДРС дозволяє визначити гідродинамічний діаметр частинки – діаметр сфери з коефіцієнтом дифузії, рівним усередненому коефіцієнту дифузії досліджуваних частинок.

Приклад 1. Розрахувати діаметри еквівалентних сфер за об'ємом і площею поверхні для кубічної частинки з довжиною ребра $a = 10$ нм.

Розв'язок. Розрахуємо об'єм ($V_{\text{ч}}$) та площу поверхні ($S_{\text{ч}}$) кубічної частинки. $V_{\text{ч}} = a^3 = 1000$ нм³; $S_{\text{ч}} = 6 \cdot a^2 = 600$ нм². Знайдемо радіуси еквівалентних сфер, які мають об'єм $V_{\text{ч}}$ і площу поверхні $S_{\text{ч}}$, відповідно. $r_V = (3V_{\text{ч}}/4\pi)^{1/3} = (3 \cdot 1000/4 \cdot 3,14)^{1/3} = 6,2$ нм; $r_S = (S_{\text{ч}}/4\pi)^{1/2} = (600/4 \cdot 3,14)^{1/2} = 6,9$ нм. Таким чином, радіус еквівалентної сфери за площею поверхні на 0,6 нм більший, ніж радіус еквівалентної сфери за об'ємом. Для видовжених частинок ця різниця стає більшою.

1.2. Розподіл дисперсних систем за розмірами

Система є *монодисперсною*, якщо всі її частинки сферичні і мають однаковий розмір. Існують спеціальні методики виготовлення колоїдних систем, які наближені до монодисперсних. Але більшість реальних систем *полідисперсні*, тобто складаються з частинок, які мають різні розміри і форму. Для того, щоб охарактеризувати розмір частинок в таких системах, використовують *розподіл частинок за розмірами*.

Розташуємо всі частинки у порядку збільшення розмірів і розділимо весь діапазон розмірів на проміжки. Проміжки можуть бути рівними, але якщо діапазон розмірів великий, зручно використовувати геометричну прогресію, тобто збільшувати кожний наступний проміжок у n разів. Усі частинки, що потрапляють у певний проміжок, утворюють один клас.

Позначимо деяку характеристику системи, що залежить від розмірів частинок, як A . Такою характеристикою може бути кількість частинок, їхня маса, об'єм, площа поверхні, інтенсивність розсіяного світла тощо. Сумарна характеристика частинок у i -му класі набуває значення A_i . Сума характеристик всіх класів системи $A_\Sigma = \sum A_i$.

Внесок характеристики A_i до величини A_Σ характеризується функцією q_i , яку можна розрахувати за рівнянням (1.1). Залежність q_i від розмірів частинок (середнього розміру частинок у класах) називається *диференціальним розподілом за розмірами*.

$$q_i = \frac{A_i}{A_\Sigma} (\cdot 100\%). \quad (1.1)$$

Визначимо величину Q_i як відношення характеристики A , яку мають усі частинки, що входять у класи 1 – i -й включно, до характеристики, яку має вся система (рівняння 1.2). Значення Q_i відповідає частці сумарної характеристики усіх частинок, які входять до i -го класу, та менших за них. Залежність Q_i від розмірів називається *кумулятивним (інтегральним) розподілом за розмірами*¹.

$$Q_i = \frac{\sum_{k=1}^{k=i} A_k}{A_\Sigma} (\cdot 100\%) = \sum_{k=1}^{k=i} q_k. \quad (1.2)$$

У той час як диференціальний розподіл використовується для оцінки відносної кількості частинок певного розміру, за допомогою інтегрального розподілу можна оцінити медіанний розмір та відсотковий розподіл у певному інтервалі.

Приклад 2. На рис. 1 наведений приклад диференціального та інтегрального об'ємного розподілу частинок за розмірами. Усі частинки системи поділені на 14 класів, кожному класу відповідає один стовпчик. Суцільна лінія поєднує центри стовпчиків. Для осі абсцис обрана логарифмічна шкала. На першому рисунку виділений стовпчик позначає клас частинок з розмірами від 19,5 до 22,6 нм; сумарний об'єм частинок в цьому класі складає 13,1 % від загального об'єму усіх частинок системи. На рисунку б) виділений стовпчик позначає об'ємну частку частинок з розміром менше або рівним 22,6 нм, ця частка складає 82,0 % (сума q_i семи перших стовпчиків).

¹ Альтернативним варіантом інтегрального розподілу може бути залежність від розмірів величини $(1-Q_i)$, що характеризує частку усіх частинок, розмір яких більший або дорівнює розмірам частинок у i -му класі. В англійській літературі розподіли Q або $(1-Q)$ називаються *undersize* або *oversize cumulative (integral) distribution*, відповідно.

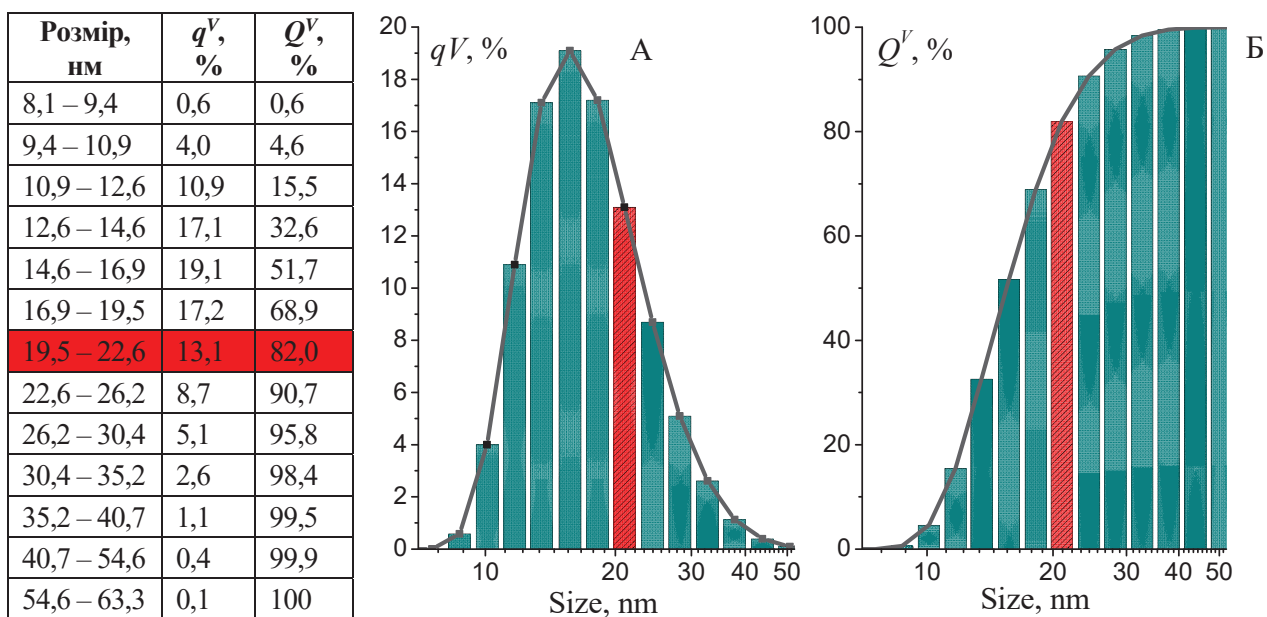


Рис. 1. Диференціальний (А) і інтегральний (Б) розподіл за розмірами за об’ємом наночастинок латексу

1.3. Характеристики розміру частинок полідисперсних систем

Розподіл за розмірами є детальною, але громіздкою характеристикою системи. Для стислої інформації потрібно мати одне число, що якимось чином відтворює розміри частинок в системі. Частіше за все в якості такої характеристики використовують *моду* (d_m) – значення розміру, яке мають найбільша кількість частинок, воно відповідає положенню максимуму диференціального розподілу. Для систем, в яких реєструється більше одного максимуму (з *мультимодальними розподілами*), визначається декілька мод.

Серед інших, менш розповсюджених, характеристик є *медіана* (d_{50}), що визначається як абсциса точки 50 % інтегрального розподілу за розмірами. Медіана розділяє усі частинки системи на дві рівні частини за досліджуваним параметром. Перевагою медіани є її відносно низька чутливість до викидів і статистичних помилок вимірювання, але з іншого боку це є і недоліком, тому що вона не є чутливою до невеликої кількості малих або великих частинок, які можуть становити інтерес для дослідника.

Також для характеристики розмірів використовують *середнє*, що є статистичним початковим моментом 1-го порядку розподілу за розмірами і є найбільш інформативним для симетричних розподілів. Якщо інтервали розмірів класів частинок однакові, середнє є арифметичним і визначається за формулою (1.3).

$$\bar{d}_i = \frac{\sum d_i A_i}{A_\Sigma} = \sum d_i q_i. \tag{1.3}$$

Якщо класи визначаються у геометричній прогресії, використовується середнє геометричне. Для симетричних розподілів мода, медіана і середнє збігаються.

У розподілі із прикладу 2 мода, медіана і середнє складають 15,7, 15,5 і 18,0 нм, відповідно (рис. 2).

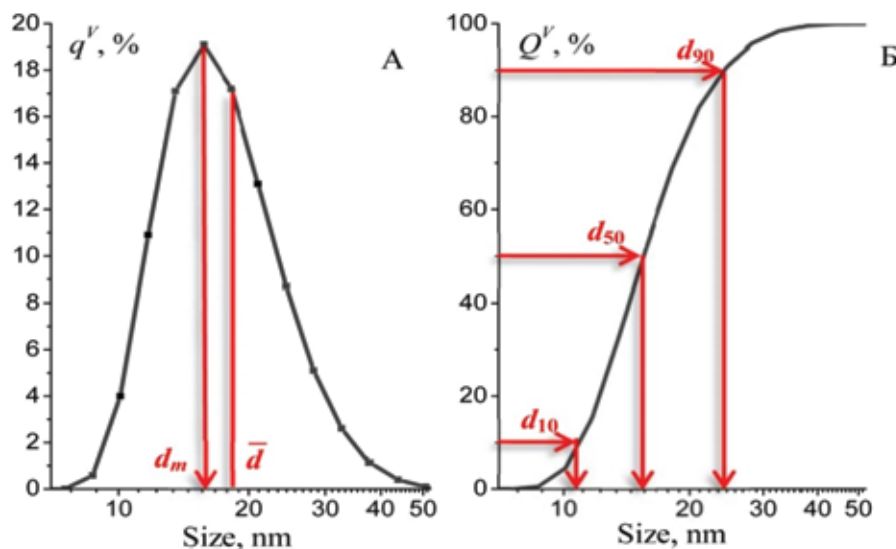


Рис. 2. Визначення моди (d_m), медіани (d_{50}), середнього діаметра (\bar{d}) на диференціальному (А) та інтегральному (Б) розподілі за розмірами. Величини d_{10} і d_{90} відповідають 10- і 90-відсотковим межам розподілу

1.4. Ширина розподілу за розмірами

На ширину розподілу впливають різниця не тільки в розмірах частинок, але і в їхній формі або хімічному складі, а також особливості методу визначення розмірів.

Найбільш розповсюджені два способи вираження ширини розподілу. Перший особливо інформативний для асиметричних розподілів і частіше використовується у дослідженнях якості зразка в лабораторіях і специфікації продукту. Він заснований на визначенні перцентилей d_{10} і d_{90} – розмірів, що відповідають 10 і 90% на інтегральному розподілі (рис. 2), або кватилей d_{25} і d_{75} . У якості характеристики ширини розподілу використовують різницю між цими значеннями

За визначенням Національного інституту стандартів і технологій США, система вважається *монодисперсною*, якщо розмір щонайменше 90% частинок лежить у діапазоні 5% від медіанного розміру: $d_{90} \leq 1,05 \cdot d_{50}$. Відповідно у *полідисперсній* системі більше 10% частинок мають розмір, який відрізняється від медіанного більше ніж на 5%.

Для систем, в яких передбачається нормальний або логнормальний розподіл за розмірами, альтернативний шлях полягає у визначенні *стандартного відхилення* (σ) (позитивного квадратного кореня від централь-

ного моменту 2-го порядку), яке іноді називають полідисперсністю або абсолютною полідисперсністю (Pd):

$$\sigma = \sqrt{\sum q_i (d_i - \bar{d})^2}. \quad (1.4)$$

У методах, заснованих на розсіюванні світла, зручно користуватися коефіцієнтом полідисперсності (PdI) – квадратом відношення стандартного відхилення до середнього діаметра розподілу за розміром за інтенсивністю розсіяного світла (рівняння 1.5)². Детальніше про цей вид розподілу дивіться в наступному розділі.

$$\text{PdI} = \left(\frac{\sigma'}{\bar{d}'} \right)^2 = \frac{1}{I_\Sigma} \frac{\sum I_i (d_i - \bar{d}')^2}{(\bar{d}')^2}, \quad (1.5)$$

де I_i і I_Σ – інтенсивність світла, розсіяного частинками i -го класу і системи, відповідно.

Ще одна характеристика ширини розподілу – відносна полідисперсність (%Pd), яку часто застосовують при аналізі макромолекул, зокрема протеїнів. Її розраховують із коефіцієнта полідисперсності за співвідношенням: $\%Pd = 100 \cdot \sqrt{\text{PdI}}$.

Слід зазначити, що всі три останні величини характеризують ширину окремого піку, тому можуть застосовуватися тільки у мономодальних розподілах. Якщо в системі наявні декілька піків, σ , PdI і %Pd дають усереднену їхню характеристику, яка в загальному випадку не несе фізичного змісту. Однак можливе застосування цих величин як приблизної оцінки придатності методу ДРС для аналізу даної системи.

У монодисперсній системі PdI теоретично повинен наближатися до 0, однак в реальному дослідженні методом ДРС навіть монодисперсних систем цього не спостерігається, і отриманий розподіл є уширеним приблизно на 15–20 %. Причиною цього є те, що його розрахунок із автокореляційної функції з математичної точки зору є некоректно поставленою задачею (детальніше див. підрозділ 3.3), тобто із одних і тих же експериментальних даних можна отримати декілька розподілів, в залежності від того, який рівень шуму закладений в розрахунках. Тому, згідно з рекомендаціями міжнародної організації стандартів (ISO), критерієм **монодисперсності встановлене значення PdI < 0,07**. Система вважається непридатною до аналізу методом ДРС якщо значення PdI > 0,7. Відповідно, для відносної полідисперсності встановлюється приблизний поріг %Pd < 20%, нижче якого система вважається монодисперсною.

² PdI не слід плутати з коефіцієнтом полідисперсності, прийнятим у хімії високомолекулярних сполук, який визначається як відношення молекулярної маси полімеру, усередненою за масою, до молекулярної маси, усередненої за кількістю частинок.

1.5. Види розподілів за розмірами і співвідношення між ними

Кожний метод аналізу розмірів частинок заснований на визначенні певної характеристики системи, залежної від розмірів частинок. Наприклад, у мікроскопії фіксується кількість частинок заданого розміру, у седиментаційному аналізі – маса частинок, у ДРС – інтенсивність світла, розсіяного частинками. Тому при використанні різних методів для однієї системи отримують різні види розподілів за розмірами, які не обов'язково збігаються один з одним. Так, результатом аналізу системи методами мікроскопії є розподіл за кількістю частинок, седиментаційними методами – розподіл за масою (або об'ємом), методом ДРС – розподіл за інтенсивністю розсіяного світла.

Маючи один розподіл за розмірами (залежність деякої характеристики A від розміру частинок) для певної системи, можна розрахувати й інші розподіли, якщо відомий зв'язок між цими характеристиками. У більшості випадків це потребує додаткової інформації, зокрема про форму та природу частинок.

Якщо частинка сферична, її об'єм описується рівнянням $V_c = 4/3\pi r_c^3 = 1/6\pi d_c^3$. Відповідно, функції розподілу таких частинок за розміром за об'ємом в i -му класі (q_i^V) і за кількістю частинок у цьому класі (q_i^N) пов'язані між собою наступним співвідношенням:

$$q_i^V = \frac{q_i^N \cdot d_i^3}{\sum (q_i^N \cdot d_i^3)}. \quad (1.6)$$

Залежність інтенсивності розсіяного світла від радіуса частинок й інших властивостей складніша і може бути описана із залученням теорій розсіяного світла. Так, для релєївських частинок можна використовувати рівняння (2.14) (див. підрозділ 2.4), в інших випадках може застосовуватися теорія Мі. Якщо виконується рівняння Релея, інтенсивність розсіяного світла прямо пропорційна розміру частинок, зведеному у шостий ступінь, тому значення функції розподілу за розмірами за інтенсивністю розсіяного світла в i -му класі (q_i^I) можна розрахувати за рівнянням (1.7):

$$q_i^I = \frac{q_i^N \cdot d_i^6}{\sum (q_i^N \cdot d_i^6)}. \quad (1.7)$$

При застосуванні теорії Мі значення q_i^N помножуються не на d_i^6 , а на спеціальну функцію Мі, яка залежить від розмірів і форми частинок, коефіцієнта заломлення частинок і дисперсійного середовища, оптичного поглинання частинок. Таким чином, оптичні властивості системи вико-

ристовуються при перерахунку розподілу за інтенсивністю до розподілу за розмірами або об'ємом.

Виходячи з рівняння (1.3), можемо написати наступні співвідношення середніх діаметрів різних розподілів для сферичних релієвських частинок:

$$\bar{d}^N = \sum q_i^N \cdot d_i, \tag{1.8}$$

$$\bar{d}^V = \frac{\sum q_i^N \cdot d_i^4}{\sum (q_i^N \cdot d_i^3)}, \tag{1.9}$$

$$\bar{d}^I = \frac{\sum q_i^N \cdot d_i^7}{\sum (q_i^N \cdot d_i^6)}. \tag{1.10}$$

У монодисперсній системі три види розподілів не відрізняються один від одного, тому усі середні діаметри рівні. Але якщо в системі наявні частинки різного розміру, розподіл за інтенсивністю буде більш чутливий до частинок великого розміру, аніж розподіл за кількістю частинок, і буде виконуватися нерівність: $\bar{d}^I > \bar{d}^V > \bar{d}^N$.

Ця закономірність справедлива і для системи із прикладу 2, що проілюстровано на рис. 3. Значення q_i^I у виділеному рядку в таблиці можна інтерпретувати аналогічно до розподілу за об'ємом: сумарна інтенсивність світла, розсіяного частинками розміром від 19,5 до 22,6 нм, складає 16 % від загальної інтенсивності світла, що потрапила на детектор.

Розмір, нм	$q^I, \%$	$q^V, \%$	$q^N, \%$
8,1 – 9,4	0,0	0,6	3,1
9,4 – 10,9	0,3	4,0	13,6
10,9 – 12,6	2,4	10,9	23,8
12,6 – 14,6	6,1	17,1	24,3
14,6 – 16,9	10,3	19,1	17,2
16,9 – 19,5	14,0	17,2	10,0
19,5 – 22,6	16,0	13,1	4,9
22,6 – 26,2	16,0	8,7	2,1
26,2 – 30,4	14,0	5,1	0,8
30,4 – 35,2	10,5	2,6	0,3
35,2 – 40,7	6,5	1,1	0,1
40,7 – 54,6	3,0	0,4	0
54,6 – 63,3	0,8	0,1	0

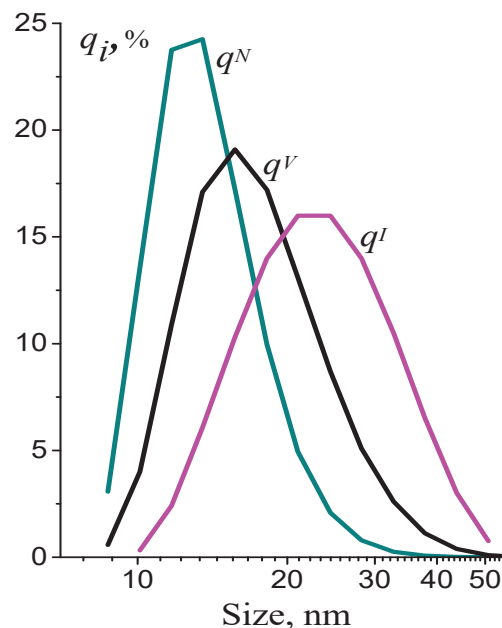


Рис. 3. Розподіли за розмірами за інтенсивністю розсіяного світла, об'ємом і кількістю частинок наночастинок латексу. Червоним відмічені максимуми розподілів, що відповідають значенням мод (d_m)

1.6. Застосування різних видів розподілів за розмірами для характеристики системи

Як було зазначено в попередньому підрозділі, **первинним розподілом, який розраховується із даних ДРС, є розподіл за інтенсивністю розсіяного світла.** Для перерахунку цього виду розподілу в інші частіше застосовується теорія Мі з декількома суттєвими припущеннями:

- 1) частинки сферичні³;
- 2) густина і оптичні властивості частинки залишаються постійними у будь-якій точці;
- 3) відомі коефіцієнти заломлення частинки і середовища;
- 4) розподіл за інтенсивністю розсіяного світла не містить інструментальної невизначеності.

Зрозуміло, що більшість реальних систем не задовольняють цим критеріям. Окрім цього, розширення розподілу за розмірами, зумовлене особливостями методу ДРС, веде до невиконання припущення 4. Таким чином, розподіли за об'ємом і кількістю частинок, розраховані із даних ДРС, дають менш надійні результати, аніж первинний розподіл за інтенсивністю розсіяного світла.

З іншого боку, розподіл за інтенсивністю сильно завищує частку великих частинок, порівняно з маленькими, оскільки перші дають більший внесок у частку розсіяного світла. Тому розподіл за інтенсивністю не дає уявлення про реальний склад системи.

Тому, згідно з міжнародними рекомендаціями із застосування ДРС, **для розрахунку середнього діаметра або моди системи використовують розподіл за розмірами за інтенсивністю розсіяного світла, а для визначення відносної кількості частинок різного розміру – розподіл за об'ємом або кількістю частинок.**

Приклад 3. 25%-й розчин цукрози досліджували за допомогою методу ДРС, в результаті отримали розподіли за розмірами, представлені на рис. 4. Окрім піку в області 0,8 нм, що відповідає молекулам цукрози, на розподілі за розмірами за інтенсивністю з'являється додатковий пік 179 нм. На розподілі за об'ємом цей пік відсутній, і спостерігається лише один пік з максимумом 0,6 нм. Через те, що розподіл за об'ємом краще характеризує відносну кількість частинок, можна зробити висновок, що в системі переважає лише один тип частинок розміром 0,8 нм (молекули цукрози), тоді як кількість частинок з діаметром 179 нм зневажливо мала. Водночас розміри частинок, визначені із розподілу за інтенсивністю, більш достовірні, тому зробити висновок, що молекули сахарози мають діаметр 0,8 нм.

³ Існують рівняння теорії Мі для частинок інших простих форм (кубічних, стрижневих та ін.), але в більшості готових програм для обробки даних ДРС закладене припущення про сферичність частинок.

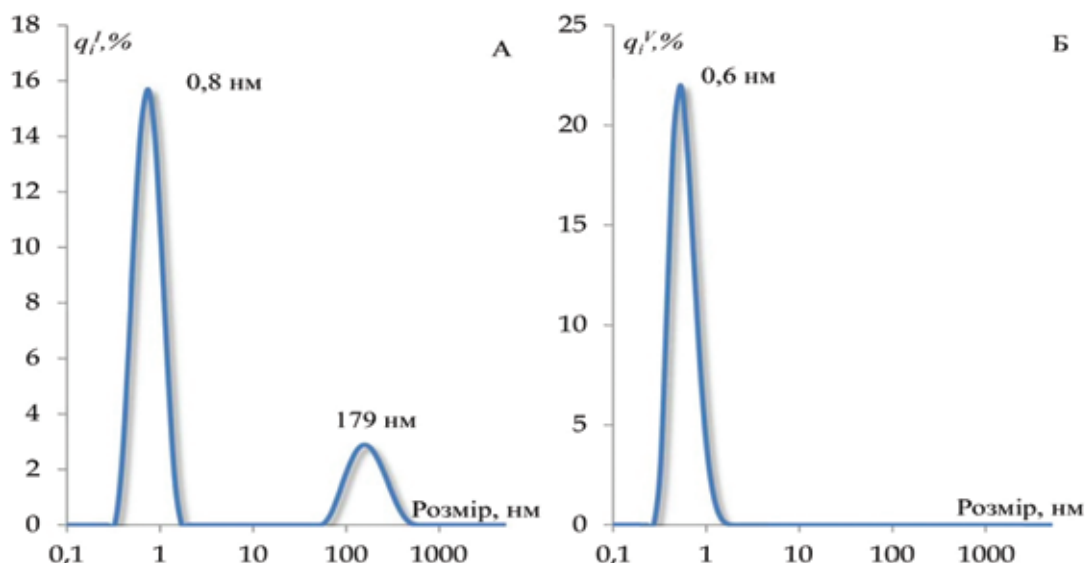


Рис. 4. Розподіли за розмірами за інтенсивністю розсіяного світла (А) і за об'ємом (Б) розчину цукрози

1.7. Електрокінетичний потенціал і його експериментальне визначення

Однією з найважливіших характеристик поверхні є її заряд, який визначає стійкість колоїдних систем, а також реакційну здатність поверхні. Будь-яка заряджена поверхня при контакті з рідким середовищем, що містить іони або диполі, формує подвійний електричний шар (ПЕШ). У найпростішому випадку ПЕШ складається із трьох шарів: шару потенціалвизначаючих іонів поверхні, адсорбційного шару, утвореного переважно малорухливими протийонами, і дифузійного шару, що містить рухливі протийони і койони, розподілені у рідині⁴. Очевидно, що в будь-якій точці в рідині потенціал не буде збігатися з поверхневим і зазвичай за модулем менше за нього.

Товщину ПЕШ характеризує *Дебайвська довжина*, κ^{-1} , яка дорівнює відстані від поверхні, на якій потенціал зменшується в e разів.

$$\kappa = \left\{ \frac{2F^2 \mu}{\varepsilon \varepsilon_0 R T} \right\}^{1/2}, \quad (1.11)$$

де F – стала Фарадея, μ – йонна сила розчину, моль/м³, ε – діелектрична проникність середовища, ε_0 – електрична стала, R – газова стала, T – абсолютна температура, К.

Потенціал поверхні частинки за своєю природою є гальвані-потенціалом, тому виміряти потенціал поверхні частинки неможливо. Для характеристики заряду поверхні використовують потенціал в деякій точці на відстані від поверхні. Часто з цією метою визначають *електрокінетичний поте-*

⁴ Детальніше з теоріями ПЕШ можна ознайомитися в курсі колоїдної хімії.

нціал (або дзета-потенціал, ζ -потенціал) (ЕП) – різницю потенціалів між точками на поверхні ковзання і на нескінченному віддаленні від поверхні.

Концепція *поверхні ковзання* пов'язана з електрокінетичними явищами. Вони виникають при русі зарядженої твердої поверхні розділу відносно рідини. При цьому невеликий шар рідини, що прилягає до поверхні розділу, залишається нерухомим відносно частинки. Межа, що відділяє цей нерухомий шар від решти рідини, називається *поверхнею (межею) ковзання*.

Положення межі ковзання визначається характеристиками поверхні, кількістю йонів у розчині і характеристиками рідини, але для реальних частинок поверхня ковзання може бути розмитою, і немає однозначного способу точно її визначити. Вважається, що при низьких концентраціях іонів у розчині межа ковзання наближається до межі адсорбційного шару ПЕШ; якщо ж концентрація протийонів велика, поверхня ковзання включає ще і частину дифузійного шару. Відповідно, ЕП наближається до потенціалу адсорбційного шару при низьких іонних силах і менше за нього при підвищенні йонної сили.

При стаціонарному русі швидкість зарядженої частинки (колоїдної або йона) v_p прямо пропорційна напруженості накладеного електричного поля E (рівняння 1.12), коефіцієнт пропорційності в цьому рівнянні характеризує електричні властивості самої частинки і називається *електрофоретичною рухливістю u* :

$$v_p = uE . \quad (1.12)$$

Електрофоретична рухливість визначається зарядом поверхні частинки. Вона вважається позитивною, якщо частинка рухається у бік меншого потенціалу (негативно зарядженого електрода).

Переважаюча більшість методів визначення ЕП базуються на вимірюванні швидкості електрофоретичного руху частинки. Слід враховувати, що в деяких випадках спостережена швидкість руху може сильно відрізнятись від істинної через вплив *електроосмосу*. Це явище є наслідком наявності ПЕШ на стінках кювети, поверхня яких частіше заряджена негативно. Під дією електричного поля поблизу стінок кювети відбувається рух катіонів ПЕШ, разом з рідиною, що їх оточує. Цей потік впливає на швидкість руху досліджуваних частинок, яка буде змінюватись на різних відстанях від стінки кювети. Для зниження ефекту електроосмосу використовують різні методи, зокрема підбирають положення точки спостереження в кюветі, де вплив електроосмосу мінімальний, використовують кювети, в яких електроди розташовані на достатній відстані від стінок кювети або застосовують режими вимірювання, в яких електричне поле електродів змінюється з високою частотою, достатньою для нівелювання електроосмотичного руху рідини. Детальніше остання методика описана в підрозділі 5.1.

Окрім електроосмосу при протіканні електричного струму крізь провідник можливе його нагрівання (ефект Джоуля – Томпсона), що призводить до появи температурних градієнтів у розчині. Це явище більш виражене зі збільшенням електропровідності розчинів (більше 5 мСм/см), тривалості дії постійного електричного поля та його напруженості, що може проявлятися при дослідженні частинок з низьким зарядом. Як і у випадку електроосмосу, джоулівське нагрівання пригнічується скороченням тривалості вимірювання, використанням режиму змінного поля високої частоти або зменшенням напруги на електродах.

Останнім дуже важливим питанням є визначення рівняння, яке пов'язує швидкість руху частинки в електричному полі з величиною ЕП.

Коли частинка велика, а товщина ПЕШ мала (йонна сила висока), виконується нерівність $\kappa r_c \gg 1$, де r_c – радіус частинки. В цьому випадку швидкість руху частинок мало залежить від її розміру і зумовлюється тільки її зарядом. І навпаки, рухливість малих частинок, у тому числі і окремих іонів, сильно залежить від їхнього радіуса.

Можна показати, що рухливість сферичних частинок прямо пропорційна їхньому ЕП. Але коефіцієнт пропорційності може змінюватися в залежності від величини κr_c , ця залежність характеризується функцією Генрі, $f(\kappa r_c)$:

$$u = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta} f(\kappa r_c), \tag{1.13}$$

де η – в'язкість розчинника.

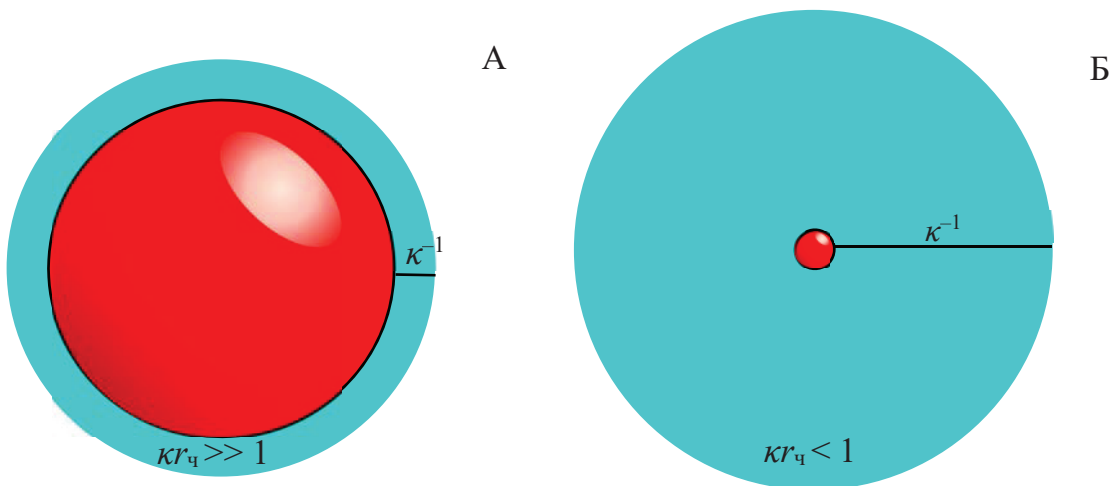


Рис. 5. Схематичне зображення частинок, які відповідають двом крайнім значенням функції Генрі: (А) $\kappa r_c \gg 1$ (наближення Смолуховського); (Б) $\kappa r_c < 1$ (наближення Дебая)

Рівняння Генрі (1.13) виведене для сферичних частинок у припущенні, що поверхнева електропровідність і концентраційна поляризація відсутня, тобто зовнішнє електричне поле не впливає на стан ПЕШ. Це припущення

строго виконується при $\zeta < 50$ мВ⁵. В свою чергу, вважається, що ПЕШ не впливає на в'язкість і діелектричну проникність середовища.

Функцію Генрі можна розрахувати, зокрема, за приблизним аналітичним рівнянням Ошими для сферичних частинок⁶:

$$f(kr_c) = 1 + \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{2,5}{kr_c [1 + 2 \exp(-kr_c)]} \right) \right]^{-3}. \quad (1.14)$$

Проаналізувавши рівняння (1.14), можна побачити, що функція $f(kr_c)$ монотонно змінюється від 1,5 (для великих kr_c , $kr_c > 20$) до 1 для (малих kr_c). У першому випадку рівняння (1.13) перетворюється на рівняння Смолуховського (Гельмгольца – Смолуховського), виведеного для пласкої поверхні:

$$u = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta}. \quad (1.15)$$

Якщо kr_c малі, виконується рівняння Дебая – Онзагера або (Дебая – Онзагера – Хюккеля):

$$u = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta}. \quad (1.16)$$

Слід зазначити, що обидва рівняння для граничних випадків були виведені раніше, ніж рівняння (1.13).

Приклад 4. Як залежить від електрофоретичної рухливості ЕП наночастинок кремнезему з діаметром 500 нм, розподілених у водному розчині в присутності NaCl з концентрацією 0,05 моль/л при 25°C? Поверхневою електропровідністю і концентраційною поляризацією знехтуйте.

Розв'язок. Для відповіді на питання необхідно визначити модель, яку можна застосувати для наданої системи, знайшовши значення kr_c . Якщо в розчині міститься 1-1 електроліт, іонна сила дорівнює концентрації електроліту, для розрахунків вона повинна бути виражена в одиницях СІ (моль/м³).

$$\text{Згідно з рівнянням (1.11), } \kappa = \sqrt{\frac{2 \cdot 96500^2 \cdot 50}{78 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 8,31 \cdot 298}} = 7,38 \cdot 10^8 \text{ м}^{-1},$$

отже, $kr_c = 7,38 \cdot 10^8 \cdot 250 \cdot 10^{-9} = 184,5 \gg 1$. Таким чином, для розрахунку ЕП потрібно використовувати рівняння Смолуховського (1.15).

⁵ Можна доказати експериментально відсутність електропровідності в області від поверхні частинки до поверхні ковзання, засновуючись на залежності електрофоретичної рухливості від концентрації індиферентного електроліту. Якщо залежність монотонно спадає, внесок поверхневої електропровідності незначний. Наявність максимуму свідчить про протилежну ситуацію. В останньому випадку, а також якщо $\zeta > 50$ мВ, розрахунок ЕП складніший, він детально описаний у статті Delgado et al., 2007.

⁶ У літературі існують також вирази функції Генрі для частинок іншої форми.

Для деяких задач не обов'язково знаходити точне значення ЕП і можна обмежитися лише аналізом зміни цієї величини за сталих умов експерименту. До задач такого типу зокрема належить визначення екстремальних точок на залежності ЕП від концентрації йонів, визначення ізоелектричної точки титруванням, технологічні процеси контролю якості тощо. В цих випадках достатньо скористуватися однією загальноприйнятою моделлю (наприклад рівнянням (1.15)). В інших випадках, наприклад для оцінки стабільності колоїдних систем, розрахунку фізико-хімічних величин, порівняння значень ЕП, отриманих різними методами або в різних лабораторіях, потрібно виконати повний аналіз системи, як це описано вище.

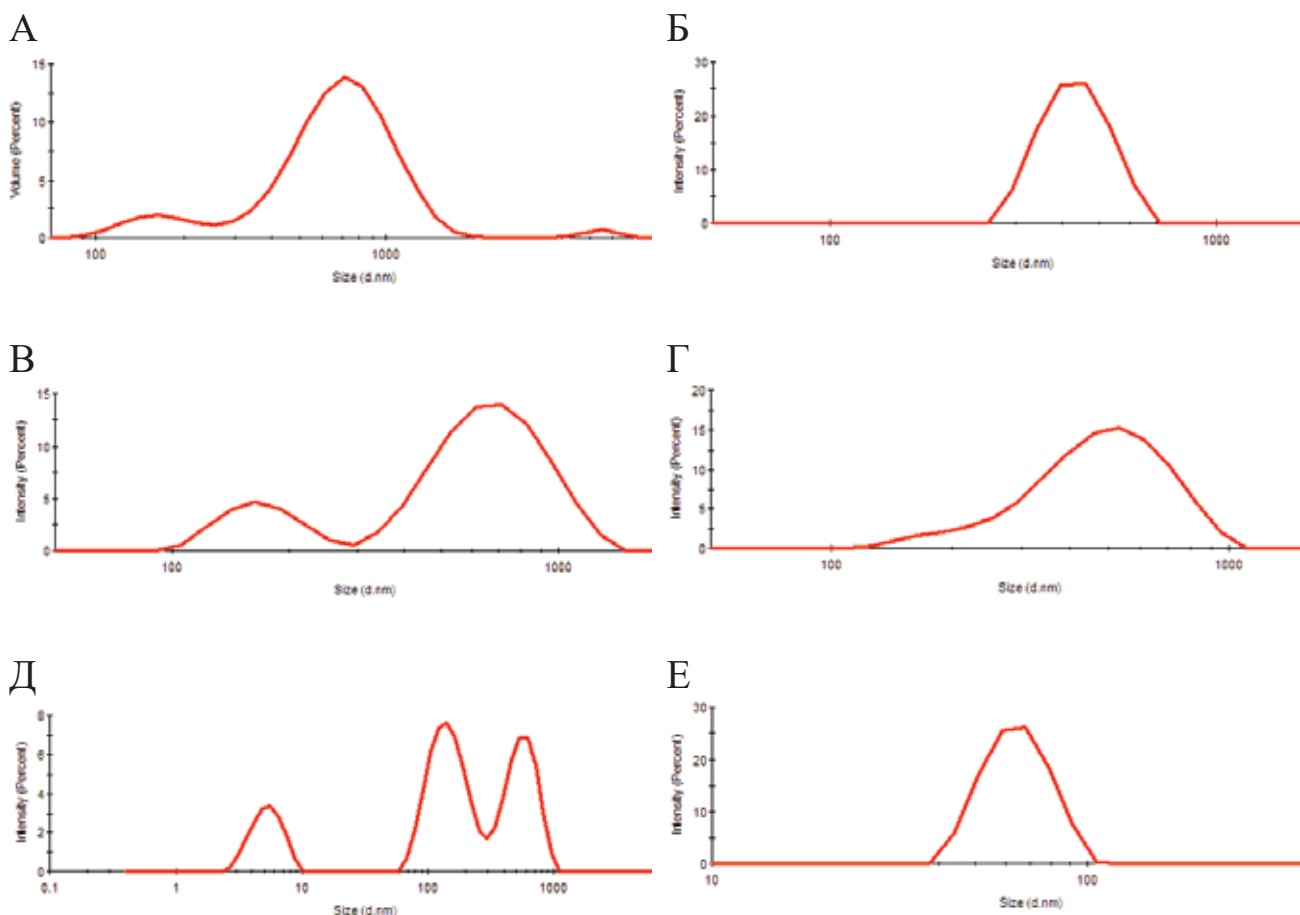
Контрольні питання до розділу 1

Рівень 1.

- 1.1. Опишіть модель еквівалентної сфери і назвіть методи, де вона застосовується.
- 1.2. Наведіть інтервал $\%Pd$, в якому може бути застосований метод ДРС.
- 1.3. За якими критеріями визначають, чи є система монодисперсною?
- 1.4. Дайте визначення поняттям:
 - а) дебаївська довжина;
 - б) полідисперсна система;
 - в) електрофоретична рухливість;
 - г) поверхня ковзання;
 - д) гідродинамічний діаметр;
 - е) диференційний розподіл за розмірами;
 - ж) мода розподілу;
 - к) електрокінетичний потенціал.
- 1.5. Наведіть формули, які пов'язують:
 - а) дебаївську довжину і йонну силу розчину;
 - б) швидкість руху зарядженої частинки і напруженість електричного поля;
 - в) електрофоретичну рухливість і ЕП.
- 1.6. Розподіл за розмірами якого типу використовують для визначення розмірів частинок методом ДРС?
- 1.7. Які припущення застосовуються при перерахунку розподілу за інтенсивністю до розподілів за об'ємом?
- 1.8. Яку роль виконує рівняння Ошими для розрахунку ЕП? Опишіть граничні випадки для нього.

Рівень 2.

- 1.9. У скільки разів відрізняються діаметри еквівалентних сфер за об'ємом і площею поверхні для наступних частинок:
 - а) сфери діаметром 5 нм;
 - б) циліндри з довжиною 20 нм і діаметром основи 2 нм;
 - в) тетраедри з довжиною ребра 5 нм.
- 1.10. Перелічіть всі величини, якими можна характеризувати ширину розподілу. Для кожного наведіть межі застосування для методу ДРС.
- 1.11. Серед наведених розподілів оберіть полімодальні. Вкажіть кількість мод та їхні значення.



1.12. Які характеристики повинна мати система, щоб виконувалося співвідношення $\bar{d}^N = \bar{d}^V = \bar{d}^I$?

1.13. Розрахуйте ЕП частинок наступних систем:

а) міцели додецилсульфату натрію (діаметр міцел 10 нм), у водному розчині в присутності NaCl з концентрацією 0,05 М. Електрофоретична рухливість міцел дорівнює $-4,53 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$;

б) частинки кремнезему діаметром 500 нм у водному розчині в присутності 0,05 М сульфату натрію. Електрофоретична рухливість частинок дорівнює $-5,85 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Рівень 3.

1.14. Чи можуть відрізнятися розміри частинок, визначені методами ДРС та електронної мікроскопії? Чому?

1.15. Існує група методів визначення розмірів частинок, заснованих на адсорбції (поглинанні деякої речовини поверхнею частинок). Який вид розподілу за розмірами можна отримати при застосуванні цих методів? Як буде співвідноситися середній діаметр цього розподілу з середніми діаметрами інших розподілів, описаних в розділі?

1.15. Як можна визначити розміри частинок і модальність із кумулятивного розподілу?

1.16. Як змінюється функція Генрі в залежності від:

а) концентрації індиферентного електроліту;

б) температури;

в) діелектричної провідності розчинника;

г) в'язкості розчинника?

Відповідь обґрунтуйте.

Література до розділу 1

1. Merkus H. G. Particle Size Measurements. Fundamentals, Practice, Quality. New York: Springer Dordrecht, 2009. 534 p.
2. Allen.T. Particle Size Measurement: in 2 vols. 5-th Ed. / Padstow: T.J. Ress (Padstow) Ltd., 1997. Vol.1: Powder sampling and particle size measurement. 512 p.
3. ISO 9276-1:1998. Representation of results of particle analysis – Part 1: Graphical representation. [Access from 06.1998]. Geneva: ISO Central Secretariat, 1998. 9 p.
4. ISO 9276-2:2014. Representation of results of particle analysis – Part 2: Calculation of average particle sizes/diameters. [Access from 05.2014]. Geneva : ISO Central Secretariat, 2014. 27 p.
5. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. / Delgado A. V. et al. *Journal of Colloid and Interface Science: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. Vol 308. P. 94–224.
6. Lyklema. J. Electrokinetics after Smoluchowski. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2003. Vol. 222. P. 5–14.
7. Ohshima H. Theory of Colloid and Interfacial Electric Phenomena. Amsterdam: Academic Press, 2006. 473 p.
8. Handbook of applied surface and colloid chemistry, V.2. / by ed. Holmberg K. New York: John Wiley & Sons Ltd. 2002. 485 P.

РОЗДІЛ 2

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА



В цьому розділі стисло викладені вибрані поняття і теорії оптики, що будуть корисними для розуміння теоретичних основ ДРС: характеристики світлової хвилі і основні явища, що спостерігаються при її взаємодії з речовиною, деякі найбільш розповсюджені теорії розсіювання світла і методи визначення розмірів частинок, засновані на розсіюванні світла.

Ключові терміни: довжина хвилі, інтенсивність хвилі, хвильовий вектор, поляризованість, монохроматичність, принцип суперпозиції, конструктивна і деструктивна інтерференція, розсіювання (первинне, вторинне, пружне, непружне, квазіпружне), об'єм розсіювання, кут розсіювання, індикатриса розсіювання, оптична м'якість, релеївське розсіювання, розсіювання Мі.

Ключові питання:

- За яким законом світлова хвиля розповсюджується в просторі?
- Як може взаємодіяти світло з речовиною?
- Які бувають види розсіювання?
- У чому сутність і основні припущення теорій розсіювання світла?
- Як обрати правильну теорію розсіювання світла в залежності від характеристик системи?
- Як змінюється розподіл інтенсивності розсіяного світла зі збільшенням розмірів частинок?

2.1. Природа світла. Характеристики світлової хвилі

У більшості випадків розсіювання світла можна задовільно описати за допомогою класичної теорії поля, згідно з якою світло є сукупністю електромагнітних хвиль, які можуть бути зафіксовані людським оком, тобто з довжиною хвилі в діапазоні 400 – 800 нм⁷.

⁷ Властивості електромагнітного випромінювання як сукупності фотонів проявляються при збільшенні енергії і мало виражені у видимому діапазоні. Однак в літературі часто можна зустріти терміни «розсіювання фотона», «відбиття фотона» та ін., які позначають елементарний акт розсіювання електромагнітної хвилі при дії на частинку. В цьому посібнику ми також будемо використовувати ці терміни, розглядаючи однак усі теорії розсіювання з позиції класичної теорії електромагнетизму.

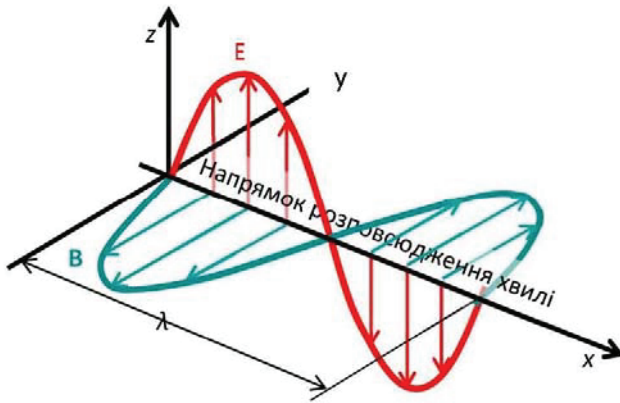


Рис. 6. Схематичне зображення монохроматичної вертикально поляризованої хвилі

Як і будь-яке електромагнітне коливання, світлова хвиля складається з електричного і магнітного полів, вони характеризуються взаємно перпендикулярними векторами напруженості електричного поля, \mathbf{E} і магнітної індукції \mathbf{B} (рис. 6).

Закон розповсюдження світлової хвилі і характер коливань векторів \mathbf{E} і \mathbf{B} можна встановити за допомогою чотирьох рівнянь Максвелла, які в диференціальній формі за умови використання міжнародної

системи одиниць (СІ) мають наступний вигляд:

$$\operatorname{rot} \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\frac{\partial \mathbf{B}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (2.1)$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial \mathbf{D}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{j}(\mathbf{r}, t), \quad (2.2)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \rho(\mathbf{r}, t), \quad (2.3)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (2.4)$$

Рівняння (2.1) називається рівнянням Фарадея – Максвелла, з нього видно, що змінне магнітне поле з магнітною індукцією \mathbf{B} породжує вихрове електричне поле напруженістю \mathbf{E} . Рівняння (2.2) встановлює взаємозв'язок допоміжних характеристик: електричної індукції \mathbf{D} , напруженості магнітного поля \mathbf{H} і струму електропровідності з густиною струму \mathbf{j} . Воно є вираженням закону Ампера – Максвелла: вихрове магнітне поле може бути створене електричним струмом і змінним електричним полем. Рівняння (2.3) виражає закон Гауса, який формулюється так: сила електричного поля, що утворюється в даній точці, пропорційна густині заряду ρ в цій точці. І нарешті рівняння (2.4) ілюструє відсутність джерел або стоків у магнітного поля. Усі характеристики електромагнітного поля є функціями часу t , а також вектора, що визначає положення деякої точки в просторі \mathbf{r} .

Теорія Максвелла пояснює існування електричного і магнітного полів навіть за відсутності електричних зарядів і струмів, а також те що зміна їхнього стану завжди має хвильовий характер і описується хвильовим рівнянням. Електромагнітні коливання розповсюджуються в просторі зі швидкістю світла. Рівняння Максвелла надзвичайно важливі в оптиці, тому що вони пов'язують електромагнітні і оптичні явища, а також дають можливість спрогнозувати більшість оптичних явищ, зокрема розсіювання світла, про яке піде мова далі.

Для розв'язку рівнянь (2.1) – (2.4) необхідно введення додаткових рівнянь (*матеріальних рівнянь*), які визначають зв'язок між характеристиками електричного поля, магнітного поля і густиною струму:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}, \quad (2.5)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H}, \quad (2.6)$$

$$\mathbf{j} = \kappa_{el} \mathbf{E}, \quad (2.7)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (2.8)$$

де μ_0 – магнітна стала, μ – магнітна проникність середовища, κ_{el} – електрична провідність середовища.

Останнє рівняння (2.8) є законом збереження заряду, який стверджує, що в ізолюваній системі заряд залишається незмінним.

Якщо хвиля розповсюджується в вакуумі або в однорідному середовищі, довжина вектора \mathbf{B} пропорційна довжині вектора \mathbf{E} , а їхні напрямки строго перпендикулярні. Інакше кажучи, вектори напруженості електричного поля і магнітної індукції є взаємно зв'язаними, тому для опису хвилі достатньо наводити рівняння тільки для однієї складової. Коливання довжини вектора \mathbf{E} є гармонічним, тобто таким, яке можна описати рівнянням синусоїди:

$$E = E_0 \sin [\omega t - (\mathbf{k}\mathbf{r} + \delta_0)]. \quad (2.9)$$

E_0 називається *амплітудою*, вона дорівнює максимальному значенню, яке може набувати E . Член $-(\mathbf{k}\mathbf{r} + \delta_0)$ характеризує фазу хвилі φ – частку *періоду* (часу, за який відбувається повний цикл коливання), яку проходить вектор \mathbf{E} у даний момент. δ_0 позначає фазу хвилі при $t = 0$. \mathbf{k} – *хвильовий вектор*, його напрямок співпадає з напрямком розповсюдження хвилі, а одуль визначається довжиною хвилі λ через співвідношення $k = 2\pi/\lambda$. При цьому *довжина хвилі* дорівнює відстані між точками з однаковою фазою, вона пов'язана з *частотою* f і швидкістю розповсюдження хвилі (фазовою швидкістю) v : $v = \lambda \cdot f$. У рівнянні (2.9) фігурує кутова частота, $\omega = 2\pi f$. Довжина хвилі пов'язана з періодом, T , співвідношенням: $\lambda = v \cdot T$.

Якщо площини, у яких відбуваються коливання векторів \mathbf{E} і \mathbf{B} , залишаються постійними або змінюються за певним законом, світло називається *поляризованим*. Якщо площина коливання змінюється хаотично, світло називається *неполяризованим*⁸. Неполіаризованим є, наприклад, сонячне світло або світло від лампи розжарювання.

⁸ По суті, у будь-який момент таке світло все одно є поляризованим, але напрямком його поляризації змінюється швидко і хаотично. Тому точнішим був би термін «випадково поляризоване світло», який не є розповсюдженим в україномовній літературі.

Хвиля називається *монохроматичною*, якщо її довжина і амплітуда не залежать від часу. Розповсюдження монохроматичної хвилі описується рівнянням (2.9), немонахроматичну хвилю можна уявити як сукупність монохроматичних хвиль. Зрозуміло, що в реальності строго монохроматичних хвиль не існує, тому що неможливо підтримувати параметри випромінювання сталими нескінченно довго. Але якщо використовувати стабільне джерело випромінювання, що дає хвилі з вузьким діапазоном частот достатньо тривалий час, можна отримати хвилі, які наближуються до монохроматичних. На сьогодні найбільш монохроматичними джерелами випромінювання є лазери.

Величина енергії, яку переносить монохроматична хвиля в одиницю об'єму, дорівнює $\varepsilon/8\pi \cdot E^2$, тобто енергія хвилі пропорційна квадрату її амплітуди. Визначимо *інтенсивність хвилі*, I , як енергію, що проходить через одиницю площини за одиницю часу. Очевидно, що **інтенсивність хвилі також пропорційна квадрату її амплітуди**, $I \sim E_0^2$.

2.2. Взаємодія світлових хвиль

Згідно з *принципом суперпозиції*, світлова хвиля не впливає на розповсюдження інших хвиль, і у будь-якій точці простору вислідне збурення є сумою збурень окремих хвиль. Наприклад, якщо дві хвилі досягають певної точки в просторі, де вони перекриваються, сумарний вектор напруженості поля є сумою векторів напруженостей окремих хвиль: $\mathbf{E} = \mathbf{E}_1 + \mathbf{E}_2$. Якщо дві вихідні гармонічні хвилі мають однаковий напрямок і частоту, утворюється нова гармонічна хвиля тієї ж частоти. Можна показати, що її амплітуда, E_0 , залежить від амплітуд вихідних хвиль, $E_{0,1}$ і $E_{0,2}$, згідно з рівнянням (2.10).

$$E_0^2 = E_{0,1}^2 + E_{0,2}^2 + 2E_{0,1}E_{0,2} 2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1). \quad (2.10)$$

Таким чином, **інтенсивність вислідної хвилі не є сумою інтенсивностей вихідних хвиль, а в залежності від різниці фаз ($\varphi_2 - \varphi_1$) може або перевищувати сумарну інтенсивність (конструктивна інтерференція), або зменшуватися (деструктивна інтерференція)**. Різні випадки суперпозиції монохроматичних хвиль з однаковою частотою проілюстровано на Рис. 7.

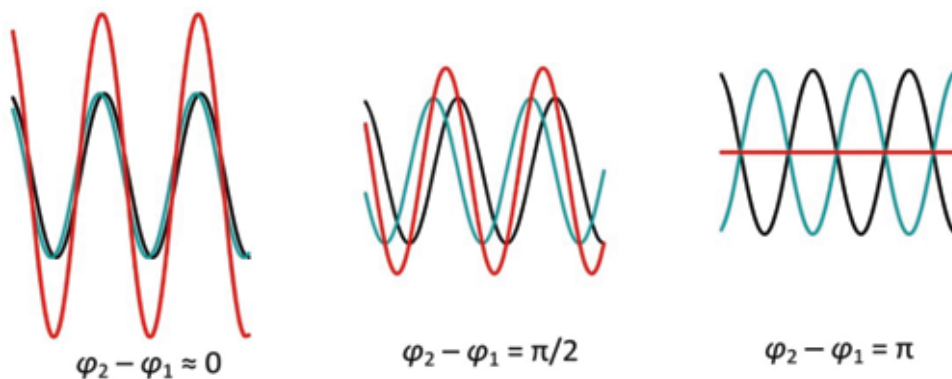


Рис. 7.
Суперпозиція двох гармонічних хвиль з однаковою амплітудою і частотою в залежності від різниці фаз

Коливання називаються *когерентними*, якщо вони мають однакову частоту і їхня різниця фаз ($\varphi_2 - \varphi_1$) залишається постійною. Тільки у випадку когерентних хвиль можна спостерігати незмінну у часі інтерференційну картину.

На практиці хвилі не є строго гармонічними, їхня амплітуда, частота і фаза можуть змінюватися нерегулярно. Тому і вислідна інтенсивність світла, $I(t)$ в даній точці буде змінюватися випадково, іншими словами, спостерігаються *флуктуації інтенсивності світла*. Якщо вимірювання ведеться впродовж часу τ_t (за умови, що час спостереження набагато перевищує час флуктуації) від моменту t_0 , фіксується усереднена за часом інтенсивність, I , визначається рівнянням (2.11):

$$I = \frac{1}{\tau_t} \int_{t_0}^{t_0 + \tau_t} I(t) dt . \quad (2.11)$$

У подальшому обговоренні усереднена інтенсивність вважається стаціонарною, тобто такою, що не залежить від часу.

В ідеальному експерименті спостереження ведеться нескінченно довго, тому усереднена за часом стаціонарна інтенсивність виражається наступним співвідношенням:

$$\langle I \rangle = \lim_{\tau_t \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau_t} \int_0^{\tau_t} I(t) dt . \quad (2.12)$$

Якщо час спостереження τ_t розділений на N інтервалів, інтеграл інтенсивності із рівняння (2.12) з можна замінити сумою:

$$\langle I \rangle \cong \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N I_j . \quad (2.13)$$

2.3. Взаємодія світла з речовиною

При проходженні світла крізь речовину електромагнітні хвилі взаємодіють з атомами або молекулами речовини з двома можливими наслідками.

1. Якщо частота світлової хвилі відповідає енергії переходу електронів на більш високий енергетичний рівень, спостерігається *поглинання світла*. При цьому енергія світла частіше за все переходить у теплову (дисипативне поглинання), але іноді може перетворюватися на інші форми енергії, наприклад випромінюватися у вигляді світла меншої частоти (флуоресценція або фосфоресценція).

2. *Розсіювання світла* відбувається, якщо енергія світлової хвилі не збігається з енергією квантових переходів атомів або молекул речовини. В результаті дії електромагнітної хвилі на атом або молекулу відбувається перерозподіл електронної густини і зсув її відносно позитивного ядра. Утворюється осцилюючий диполь, який коливається з частотою падаючої хвилі. Згідно з класичною теорією електромагнетизму, рух зарядів спричиняє появу нової електромагнітної хвилі, яка і є розсіяною хвилею. Якщо енергія розсіяної хвилі збігається з енергією вихідної, таке розсіювання називається *пружним*.

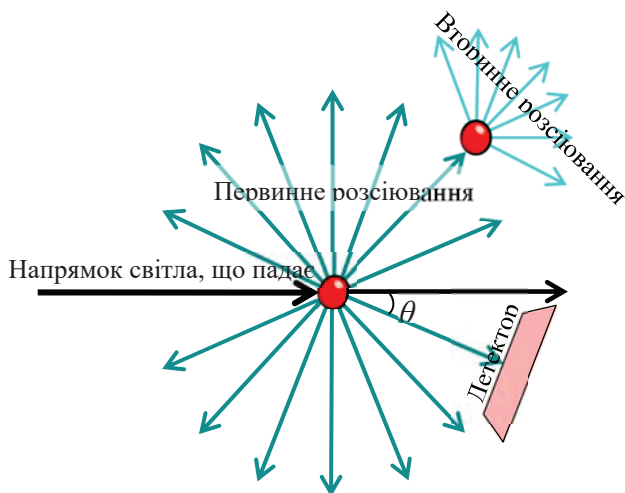


Рис. 8. Схема розсіювання світла частинкою

На рис. 8 схематично представлено розсіювання світла частинкою. Стрілками позначені падаючі і розсіяні світлові хвилі. В реальному експерименті лазер опромінює не одну частинку, а деяку область, що називається *об'ємом розсіювання*. Літерою θ позначений *кут розсіювання*, що утворюється напрямком світла, що падає, і лінією, що поєднує детектор і об'єм розсіювання. Маленькі кути розсіювання ($\theta < 90^\circ$) відповідають розсіюванню вперед, великі кути ($\theta > 90^\circ$) – розсіюванню назад. Якщо розсіяне світло зустрічає іншу частинку, знову відбувається розсіювання, яке називається *вторинним*.

Бувають випадки, коли енергія розсіяного світла сильно відрізняється від енергії вихідного світла (як у бік збільшення, так і зменшення), при цьому відбуваються зміни коливального, оберտального (для газів) або електронного стану молекули або атома. Таке розсіювання називається *непружним*. Відомий приклад непружного розсіювання світла – комбінаційне (або Раманівське) розсіювання. Найбільш виражений цей ефект у випадку хімічних зв'язків, здатних сильно поляризуватися (наприклад, кратних С–С зв'язків). Непружне розсіювання відбувається одночасно з пружним, але інтенсивність першого зазвичай дуже мала.

Слід наголосити, що на відміну від люмінесценції, яка теж проявляється як випромінювання світлової хвилі іншої частоти, розсіювання відбувається миттєво, у той час як проміжок часу між поглинанням і люмінесценцією вимірюється нано- або навіть мікросекундами, що обумовлено релаксацією системи на найнижчий збуджений рівень.

У конденсованому середовищі світло, що падає, може змінити оберտальний стан молекул або атомів, але це не призводить до суттєвої зміни

енергії розсіяної хвилі. Спостерігаються лише невеликі зміни частоти розсіяного світла у порівнянні з частотою вихідного світла. Таке розсіювання називають *квазіпружним*, його можна описати за допомогою теорій пружного розсіювання. Спектри пружного, квазіпружного і комбінаційного розсіювання схематично наведені на рис. 9.

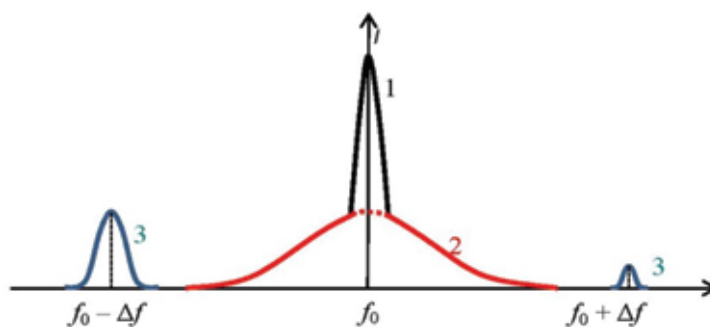


Рис. 9. Схематична залежність інтенсивності розсіяного світла, I , від його частоти, f , у випадку пружного (1), квазіпружного (2) і комбінаційного (3) розсіювання. f_0 – частота світла, що падає

2.4. Теорії пружного розсіювання світла

Розсіювання світла надзвичайно розповсюджене у природі. Відбиття і заломлення світла, колір неба, промені прожекторів у небі, забарвлення опалу і молока і багато інших явищ є макроскопічними проявами розсіювання світла.

При проходженні світла через однорідне середовище усереднена інтенсивність розсіяного світла дорівнює нулю. Це пояснюється інтерференцією і взаємним гасінням розсіяних хвиль. Експериментально зафіксувати розсіювання можливо тільки на неоднорідностях. Це можуть бути колоїдні частинки, макромолекули або флуктуації густини середовища, спричинені хаотичним броунівським рухом.

Знаходження взаємозв'язку інтенсивності розсіяного світла, її розподілу в просторі з характеристиками частинок, середовища і вихідного світла є основною задачею теорій розсіювання. Далі будуть коротко описані найбільш розповсюджені з них.

Усі теорії, розглянуті далі, застосовують наступні припущення:

- 1) розсіювання є пружним або квазіпружним;
- 2) частинки, що розсіюють, рухаються незалежно. Це можливо при достатньо малій концентрації частинок, а також при відсутності структуруючих факторів середовища;
- 3) вторинне розсіювання і розсіювання більш високих порядків не враховується, тобто передбачається, що розсіяне світло потрапляє безпосередньо до детектора, уникаючи зустрічі з іншими частинками;
- 4) поглинання світла відсутнє.

Розсіювання Релея

Перша і найпростіша теорія була розроблена для розсіювання світла в газовій фазі маленькими непровідними частинками з діаметром у 15 – 20

разів менше, ніж довжина хвилі, $d \leq \lambda/15$. Пізніше виявилось, що вона справедлива також і для колоїдних розчинів, що містять частинки такого ж розміру достатньо низької концентрації.

Якщо світло інтенсивністю I_0 падає на таку частинку, можна вважати, що вона піддається дії рівномірного електричного поля. При цьому утворюється наведений осцилюючий диполь, величина якого, μ , залежить від поляризованості частинки α : $\mu = \alpha E$. Поляризованість частинки визначається її відносним коефіцієнтом заломлення – відношенням коефіцієнту заломлення частинки n_1 до коефіцієнту заломлення середовища n_0 : $n_r = n_1/n_0$, який за умов пружного розсіювання без поглинання є дійсним числом, без уявної складової. Зокрема можна застосувати формулу

Клаузіуса–Моссоті: $\alpha \propto \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2}$.

Диполь, що утворився, є джерелом розсіяних хвиль. Інтенсивність світла на детекторі, I , є сумою випромінювань від усіх N частинок в об'ємі розсіювання, для неполяризованого світла її можна виразити рівнянням (2.14):

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\pi^4 d^6 (1 + \cos^2 \theta)}{8x^2 \lambda^4} \cdot \left(\frac{n_r^2 - 1}{n_r^2 + 2} \right)^2, \quad (2.14)$$

де I_0 – інтенсивність світла, що падає, θ – кут розсіювання, x – відстань від об'єму розсіювання до детектора, λ – довжина хвилі, що падає.

Із формули (2.14) випливають два важливі для подальшого обговорення висновки.

1. Інтенсивність розсіяного світла значно збільшується зі збільшенням розмірів частинок. Наприклад, збільшення розмірів частинок у 2 рази приводить до 64-разового збільшення інтенсивності розсіяного світла. Якісно ця тенденція зберігається і для нерелеївських частинок.

2. Інтенсивність світла, розсіяного маленькими частинками, симетрична відносно лінії, перпендикулярної напрямку розсіяного світла, а також напрямку розповсюдження світла. Тобто світло, розсіяне вперед на куті θ , має для релеївських частинок таку ж інтенсивність, як і світло, розсіяне на кутах $(180 - \theta)$, $(180^\circ + \theta)$ і $(360^\circ - \theta)$ (рис. 10А). Якщо падаюче світло поляризоване, інтенсивність розсіяного світла не залежить від кута розсіювання.

Розподіл інтенсивності розсіяного світла у просторі наочно можна зобразити за допомогою *індикатриси розсіювання*. Це діаграма, яка характеризує кутовий розподіл інтенсивності світла, розсіяного умовною частинкою, що знаходиться в центрі. Інтенсивність світла пропорційна відстані від частинки до лінії на діаграмі, яка змінюється в залежності від кута розсіювання. При цьому вважається, що відстань від частинки до детектора залишається незмінною.

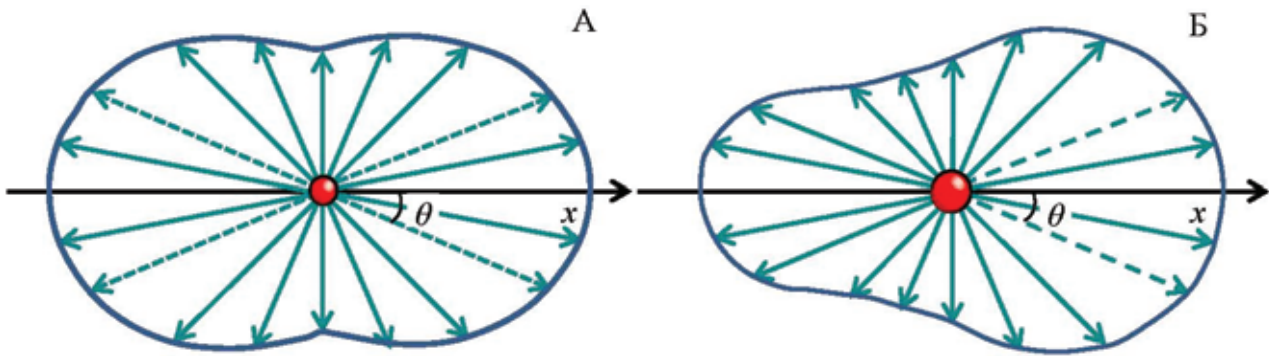


Рис. 10. Індикатриси розсіювання неполяризованого світла, розраховані за теорією Релея (А) і Релея – Ганса – Дебая (Б) на сферичних частинках. Пунктиром виділені приклади напрямків розсіяного світла з однаковою інтенсивністю

Розсіювання Релея – Ганса – Дебая

Теорія Релея може бути розповсюджена і на більші частинки, розміри яких співставні з довжиною хвилі світла, що падає, за умови, що вони задовольняють двом критеріям, заснованим на визначенні відносного коефіцієнта заломлення частинки, n_r :

$$|n_r - 1| \ll 1, \quad (2.15a)$$

$$\frac{2\pi d}{\lambda} |n_r - 1| \ll 1. \quad (2.15b)$$

Перший критерій характеризує *оптичну м'якість*, тобто ступінь відмінності коефіцієнта заломлення частинки від коефіцієнта заломлення середовища. Оптично м'якими є, наприклад, полімери, білки, міцели поверхнево-активних речовин (ПАР), віруси, бактерії у водних розчинах, а також будь-які частинки в рентгенівських променях.

Другий критерій пов'язаний зі взаємодією світла і частинки і визначає величину фазового зсуву хвилі після проходження крізь частинку. Якщо виконується критерій (2.15б), можна вважати, що електричне поле всередині частинки не зазнає змін.

Фазовий зсув розсіяного світла у порівнянні з вихідним визначається модулем *вектора розсіювання* (або *фактора розсіювання*) – різницею хвильових векторів світла, що падає, і розсіяного світла. Його модуль визначається за співвідношенням:

$$Q = \frac{2\pi n_0}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}. \quad (2.16)$$

При зміні відстані між частинками на величину π/Q інтерференція змінюється від конструктивної до деструктивної або навпаки. Таким

чином, щоб отримати уявлення, при те, як повинна змінитися відстань між частинками для того, щоб інтенсивність розсіяного світла істотно змінилася, потрібно знати величину Q .

Згідно з теорією Релея – Ганса – Дебая, частинка розглядається як сукупність N окремих ділянок, кожна з яких є релеївським розсіювачем. Для характеристики форми частинки вводиться *форм-фактор* (або *функція Дебая*) $P(\theta)$ який обчислюється з використанням сум відстаней між розсіювачами, x_{ij} та хвильового вектора розсіювання \mathbf{Q} , за формулою:

$$P(\theta) = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \frac{\sin(Qx_{ij})}{Qx_{ij}}. \text{ В літературі можна знайти значення форм-факторів}$$

для сферичних, стрижневих та інших частинок різних розмірів в залежності від кута розсіювання і довжини хвилі світла, що падає.

Форм-фактор визначає відмінності інтенсивності світла, передбаченого теорією Релея, I_R , від інтенсивності, розрахованої за теорією Релея – Ганса – Дебая, I_{RGD} :

$$\left(\frac{I}{I_0} \right)_R = \left(\frac{I}{I_0} \right)_{RGD} P(\theta). \quad (2.17)$$

На екстремально малих кутах розсіювання, коли $\theta \rightarrow 0$, форм-фактор наближається до 1, і розсіювання стає релеївським, незалежно від форми частинок. На великих кутах (розсіювання назад) значення $I_{\theta, RGD}$ менше, ніж інтенсивність, передбачена теорією Релея (рис. 10 Б). При зменшенні розмірів частинки форм-фактор на будь-яких кутах наближається до 1.

Множинне розсіювання враховують за допомогою структурного фактора $S(\theta)$, що характеризує міжчастинкову взаємодію. В концентрованих розчинах структурний фактор значно відрізняється від одиниці.

Теорія Мі

Зі збільшенням розміру частинок кутовий розподіл інтенсивності розсіяного світла змінюється: з'являються виражені максимуми інтенсивності і сильне розсіювання на малих кутах. При достатньо великому діаметрі частинки (коли $d \gg \lambda$) картина розсіяного світла відповідатиме законам геометричної оптики і буде явно виражена дифракція.

Ці закономірності можна встановити за допомогою розв'язку рівняння Максвелла (2.1) – (2.4). Для сферичних частинок з діаметром, приблизно рівним довжині хвилі світла, це зробив, зокрема, Гюстав Мі⁹. Згодом іншими вченими були запропоновані розрахунки і для несферичних частинок, які

⁹ Окрім німецького фізика Гюстава Мі, цю проблему незалежно розв'язали також британський математик Август Лав, голландський фізик Петер Дебай і данський фізик і математик Людвіг Лоренц.

іноді об'єднують під загальною назвою «теорія Мі»¹⁰. Інтенсивність розсіяного світла на певному куті розсіювання залежить від коефіцієнтів, які визначаються розміром, формою і поглинанням частинок, довжиною хвилі і поляризацією світла, а також коефіцієнтами заломлення частинки і середовища. В складних випадках їх розраховують чисельними методами і публікують у вигляді таблиць.

Індикатриса розсіювання, розрахована за теорією Мі (рис. 11), має декілька максимумів, кількість яких збільшується зі зростанням відношення d/λ . Тому аналіз кутового розподілу розсіювання може дати інформацію стосовно розмірів, а також форми частинок. Для маленьких частинок характер розсіювання схожий з розсіюванням, передбаченим теорією Релея або Релея – Ганса – Дебая, зі збільшенням діаметра частинок розсіювання вперед значно збільшується.

Описаний вище підхід, заснований на розв'язку рівнянь Максвелла, є найбільш загальною і поширеною теорією розсіювання світла і теоретично може бути застосований для частинок будь-якої форми, а також для електропровідних частинок, наприклад, металів, для яких характерне відбиття, поглинання, а також специфічні явища, як-то

плазмонний резонанс. На практиці через математичну складність при розв'язку подібних задач часто застосовують чисельні методи.

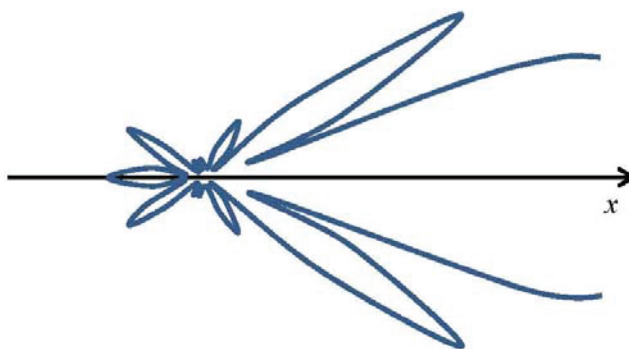


Рис. 11. Індикатриса розсіювання неполяризованого світла, розрахована за теорією Мі на сферичній частинці, при $d \approx \lambda$

Приклад 5. Частинки наноалмазів діаметром 3 нм у водному розчині опромінені лазерним променем з довжиною хвилі 533 нм. Як співвідносяться інтенсивності пружно розсіяного світла в цій системі на кутах розсіювання 13 і 167°? Відстані від зразка до детекторів на цих кутах однакові.

Розв'язок. Через те, що розмір частинок не перевищує величину $\lambda/20 = 27\text{нм}$, можна застосувати теорію Релея, яка передбачає симетричність інтенсивності розсіяного світла відносно лінії, перпендикулярної напряму розповсюдження хвилі (рис.10А). Точки на кутах 13 і 167° є симетричними відносно цієї лінії, тому інтенсивність світла в цих точках буде однаковою.

¹⁰ Детальний огляд розвитку теорій розсіювання світла можна знайти в книзі Мілтона Керкера “The scattering of light and other electromagnetic radiation”.

2.5. Методи визначення розмірів частинок, засновані на пружному розсіюванні світла

Розсіювання світла застосовується для аналізу дисперсних систем як у конденсованій, так і в газовій фазі. Головними перевагами цих методів є можливість спостерігати частинки в широкому діапазоні розмірів безпосередньо в розчині, без необхідності висушувати зразок, а також швидкість і відносна простота аналізу.

Далі надається коротка характеристика методів, заснованих на розсіюванні світла, яка допоможе краще зрозуміти місце та особливості динамічного розсіювання.

Темнопольна мікроскопія (ультрамікроскопія)¹¹. Незважаючи на свою назву, цей метод принципово відрізняється від прямої мікроскопії, яка заснована на спостереженні віддзеркаленого, заломленого або люмінесцентного світла, що можливо тільки для достатньо великих частинок.

Сутність темнопольної мікроскопії полягає у фіксуванні світла, розсіяного частинками на куті 90° . При цьому частинки виглядають як точки або ділянки світла на темному фоні. Слід відмітити, що, на відміну від інших мікроскопічних методів, такі точки не є проекціями частинок і не дають інформації про їхню форму, а розмір таких точок не пропорційний розміру частинок. Проте за допомогою темнопольної мікроскопії можна відстежувати рух окремих частинок розміром до 5 нм, занадто малих для спостереження оптичним мікроскопом. Таким чином можна оцінити коефіцієнт дифузії частинок і опосередковано розмір частинок. Цей принцип реалізований зокрема в сучасному методі аналізу траєкторій наночастинок (Nanoparticle Tracking Analysis). Як і в інших видах мікроскопії, кількість частинок, що аналізуються, обмежена полем зору мікроскопа, тому усереднення відбувається за відносно невеликою кількістю частинок.

Турбідиметрія. Найбільш доступний метод, для реалізації якого може застосовуватися звичайний спектрофотометр. Турбідиметрія придатна для частинок діаметром від 10 до 100 000 нм. Як і в спектрофотометрії, в турбідиметрії фіксується послаблення світла, що пройшло крізь зразок на куті 0° . Різниця цих двох методів полягає лише в інтерпретації даних. Вважається, що в першому випадку зменшення інтенсивності світла повністю зумовлене поглинанням, а в другому – розсіюванням¹².

Для визначення розмірів частинок визначають *мутність* розчину τ – коефіцієнт показника експоненти у співвідношенні між інтенсивністю

¹¹ За розробку цього методу німецький хімік Ріхард Зігмонді нагороджений Нобелівською премією в 1925 році.

¹² Існує багато систем, в яких відбувається одночасно поглинання і розсіювання. В деяких випадках за допомогою експериментальних і математичних прийомів можна відокремити ці складові.

падаючого світла I_0 і інтенсивності світла, що пройшло через систему з оптичним шляхом l і було ослаблене внаслідок розсіювання, I :

$$I = I_0 e^{-\tau l}. \quad (2.18)$$

Для інтерпретації значення мутності необхідна інформація про форму і оптичні характеристики частинок і середовища, а також їхні рухливості у середовищі. Якщо ці параметри невідомі або визначені недостатньо точно, що характерно для більшості природних рідких об'єктів, доцільно застосовувати серію стандартів або визначати спектри мутності – залежності τ від довжини хвилі, λ . Це дозволяє визначати розміри частинок, використовуючи меншу кількість довідникових даних.

Аналіз спектра мутності заснований на рівнянні, яке визначає лінійність залежності τ від логарифма довжини хвилі:

$$\tau = const - m \lg \lambda. \quad (2.19)$$

У випадку релєївських частинок коефіцієнт m дорівнює 4, для більших частинок залежить від їхніх розмірів і може бути розрахований за теорією Мі. Визначивши експериментально значення m , можна знайти середній розмір частинок, що відповідає цьому значенню.

Статичне розсіювання світла (СРС). У сучасній реалізації методу досліджується усереднена інтенсивність світла лазера, розсіяного зразком, або її кутова залежність. Для цього застосовується набір детекторів на кутах розсіювання $20 - 160^\circ$ або рухливий детектор. Метод можна використовувати для частинок з розміром від 1 до 10 000 нм.

Для релєївських частинок інтенсивність розсіяного світла не залежить від кута розсіювання. В цьому випадку із відношення інтенсивності розсіяного світла до об'ємної частки частинок у розчині розраховують середній діаметр частинок. Ширину розподілу можна визначити тільки при аналізі серії розчинів з різною концентрацією частинок. Для визначення оптичних сталих приладу необхідне калібрування за допомогою стандарту розсіювання високої чистоти (наприклад толуену).

Аналіз кутового розподілу інтенсивності розсіяного світла застосовується для великих частинок, за умови наявності на індикатрисі розсіювання щонайменше одного мінімуму. Розміри і ширину розподілу за розмірами можна встановити із кутової залежності інтенсивності розсіяного світла, порівнюючи її з передбаченою теорією Мі.

Дані СРС можуть надати інформацію не лише про розмір, а і про форму частинок для достатньо монодисперсних систем. Кут нахилу залежності інтенсивності розсіяного світла від квадрата фактора розсіювання дає можливість розрахувати радіус інерції перерізу. Зв'язок цієї величини з лінійними розмірами затабульований для частинок багатьох форм.

Малокутове розсіювання світла є різновидом СРС. При цьому застосовується спеціальна система фокусування променя, яка дозволяє реєструвати світло, розсіяне навіть на куті менше 1° . Цей метод дозволяє аналізувати зразки з великою полідисперсністю і особливо корисний у випадку великих частинок розміром від 1 до 100 мкм, для яких добре виражена дифракція світла. В цьому випадку, при застосуванні теорії Мі або Фраунгофера¹³, результати мало чутливі до змін відносного коефіцієнта заломлення частинок.

Динамічне розсіювання світла детально описане в наступному розділі. Метод заснований на аналізі залежності інтенсивності розсіяного когерентного монохроматичного світла у часі на достатньо малому проміжку часу. При цьому стають помітними флуктуації інтенсивності або частоти, викликані інтерференцією хвиль, розсіяних від багатьох частинок, що рухаються. **Аналіз флуктуацій інтенсивності розсіяного світла дає можливість визначити розмір частинок і ширину розподілу за розмірами, але не дає інформації щодо форми і концентрації частинок.** До переваг методу слід віднести відсутність необхідності в калібруванні, стандартах, а також застосуванні теорій розсіювання на етапі отримання первинного розподілу за розмірами за інтенсивністю розсіяного світла.

Контрольні питання до розділу 2

Рівень 1.

- 2.1. Назвіть діапазон довжин хвиль і частот, характерний для світла.
- 2.2. Випишіть всі величини, що зустрічаються у цьому розділі, і зазначте, у яких одиницях (СІ) вони вимірюються.
- 2.3. Перелічіть і дайте визначення основним характеристикам світлової хвилі.
- 2.4. Засновуючись на описі різних теорій розсіювання, заповніть таблицю.

	Релея	Релея – Ганса – Дебая	Мі
Межі застосування			
Сутність			
Схематичне зображення індикатрис розсіювання			

- 2.5. Декількома реченнями опишіть сутність п'яти методів визначення розмірів частинок, заснованих на розсіюванні світла.

Рівень 2.

- 2.6. Схематично зобразіть суперпозицію двох однонаправлених гармонічних хвиль з однаковою частотою, амплітуда яких відрізняється у два рази з різницею фаз: а) 0, б) $\pi/2$, в) π .
- 2.7. Яким критеріям повинні задовольняти частинки, щоб їх можна було назвати релеївськими?

¹³ Теорія Фраунгофера описує дифракцію світла на великих частинках з діаметром, набагато більшим довжини хвилі падаючого світла.

2.8. Чи є «оптично м'якими» в умовах опромінення лазером з довжиною хвилі 633 нм наступні частинки? Відповідь підтвердіть розрахунками.

- а) наночастинки кремнію (діаметр 10 нм) в ацетоні;
- б) частинки сульфату барію (діаметр 50 нм) в бензолі;
- в) молекули сахарози (діаметр 0,7 нм) у воді;
- г) дисперсія оксиду магнію (діаметр 40 нм) в ацетоні;
- д) міцели цетилтриметиламоній броміду у воді.

2.9. Назвіть спільні риси і відмінності між:

- а) статичним і динамічним розсіюванням світла;
- б) спектрофотометрією і турбідиметрією;
- в) пружним і квазіпружним розсіюванням світла;
- г) непружним і пружним розсіюванням світла.

Рівень 3.

2.10. Що спільного і відмінного між флуоресценцією і розсіюванням? Як експериментально можна відрізнити ці явища?

2.11. Користуючись описом методів визначення розмірів частинок, заснованих на розсіюванні світла, сформулюйте переваги і недоліки кожного з них.

2.12. Чи мають переваги оптично м'які частинки перед оптично жорсткими при аналізі методом ДРС? Відповідь обґрунтуйте.

2.13. Спираючись на головні висновки теорій розсіяного світла, спрогнозуйте, які зміни відбуватимуться у бімодального розподілу за розмірами за інтенсивністю розсіяного світла деякої системи при зміні кута розсіювання з 13 на 167°.

Література до розділу 2

1. Hecht E. Optics, 5-th ed. London: Pearson Education, 2016. 704 p.
2. Ghatak A. Optics, 4-th ed. New Delhi: Tata McGraw-Hill Publishing Company Ltd. 2009. 535 p.
3. van de Hulst H.C. Light scattering by small particles, 2-nd ed. New York: Dover Publications, 1981. 470 p.
4. Kerker M. The scattering of light and other electromagnetic radiation. New York: Academic Press, 1969. 675 p.
5. Berg J.C. An Introduction to Interfaces and Colloids. The Bridge to Nanoscience. Singapore: World Scientific, 2010. 785 p.

РОЗДІЛ 3

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ДИНАМІЧНОГО РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА



Метод ДРС може реалізуватися двома шляхами: аналізом флуктуацій інтенсивності розсіяного світла або зсуву його частоти. В першому випадку розраховується автокореляційна функція (АКФ), яка може дати інформацію про коефіцієнти дифузії частинок і розподіл частинок за розмірами за інтенсивністю розсіяного світла. Описання цієї процедури надано в цьому розділі. Найбільш невизначеним етапом аналізу є обробка залежності АКФ від часу кореляції, тому особливу увагу слід приділяти вибору алгоритму розрахунку в залежності від властивостей системи.

Ключові терміни: автокореляційна функція, нормалізована автокореляційна функція, коефіцієнт автокореляції, час кореляції, константа швидкості згасання, Z -середнє, флуктуації інтенсивності розсіяного світла, метод кумулянт, алгоритм CONTIN, спектральна густина інтенсивності сигналу.

Ключові питання:

- Як розрахувати розміри частинок із даних про флуктуації інтенсивності розсіяного світла (основні етапи аналізу)?
- Який фізичний зміст має АКФ?
- Які принципові відмінності у характері флуктуацій і АКФ для частинок великого і маленького розміру?
- Які алгоритми обробки залежності АКФ від часу кореляції існують і як обрати правильний алгоритм?

3.1. Загальні принципи обробки сигналу в методі ДРС

Розглянемо систему, що складається з деякого числа частинок в речовині, опромінених світлом. Теорії розсіювання стверджують, що кожна частинка є незалежним джерелом розсіяного світла. Детектор, розташований у деякій точці, фіксує інтенсивність випромінення, яке є суперпозицією хвиль, розсіяних від усіх частинок. Внаслідок броунівського руху частинок, фази розсіяних ними хвиль безперервно змінюються, тому вислідна хвиля є результатом або конструктивної, або деструктивної інтерференції, і її інтенсивність безперервно хаотично змінюється навколо середнього

значення I , тобто відбуваються *флуктуації інтенсивності розсіяного світла*. Чим більша швидкість руху частинок, тим швидше змінюється інтенсивність сигналу на детекторі (рис. 12).

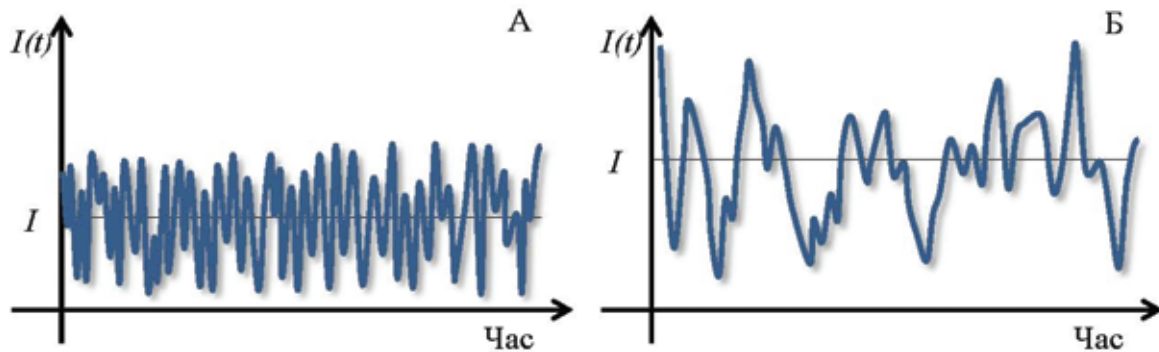


Рис. 12. Залежність інтенсивності сигналу на детекторі від часу у випадку маленьких (а) і великих (б) частинок

Швидкість руху частинок пропорційна їхньому розміру, тому в хаотичній зміні інтенсивності розсіяного світла можна знайти закономірності, що характеризують розмір частинок. Для обробки таких сигналів розраховують кореляційну функцію, яка виражає ступінь подібності двох сигналів. Якщо необхідно проаналізувати сигнал від одного детектора в різні моменти часу, застосовується *автокореляційна функція* (АКФ) другого порядку, величина якої відповідає ступеню подібності інтенсивності світла на детекторі в момент t до сигналу через деякий час τ :

$$G_2(\tau) = \langle I(t)I(t + \tau) \rangle = \lim_{\tau_t \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau_t} \int_0^{\tau_t} I(t)I(t + \tau) dt \quad (3.1)$$

або аналогічно рівнянню 2.13:

$$\langle I(t)I(t + \tau) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_j^N \frac{1}{N} I_j I_{j+k} . \quad (3.2)$$

Тобто АКФ є усередненим за часом добутком сигналів в момент t і сигналу через проміжок часу τ . Чим більше значення АКФ, тим більш подібні сигнали¹⁴.

Величина τ називається часом кореляції, його можна уявити як проміжок часу, впродовж якого порівнюються сигнали детектора для розрахунку АКФ. При малих τ сигнали подібні один до одного, тому АКФ наближається до усередненого квадрата інтенсивності $\langle I(t)^2 \rangle$. Зі збільшенням проміжку часу між сигналами вони стають менш схожими. Можна показати,

¹⁴ Розрахунок АКФ може відбуватися також в умовах оптичного змішування, коли на детектор потрапляє розсіяний промінь, змішаний з вихідним. У таких випадках визначається *гетеродинна автокореляційна функція*, $G_2(\tau)$ (детальніше див. підрозділи 4.2 і 5.2).

що для випадково змінної інтенсивності значення $\langle I(t)^2 \rangle$ завжди більше, ніж $\langle I(t)I(t + \tau) \rangle$, і залежність АКФ від часу завжди спадає. Коли $\tau \rightarrow \infty$, АКФ зменшується до квадрата усередненої інтенсивності $\langle I(t) \rangle^2$. Якщо сигнал змінюється швидко, що спостерігається у випадку малих частинок, залежність АКФ від часу спадає швидше (рис. 13).

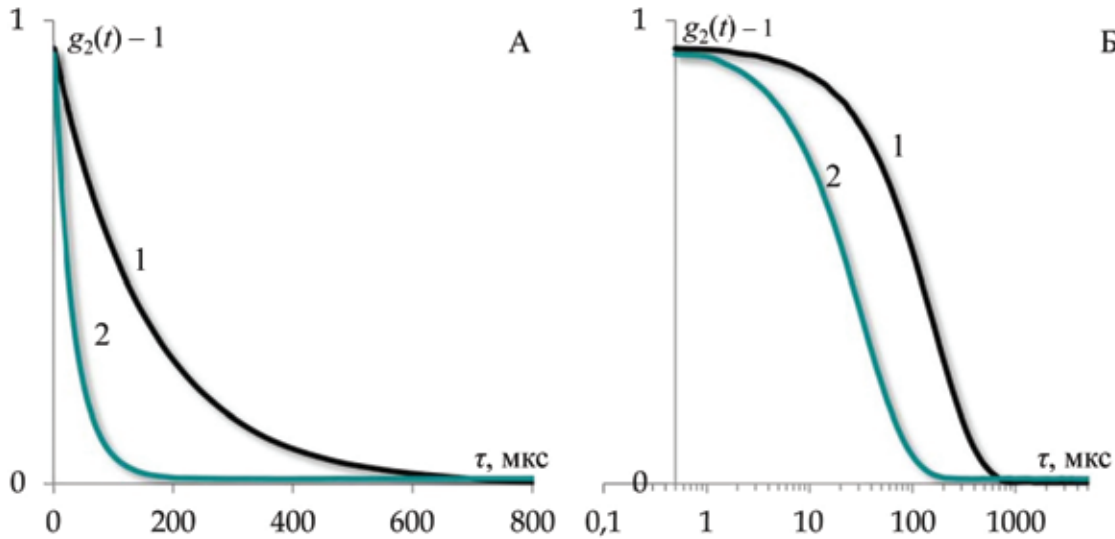


Рис. 13. Залежність коефіцієнта автокореляції від часу розсіювання світла частинками латексу діаметром 20 нм (1) і 100 нм (2). Шкала осі абсцис лінійна (А) і логарифмічна (Б)

На практиці зручно використовувати нормалізовану АКФ, $g_2(\tau)$, значення якої змінюється в інтервалі від 2 до 1:

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}. \tag{3.3}$$

Іноді замість нормалізованої АКФ використовують коефіцієнт автокореляції, який визначається як $g_2(t) - 1$.

Залежність коефіцієнта автокореляції (або АКФ) від часу зручніше візуально аналізувати, коли шкала осі абсцис логарифмічна (рис. 13Б). Чим більш виражене плато при малих значеннях τ , тим більший розмір частинок. Нахил залежності характеризує ступінь полідисперсності системи. Також важливим параметром залежності є перетин – значення АКФ при $\tau \rightarrow 0$, який характеризує якість вимірювань. Значне зниження або завищення перетину свідчить про небажані процеси в системі або неякісність зразка. Друге плато при великих часах кореляції – базова лінія, вона визначається співвідношенням сигнал : шум. Відхилення базової лінії від нульового значення свідчать про зниження цього відношення.

Теорія передбачає зв'язок розмірів з іншим видом АКФ – автокореляційною функцією електричного поля, $g_1(\tau)$:

$$g_1(\tau) = \frac{\langle E(t)E(t+\tau) \rangle}{\langle E(t)^2 \rangle}. \quad (3.4)$$

Вона пов'язана з $g_2(\tau)$ рівнянням Сигерта:

$$g_2(\tau) = B + \beta |g_1(\tau)|^2, \quad (3.5)$$

де B – базова лінія (≈ 1), β – коефіцієнт когерентності, що залежить від величини об'єму розсіювання, конфігурації оптичної системи та розсіюючих властивостей частинок.

Якщо в системі наявні частинки лише одного розміру, які рухаються хаотично, залежність АКФ від часу кореляції добре апроксимується однією експонентою з параметром τ_r , який називається *часом релаксації*, або оберненою до нього *константою швидкості згасання*, Γ :

$$g_1(\tau) = \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_r}\right) = \exp(-\Gamma \tau). \quad (3.6)$$

У свою чергу, константу швидкості згасання можна визначити як добуток квадрата модуля вектора розсіювання, Q і коефіцієнта дифузії D :

$$\Gamma = Q^2 D. \quad (3.7)$$

Величина, обернена модулю хвильового вектора розсіювання, характеризує відстань, на яку повинні зміститися частинки, щоб характер інтерференції змінився. Якщо вона зменшується, автокореляційна функція спадає швидше.

Дифузійний коефіцієнт d є ключовою величиною для оцінки розмірів частинок, наприклад, за рівнянням Стокса–Ейнштейна:

$$d = \frac{k_B T}{3\pi\eta D}, \quad (3.8)$$

де k_B – стала Больцмана.

Потрібно зробити два зауваження стосовно рівняння Стокса.

1. Рівняння (3.8) справедливе тільки у випадку однорідних сферичних частинок, що рухаються незалежно в середовищі-континуумі. Якщо ці умови не виконуються, визначений розмір є ефективним радіусом еквівалентної сфери з коефіцієнтом дифузії (D), який може не відповідати розмірам реальних частинок і не дає інформації про їхню форму.

2. У розрахунках велику роль відіграє достовірне визначення в'язкості середовища. Так, відхилення значення η на 10% призводить до такого ж 10%-го відхилення радіуса частинки.

Таким чином, обробка флуктуацій інтенсивності розсіяного світла включає наступні етапи:

1. Розрахунок АКФ.
2. Апроксимація залежності АКФ від часу однією або декількома експонентами.
3. Визначення констант швидкості згасання АКФ і коефіцієнтів дифузії.
4. Оцінка розмірів частинок або розподілу за розмірами.

Далі ми розглянемо математичні прийоми, необхідні для обробки сигналу.

3.2. Аналіз автокореляційної функції розсіювання монодисперсних зразків

Як було зазначено в підрозділі 3.1, якщо досліджувана система монодисперсна, а рух частинок хаотичний, АКФ інтенсивності розсіяного світла описується експоненційною функцією (рівняння 3.6). В цьому випадку знаходження параметрів цього рівняння є простою задачею, для розв'язку якої найчастіше використовуються різні варіанти невід'ємного методу найменших квадратів. Розглянемо найрозповсюдженіший метод – метод кумулянт.

Метод кумулянт, розроблений Коппером у 1972 році, не потребує апріорної інформації про досліджувану систему. **Метод кумулянт дозволяє розрахувати тільки одне середнє значення дифузійного коефіцієнта і ширину його розподілу.** При цьому розподіл дифузійних коефіцієнтів системи не розраховується і вважається логнормальним. Кумулянтами називають коефіцієнти членів ряду Тейлора, в який розкладається логарифм АКФ:

$$\ln g_1(\tau) = -\bar{\Gamma}\tau + \frac{k_2}{2!}\tau^2 - \frac{k_3}{3!}\tau^3 + \frac{k_4}{4!}\tau^4 - \dots \quad (3.9)$$

Кумулянти $\bar{\Gamma}$, k_2 , k_3 і k_4 характеризують середнє, дисперсію (ширину розподілу), асиметрію і ексцес логнормального розподілу дифузійних коефіцієнтів, відповідно. Однак кумулянти третього та вищого порядку не розраховують з двох причин. По-перше, визначення більше двох параметрів до одного набору експериментальних даних може привести до перевизначення системи і появи хибних розв'язків. По-друге, за наявності шуму похибка у визначенні кумулянти значно збільшується зі зростанням її порядку. Наприклад, якщо похибка у визначенні $\bar{\Gamma}$ деякої системи складає 1%, похибка визначення k_2 збільшується до 20 %, а у випадку k_3 стає співставною з величиною самого коефіцієнта.

При великих значеннях τ , де АКФ наближається до базової лінії, шум може призвести до появи фізично беззмістовних від'ємних значень

параметрів. Тому при розрахунку значення АКФ відсікають зазвичай на рівні 10%, також можуть застосовуватися різні математичні прийоми для уникнення від'ємних розв'язків.

Наразі метод кумулянт рекомендований організацією ISO для розрахунку середньозваженого за інтенсивністю розсіяного світла розміру частинок: *Z-середнє*, *Z-ave*¹⁵. Фактично **Z-середнє збігається з середнім діаметром розподілу за інтенсивністю, \bar{d}^I** (див. підрозділ 1.5), за умови, що розподіл є мономодальним і логнормальним.

Використання методу кумулянт приводить до помилкових результатів, якщо розподіл не є логнормальним і особливо якщо розподіл є полімодальним.

PdI системи розраховується із першої і другої кумулянти за формулою:

$$\text{PdI} = \frac{k_2}{\bar{\Gamma}^2}. \quad (3.10)$$

Приклад 6. Виведіть формулу, за допомогою якої із першої кумулянти можна розрахувати *Z-середнє*.

Розв'язок. Перша кумулянта відповідає середньому значенню константи швидкості згасання $\bar{\Gamma}$, яка залежить від коефіцієнта дифузії частинок (рівняння 3.7). Для розрахунку розмірів частинок скористаємося рівнянням Стокса (рівняння 3.8). З урахуванням рівняння (2.16), можна записати:

$$Z\text{-ave} = \bar{d} = \frac{1}{\bar{\Gamma}} \frac{k_B T}{3\pi\eta} \left[\frac{2\pi n_0}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \right]^2.$$

3.3. Аналіз автокореляційної функції розсіювання полідисперсних зразків

Для полідисперсних систем залежність АКФ від часу не можна описати однією експонентою, тому замість рівняння (3.6) застосовується зважений за інтенсивністю інтеграл розподілу констант швидкостей згасання, $G(\Gamma)$:

$$\ln g_1(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) e^{-\Gamma\tau} d\Gamma. \quad (3.11)$$

На відміну від монодисперсних зразків, у випадку полідисперсних систем разом із середнім значенням коефіцієнта дифузії, визначають розподіл за дифузійними коефіцієнтами i , відповідно, за розмірами.

¹⁵ *Z-середнє* в методі ДРС не слід плутати з однойменною величиною, прийнятою зокрема в аналізі полімерів. В останньому випадку вона визначається як діаметр, зважений за квадратом маси частинок.

Аналізуючи рівняння (3.11), можна побачити, що функція $g_1(\tau)$ є перетворенням Лапласа функції $G(\Gamma)$. В той час як зворотна задача – знаходження $G(\Gamma)$, виходячи з експериментально отриманих $g_1(\tau)$, – є математично некоректною задачею. Це означає, що малі зміни $g_1(\tau)$ можуть приводити до великих відхилень розрахованої функції $G(\Gamma)$. Тому, з урахуванням наявності шуму, аналіз таких даних ДРС стає доволі складною задачею, невірний розв'язок якої приводить до значних відхилень від істинних розмірів. Складність математичної обробки сигналу стає найбільшим недоліком методу ДРС.

При проведенні експерименту задача полягає у розрахунку із експериментально отриманої залежності АКФ від часу кореляції набору із m значень констант швидкостей згасання, Γ_i . В основі більшості методів обробки АКФ лежить нелінійний метод найменших квадратів, тобто мінімізація суми квадратів відхилень експериментальних і теоретично розрахованих значень Γ_i , з обмеженням на невід'ємність параметрів:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^N \left[g_1(\tau_j) - \sum_{i=1}^m b_i e^{(-\Gamma_i \tau_j)} \right]^2. \quad (3.12)$$

де N – кількість експериментальних точок, m – кількість констант затухання Γ_i . Після того як був знайдений оптимальний набір значень Γ_i , розраховується набір коефіцієнтів дифузії i , як наслідок, розподіл частинок за розмірами за інтенсивністю розсіяного світла.

Однак враховуючи значну чутливість значень Γ_i навіть до невеликих змін $g_1(\tau)$, розрахунки не можуть обмежуватися простою ітераційною процедурою. Необхідно накласти певні обмеження на шукані параметри. Було розроблено багато алгоритмів обробки АКФ в залежності від особливостей проведення експерименту і характеристик системи.

Метод експоненційної вибірки

Разом з рівнянням (3.12) використовує обмеження для значень Γ :

$$\Gamma_{i+1} = \Gamma_i e^{(\eta \pi / \omega_{\max})}. \quad (3.13)$$

Перше і останнє значення, Γ_1 і Γ_m , можна знайти із кута нахилу залежності $\ln g_1 = f(\tau)$ в точках при малих і великих τ . Передбачається, що інші значення розподіляються експоненційно між цими точками. При розрахунках методом проб і помилок знаходиться набір Γ_i , що відповідає максимальному значенню параметра ω , який залежить від рівня шуму в системі.

Метод експоненційної вибірки можна застосовувати лише при низькому рівні шуму, тобто якщо застосовується зразок високої якості, він характеризується досить малою роздільною здатністю, тобто не можуть

розрізнити декілька вузьких піків на розподілі за розмірами, розташованих близько один від одного.

Алгоритм *CONTIN* (*constrained regularization method for inverting data*), запропонований Провенчером у 1982 році, став одним із стандартних алгоритмів для обробки даних методом ДРС. Його можна застосовувати як для монодисперсних, так і для полідисперсних систем, що характеризуються помірним рівнем шуму. Як і попередній метод, алгоритм *CONTIN* заснований на максимізації параметра ω . Однак у розрахунках застосовується інший різновид методу найменших квадратів, в якому мінімізуються регуляризовані, тобто певним чином обмежені, залишки:

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^N \left(\frac{1}{\sigma_j^2} \right) \left[g_1(\tau_j) - \int G(\Gamma) e^{(-\Gamma\tau)} d\Gamma \right]^2 + \alpha^2 \|LG(\Gamma)\|^2, \quad (3.14)$$

де σ_j – функції зважування, α – регуляризатор, що додає додаткове обмеження на розв'язок, L – оператор регуляризатора.

У процесі розрахунків генерується набір розв'язків, із яких за допомогою параметра регуляризації відбирається найоптимальніший, який задовольняє статистичному F -критерію і принципу економії, тобто розкриває найменшу кількість інформації, невідомої або неочікуваної раніше. Регуляризатор контролює «гостроту» піків розподілу і по суті, як і зважувальний параметр ω , є оцінкою очікуваного рівня шуму у вимірній кореляційній функції. Підбір регуляризатора залежить від очікуваних параметрів системи: для монодисперсних і сильно розсіюючих систем найбільш вірогідно підійдуть малі значення регуляризатора, які покращать роздільну здатність розподілу. Параметри регуляризації можна підібрати математично, засновуючись на F -критерії та довірчому інтервалі.

Алгоритм *CONTIN* успішно розв'язує більшість експериментальних задач для систем з помірним рівнем шуму, він може розділити два піки розподілу, якщо їхні константи згасання розрізняються щонайменше вдвічі. При цьому для обрання необхідної кількості обмежувачів необхідна апріорна інформація про систему: очікуваний діапазон розподілу та об'єм масиву даних.

При наявності вираженого шуму зміни базової лінії АКФ можуть трактуватися як зниження кореляції, що веде до появи додаткових піків на розподілі за розмірами, що не відповідають наявним в системі частинкам. Одночасно з цим головні піки можуть дещо зсуватися відносно істинних значень. Для уникнення цього явища використовують *зважування даних* – математичний прийом, що дозволяє регулювати АКФ на останніх каналах автокорелятора і полягає у введенні спеціальних зважувальних коефіцієнтів. Вони виділяють цільові дані і нівелюють випадковий шум, тим самим запобігаючи появі артефактних піків на розподілі.

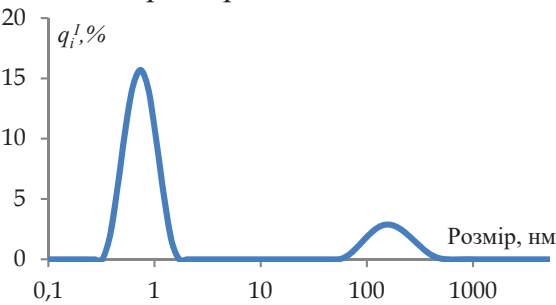
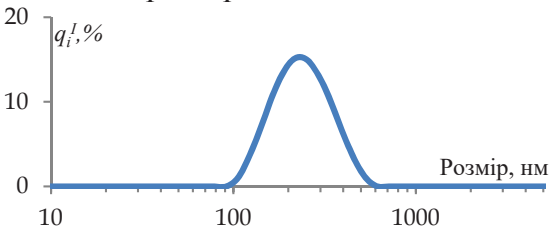
3.4. Вибір алгоритму розрахунку при аналізі

Таким чином, особливо важливим для експериментатора є правильний підбір алгоритму аналізу, від якого залежить отриманий результат.

Як було позначено раніше, кумулянтний алгоритм може бути застосований тільки для модальних розподілів, які можуть бути описані функцією Гауса. Він використовує тільки початкову ділянку залежності АКФ від часу кореляції, тому не може бути використаний для визначення частинок великих розмірів. Якщо піків на розподілі декілька, а коефіцієнт полідисперсності великий (більше 0,25), то існує велика вірогідність, що визначене за кумулянтним алгоритмом Z -середнє не буде відповідати жодному піку на розподілі, розрахованому за полімодальними алгоритмами і адекватно не визначатиме розміри частинок в системі.

З іншого боку, при порівнянні кумулянтного і полімодального алгоритмів у випадку монодисперсних систем, перший дає більш стабільні результати і виключає можливість помилок, пов'язаних з перерозподілом параметрів при розрахунку.

Приклад 7. Після аналізу АКФ деяких систем були отримані наступні результати:

Розрахунок за методом кумулянт	Розрахунок за полімодальним алгоритмом
<p><i>Система А</i></p> <p>Z-середнє: 2,048 нм, PdI: 0,234.</p>	<p>Пік 1: середній діаметр: 0,7693 нм, стандартне відхилення: 0,2383 нм. Пік 2: середній діаметр: 177,9 нм, стандартне відхилення: 78,08 нм. Розподіл за розмірами:</p> 
<p><i>Система Б</i></p> <p>Z-середнє: 228,9 нм, PdI: 0,296.</p>	<p>Пік 1: середній діаметр: 249,3 нм, стандартне відхилення: 108,27 нм. Розподіл за розмірами:</p> 

Зробіть висновок про полідисперсність системи і розмір її частинок.

Розв'язок

а) На розподілі за розмірами наявні два піки, що унеможливило апроксимацію АКФ однією експонентою. Це підтверджується високим значенням коефіцієнта полідисперсності, а також тим фактом, що розмір, отриманий методом кумулянт, не описує жодного піку розподілу за розмірами. Таким чином, для розрахунків застосовується полімодальний алгоритм. У системі наявні два типи частинок з розмірами 0,77 ($\sigma = 0,24$ нм) і 178 нм ($\sigma = 88$ нм).

б) Наведена система є мономодальною, але середній діаметр, розрахований за алгоритмами для моно- і полідисперсних систем відрізняється на 20 нм. Задача полягає у виборі алгоритму, який більше підходить до наданої системи. Судячи зі значення коефіцієнта полідисперсності, система характеризується середньою полідисперсністю, тому обробка її АКФ повинна здійснюватися полімодальним алгоритмом. Розмір частинок складає 250 нм ($\sigma = 88$ нм).

3.5. Частотний аналіз

Альтернативним шляхом обробки сигналу може бути аналіз частотного розподілу розсіяного світла, який внаслідок руху частинок, а також зміни їхнього обертового і коливального стану в системі збільшується в порівнянні з вихідним світлом. Для цього використовують спектральний аналізатор замість автокорелятора, який дозволяє визначити *спектральну густину інтенсивності сигналу*, $S(f)$:

$$S(f) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ift} \langle E^*(t)E(t) \rangle dt. \quad (3.14)$$

Функція E^* комплексно спряжена з функцією E . Спектральна густина сигналу і АКФ є Фур'є-перетворенням одна одної, і визначення залежності від часу однієї з них достатньо для обчислення іншої.

Детектори дозволяють зафіксувати частотний зсув в діапазоні від 1 Гц до 100 кГц. Залежність амплітуди сигналу від частотного зсуву – частотний спектр потужності – є розподілом Лоренца, із якого може бути знайдена характеристична частота, f_0 . Наприклад, для монодисперсних систем, якщо застосовується гетеродинна схема, виконується рівняння (3.16)

$$S(f) = I_R I \frac{2f_0}{f^2 + f_0^2}, \quad (3.15)$$

де f – кутова частота, I_R – інтенсивність опорного променя.

У випадку полідисперсних систем рівняння, аналогічне (3.16), має вигляд:

$$S(f)df = I_R I \frac{2f_0}{f^2 + f_0^2} df. \quad (3.16)$$

Перетворення частотних координат залежностей 3.16 і 3.17 з лінійних на логарифмічні дає пік, положення якого співпадає з характеристичною частотою:

$$S(x)dx = I_R I \frac{1}{e^{(x-x_0)} + e^{-(x-x_0)}} dx, \quad (3.17)$$

де $x = \ln(f)$ і $x_0 = \ln(f_0)$.

Таке перетворення може подолати проблему розв'язання математично некоректної задачі обчислення характеристичної частоти із рівнянь 3.16 і 3.17.

Характеристична частота зворотно пропорційна діаметру частинки, температурі, довжині хвилі лазера, в'язкості зразка і залежить від температури, кута розсіювання.

$$f_0 = \frac{1}{r_y} \frac{16\pi kT}{3\lambda^2 \eta} \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right). \quad (3.18)$$

Фоновий шум лазера, детектора і електронної системи обробки сигналу також можуть робити внесок до частотного спектра потужності. Цей внесок можна врахувати при вимірюванні сигналу фону і відняти від сигналу системи, що містить частинки. Частка шуму зростає зі зменшенням розміру частинок і відповідно з падінням інтенсивності розсіювання від них. Це визначає нижню межу розмірів частинок, придатних для частотного аналізу. Зазвичай встановлюється мінімальне відношення сигнал : шум як 5 : 1.

Контрольні питання до розділу 3

Рівень 1.

- 3.1. Дайте визначення АКФ першого і другого порядку.
- 3.2. Як із АКФ визначити дифузійні коефіцієнти монодисперсних систем?
- 3.3. Як визначається час кореляції?
- 3.4. Запишіть рівняння, що пов'язують наступні величини:
 - а) нормалізовані автокореляційні функції першого і другого порядку;
 - б) характеристичну частоту частотного розподілу розсіяного світла і радіус частинок;
 - в) коефіцієнт дифузії і радіус сферичних частинок;
 - г) коефіцієнт полідисперсності і константу затухання.

Рівень 2.

- 3.5. У чому полягає складність математичної обробки даних ДРС полідисперсних зразків?
- 3.6. Поясніть різницю між значеннями $\langle I(t)^2 \rangle$ і $\langle I(t) \rangle^2$. Яка величина більше?
- 3.7. Деяка система містить рівну кількість частинок діаметром 20 і 40 нм. Схематично нарисуйте для неї: а) автокореляційну функцію, б) диференціальний

розподіл за розмірами за кількістю частинок, в) диференціальний розподіл за розмірами за інтенсивністю розсіяного світла. Вкажіть назви осей відповідних графіків.

Рівень 3.

3.8. Знайдіть в літературі і проаналізуйте алгоритм для аналізу даних ДРС полідисперсних систем. Порівняйте його з описаними в підрозділі 3.3.

3.9. Наведіть приклади інших експериментальних методів, у межах яких доводиться розв'язувати математично некоректну задачу і способи подолання цієї проблеми.

3.10. При аналізі неякісних зразків на залежності АКФ від часу кореляції можуть з'являтися максимуми. Виходячи із визначення АКФ, поясніть, як це може відбуватися.

Література до розділу 3

1. Dynamic light scattering: applications of photon correlation spectroscopy / ed. by R. Pecora. New York: Plenum Press, 1985. 420 p.
2. Berne B. J., Pecora R. Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology, and physics. New York: Wiley Interscience Publication, 1990. 372 p.
3. Chu B. Laser Light Scattering. Basic Principles and Practice, 2-nd ed. London: Academic Press, 1991. 343 p.
4. Xu R. Particle characterization: light scattering methods. New York: Kluwer academic publishers. 2002. 397 p.
5. Bhattacharjee S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not? Journal of Controlled Release. 2016. Vol. 235. P. 337–351.

РОЗДІЛ 4

ЗАСТОСУВАННЯ ДИНАМІЧНОГО РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА



Даний розділ присвячений аспектам практичного застосування ДРС. В ньому описана будова приладів для ДРС, особливості пробопідготовки і вимоги до зразків, способів оцінки якості вимірювань. В кінці наведені найбільш цікаві приклади застосування ДРС для аналізу концентрованих зразків.

Ключові терміни: гомодинна, гетеродинна і крос-кореляційна схеми вимірювання, автокорелятор, швидкість підрахунку, атенюатор, перетин АКФ.

Ключові питання:

- Які основні елементи приладу для ДРС, їхнє взаємне розташування і функції?
- Який принцип роботи автокорелятора?
- Які вимоги до зразка існують і як привести зразок у відповідність цим вимогам?
- Які дії необхідно виконати для того щоб провести якісне вимірювання?
- Як правильно представити результати аналізу?
- Які техніки існують для аналізу концентрованих зразків?
- Які складнощі можуть виникнути при аналізі наночастинок металів?

4.1. Основні компоненти обладнання для визначення розмірів частинок методом ДРС

Кожний прилад для визначення розмірів частинок методом ДРС обов'язково обладнаний наступними елементами:

Джерело випромінення. У сучасних приладах використовуються лазери. Ці джерела дають монохроматичне когерентне випромінення, поляризоване перпендикулярно площині дослідження. Найбільш розповсюджені лазери з довжиною хвилі 632,8, 514,5 або 488 нм.

Оптична система, що складається з набору лінз і дзеркал, яка забезпечує фокусування вихідного променя або збір даних з певної точки зразка. До функцій оптичної системи може додаватися також регулювання інтенсивності сигналу, що забезпечується *атенюатором* (детальніше див. підрозділ 4.5).

Детектор забезпечує приймання первинного сигналу від зразка. Він повинен характеризуватися достатньою роздільною здатністю, щоб розрізнити сигнал через малі проміжки часу (близько наносекунд). Деякі прилади можуть бути обладнані декількома детекторами на різних кутах. Існує декілька схем детектування. В сучасних приладах частіше застосовують квадратичне детектування, коли реєструється сигнал, пропорційний інтенсивності розсіяної хвилі (або квадрату напруженості електричного поля).

У якості детекторів можуть використовуватися фотопомножувачі або лавинні світлодіоди. Останні мають більше переваг, адже характеризуються кращим співвідношенням сигнал : шум і оптимальним часовим розділенням. Водночас у лавинних світлодіодів є один істотний недолік: існує вірогідність ($\geq 2\%$) післяімпульсної генерації – появи артефактного імпульсу після первинного збудження. Це штучно знижує АКФ в області малих значень τ і значно ускладнює визначення розмірів частинок малого розміру (до 5 нм). Для нівелювання цього ефекту може використовуватися кореляція між двома детекторами на однаковому куті розсіювання, що пригнічує випадковий сигнал від післяімпульсної генерації.

Кюветне відділення – місце розташування зразка. Згідно з існуючими стандартами, кюветне відділення повинно бути обладнане термостатом, здатним забезпечувати сталість температури в межах $0,3^\circ\text{C}$. Похибка у визначенні розмірів при зміні температури оцінюється у 2% на кожен градус.

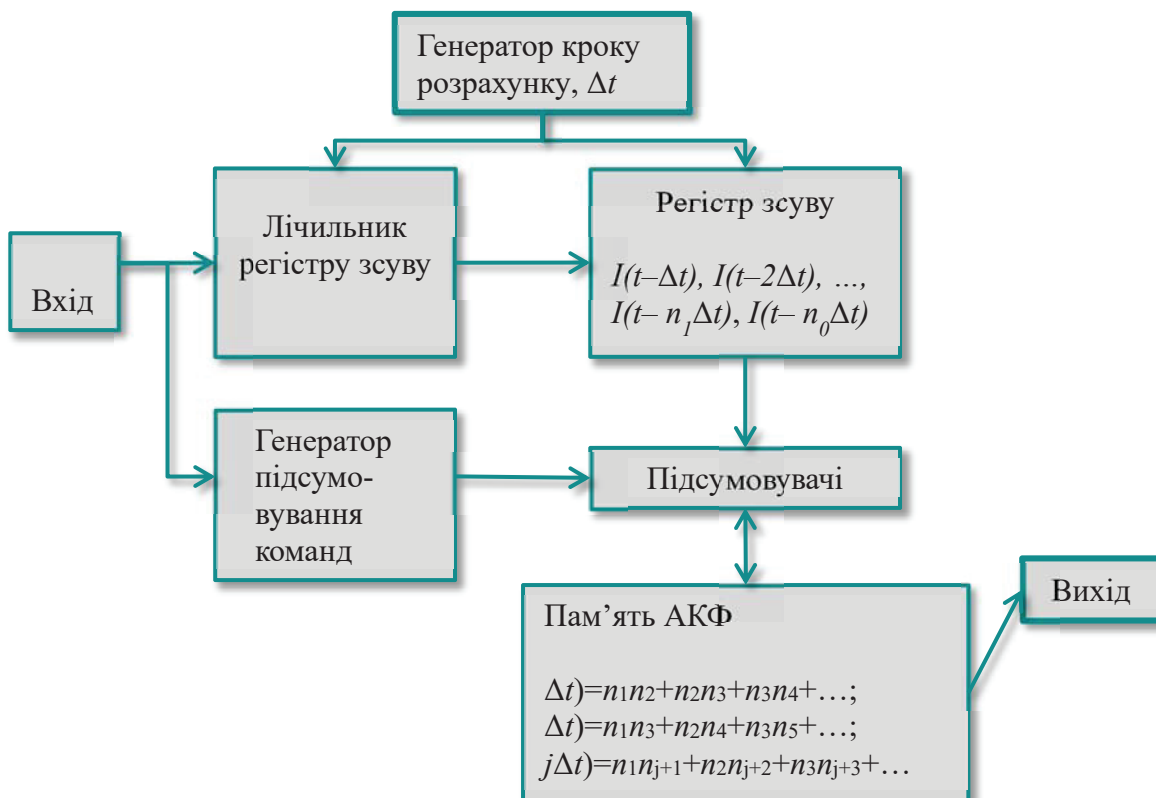


Рис. 14 . Блок-схема автокорелятора

*Автокорелятор*¹⁶ обчислює АКФ, аналізуючи сигнал від детектора в різні моменти часу. Розглянемо роботу типового цифрового автокорелятора більш детально. Це допоможе краще зрозуміти концепцію АКФ. Схематично будова автокорелятора представлена на рис 14.

Генератор кроку розрахунку поділяє час на рівні інтервали Δt . За цей час на *Вхід* подається деяка кількість імпульсів, що пропорційна інтенсивності світла на детекторі. Теоретично, саме значенням Δt визначається мінімальний розмір частинок, який можна визначити за допомогою методу ДРС (близько 0,3 нм). Однак через інші апаратні обмеження, пов'язані зокрема з недоліками детектора, мінімальний розмір збільшується і складає, як правило, 0,7 – 1 нм.

Кількість імпульсів підраховується у *Лічильнику регістру зсуву*, приче значення передається до *Регістру зсуву*, зміщуючи записи попередніх імпульсів (n_1, n_2, \dots, n_k), на 1 крок вперед, а *Лічильник регістру зсуву* обнулюється. Таким чином, на k -му проміжку у *Регістрі зсуву* містяться значення імпульсів АКФ (складається з $2\Delta t$ деци (льзов) каналів). На першому каналі міститься сума добутків n , що зафіксовані на сусідніх інтервалах часу: $\Delta t) = n_1n_2 + n_2n_3 + n_3n_4 + \dots$, на другому – сума добутків, що зафіксовані через проміжок у два інтервали: $g(2\Delta t) = n_1n_3 + n_2n_4 + n_3n_5 + \dots$, на j -му каналі значення $g(j\Delta t)$ розраховується як $g(j\Delta t) = n_1n_{j+1} + n_2n_{j+2} + n_3n_{j+3} + \dots$. Ці значення є хорошим наближенням до істинної ненормалізованої АКФ, якщо зміни $j\Delta t$) впродовж часу Δt є достатньо малими, при цьому $\Delta t \rightarrow \tau$.

Кожний імпульс, що входить до автокорелятора, потрапляє також до *Генератора підсумовування команд*, який дає сигнал *Підсумовувачам* додавати усі значення, що містяться у *Регістрі зсуву*, до значень автокореляційної функції відповідного каналу *Пам'яті АКФ*. За k -й період, що триває Δt секунд, накопичується n_0 сигналів, і на перший канал *Пам'яті АКФ* додається доданок n_0n_1 , на другий – n_0n_2 , на j -й – n_0n_j . Після закінчення періоду Δt ці значення перестають змінюватися, і починає формуватися наступний доданок.

Існує багато різновидів автокореляторів з різною ефективністю, ємністю лічильника регістру зсуву, кількістю каналів, діапазоном Δt . Із цих характеристик найбільш важливою є ефективність, з якою автокорелятор здатний приймати сигнал від детектора. Саме вона визначає статистичну якість даних і тривалість експерименту. Ефективність 100 % означає, що автокорелятор обробляє усі сигнали детектора, але на практиці цей параметр знижується для зменшення вартості приладу і полегшення впровадження автокорелятора до системи.

Ємність лічильника зсуву визначається його об'ємом пам'яті, тобто кількістю інформації (в бітах), яку здатен тримати лічильник в межах одного

¹⁶ При аналізі відхилень частоти розсіяного світла застосовується не автокорелятор, а спектральний аналізатор.

інтервалу. Чим більша інтенсивність сигналу, чим довші інтервали Δt і чим більші вимоги до якості даних, тим більша ємність лічильника потрібна. Якщо використовуються автокорелятори з малою ємністю лічильника, при вимірюванні необхідне попереднє сканування для оцінки і регулювання інтенсивності сигналу.

Кількість каналів пам'яті у сучасних автокореляторах з нелінійною структурою перестала бути визначаючим критерієм якості вимірювання. Вважається, що в найпростіших випадках п'яти каналів достатньо для отримання надійної характеристики АКФ. Однак зазвичай в автокореляторах використовують 64 – 256-канальну пам'ять.

4.2. Принципова схема приладу для визначення розмірів частинок методом ДРС

У всіх приладах, що використовують принцип ДРС, світло від джерела випромінювання через оптичну систему потрапляє на зразок, і розсіяне світло реєструється за допомогою детектора. Найбільш розповсюдженими є три схеми детектування: гомодинна, гетеродинна і крос-кореляційна.

Історично першими були розроблені прилади, в яких реалізовувався *гомодинний* принцип детектування, коли розсіяний промінь потрапляє безпосередньо на детектор (рис. 15А). Ця схема частіше застосовується в рутинному ДРС-аналізі.

При *гетеродинному* детектуванні (рис. 15Б) перед тим, як потрапити на детектор, розсіяний промінь зміщується з вихідним (опорним), що дає можливість спостерігати биття електромагнітних коливань або гетеродинну АКФ, і дозволяє отримувати достовірні результати навіть в умовах, коли параметри розсіяного і вихідного світла відрізняються мало. Детектор в гетеродинній схемі зазвичай розташований на малих кутах розсіювання. Ця схема знайшла широке застосування для визначення електрофоретичної рухливості методом електрофоретичного розсіювання світла.

З 2007 року набула популярності *крос-кореляційна* схема, що по суті є комбінацією двох гомодинних схем (рис. 15В). Зразок опромінюється одночасно двома різними променями (або від різних джерел випромінювання, або від одного після певної модифікації). Розсіяне світло потрапляє на два детектори, які розташовані на однакових кутах кожний по відношенню до свого променя. При цьому визначається кореляція сигналів на двох детекторах з виродженою парою векторів розсіювання, що приводить до ефективної реєстрації первинного розсіювання і заглушення сигналу розсіювання більш високих порядків як нескорельованих. Ця схема має багато переваг при дослідженні концентрованих зразків, які будуть обговорені в підрозділі 4.7.

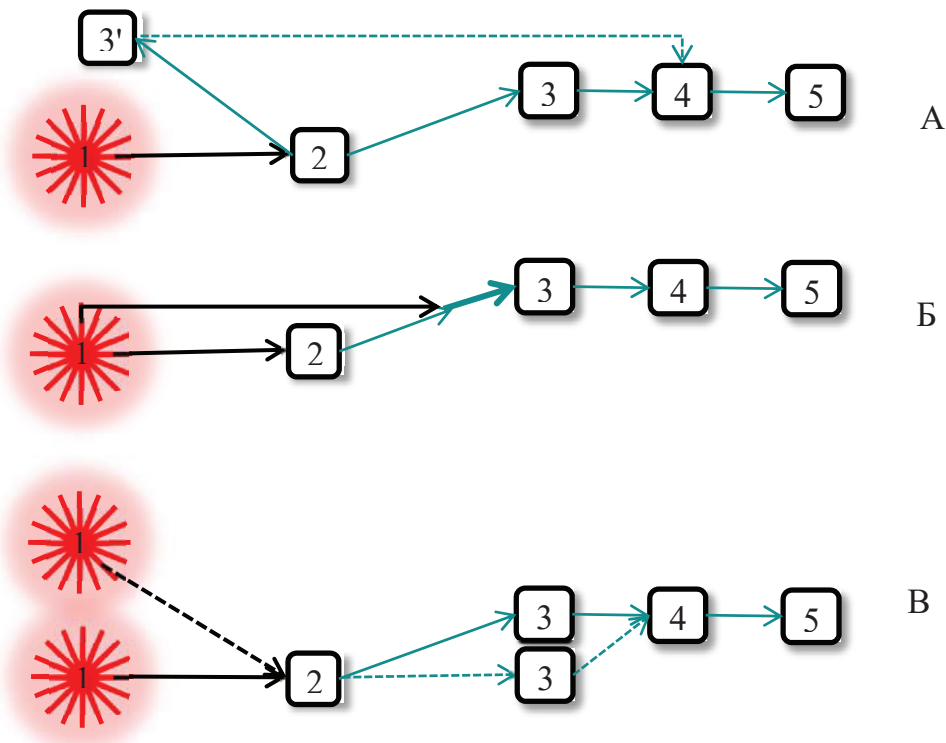


Рис. 15. Блок-схеми приладів для ДРС, побудованих за гомодинним (А), гетеродинним (Б) та крос-кореляційним (В) принципом. 1 – джерело випромінення, 2 – кюветне відділення, 3 і 3' – детектори, що фіксують розсіювання вперед і назад, відповідно, 4 – автокорелятор/корелятор (або спектральний аналізатор), 5 – обчислювальна система

Після розрахунку АКФ дані з автокорелятора передаються до обчислювальної системи, де відбувається визначення основних параметрів, оцінка рівня шуму та якості вимірювання. В результаті первинного аналізу АКФ можна отримати коефіцієнти дифузії, зважені за інтенсивністю розсіяного світла, які потім можуть бути перераховані в розподіли за розмірами за об'ємом і кількістю частинок. При цьому часто відбувається згладжування функції розподілу, а також вносяться припущення відносно форми частинок, що вносить невизначеність в кінцеві дані.

4.3. Підготовка проби

Зразок, придатний для вимірювання методом ДРС, повинен задовольняти наступним критеріям.

1. *Дисперсійне середовище є рідиною.* Вимірювання базується на аналізі світла, розсіяного частинками в броунівському русі, який реалізується тільки в рідині. Це накладає обмеження на агрегатний стан зразків.

2. *Розподіл частинок в об'ємі рівномірний, седиментація (як пряма, так і зворотна) виключена.* Це найголовніша вимога для застосування

методу ДРС. Вона зумовлена тим, що в основі розрахунків лежить аналіз випадкових флуктуацій інтенсивності, і будь-який направлений рух частинок буде спотворювати результати. Тому при проявах седиментації необхідно видалити великі частинки шляхом відстоювання або центрифугування. При презентації результатів ДЛС в такому випадку необхідно враховувати, що отримані розміри не репрезентують фракцію великих частинок.

3. *Зразок не містить забруднень.* Великі частинки пилу або бруду дають інтенсивний сигнал на детекторі, збільшуючи рівень шуму або, якщо забруднень багато, маскуючи маленькі частинки зразка. Найпоширенішим способом позбутися забруднень є фільтрування розчинів, яке детально обговорено нижче. У випадку частинок з низькою густиною (біомолекули, міцели ПАР тощо) можливе застосування центрифугування на помірних швидкостях. Так, було встановлено, що центрифугування на 4000 об/хв впродовж 30 хвилин у мікроцентрифужній пробірці не впливає на аналіт. Також хорошою практикою є підтримання чистоти робочого простору і уникнення запилення кювет, хімічного посуду і реактивів у процесі зберігання.

4. *Зразок має оптимальну концентрацію частинок,* яка залежить від характеристик приладу, а також від оптичних параметрів, розмірів частинок і полідисперсності системи. Якщо концентрація частинок замала, інтенсивність сигналу на детекторі буде недостатньою для отримання надійних даних. Для оптично м'яких і маленьких частинок нижня порогова концентрація зазвичай більша. Так, для того, щоб зафіксувати молекули сахарози, необхідний розчин з концентрацією не менше 15 – 20%. І навпаки, порогова концентрація колоїдного розчину діоксиду титану ($n_r=2,5$) складає менше 1%. У висококонцентрованих розчинах спостерігається множинне розсіювання і взаємодія частинок, яка буде заважати незалежному руху частинок. Очевидним способом зниження концентрації зразка є розбавлення, але потрібно пам'ятати, що при цьому може змінитися в'язкість середовища, розміри частинок або навіть відбутися їхня коагуляція. Існує декілька способів нівелювати множинне розсіювання світла за допомогою встановлення додаткових систем на прилад, що дозволяє збільшити верхню межу концентрацій системи. Ці способи будуть описані в підрозділі 4.7.

5. *Розмір частинок лежить в оптимальному діапазоні,* який складає від 1 до 10000 нм. Нижня межа визначається характеристиками автокорелятора, а саме – мінімальним значенням часу кореляції. Верхня межа частіше за все зумовлена необхідністю виключити процеси седиментації, характерні для достатньо великих частинок, і залежить від густини частинок і середовища, а також в'язкості системи.

6. *Відсутнє поглинання частинок.* Поглинання світла лазером частинками приводить до зниження інтенсивності і кореляції сигналу на детекторі.

Якщо смуга поглинання достатньо вузька, можливо підібрати джерело випромінення з іншою довжиною хвилі, де поглинання низьке або відсутнє. Так, для аналізу зелених зразків непридатний червоний лазер ($\lambda = 633$ нм), але можливе застосування зеленого лазера ($\lambda = 532$ нм).

7. *Відсутня флуоресценція частинок.* Флуоресцентне світло реєструється детектором як розсіяне, але, на відміну від останнього, флуоресценція є нескорельованою, що приводить до значного заниження АКФ і, як наслідок, заниження розмірів частинок. Для виникнення флуоресценції потрібно опромінення світлом, частота якого збігається з енергією збудження зразка. Тому, як і у випадку з поглинаючими зразками, можливо підібрати джерело світла з довжиною хвилі, яка не задовольняє цій вимозі і, як наслідок, не буде приводити до флуоресценції. Іншим розв'язком проблеми може бути додавання гасника – речовини, що пригнічує флуоресценцію, за умови, що він не впливатиме ані на розмір досліджуваних частинок, ані на реологічні властивості системи.

8. *Зразок характеризується низьким або середнім ступенем полідисперсності.* Ця вимога важлива на етапі апроксимації залежності АКФ від часу. Чим більша полідисперсність системи, тим більше експонент потрібно, щоб правильно описати цю залежність, водночас зі збільшенням кількості параметрів можуть з'являтися розв'язки, що не мають фізичного сенсу. Тому для ДРС вважаються придатними системи з коефіцієнтом полідисперсності (PdI) не більше 0,7 одиниць (детальніше про характеристики полідисперсності системи див. у підрозділах 1.3 і 1.4). Іншою проблемою може бути те, що за наявності в системі одночасно великих і маленьких частинок сигнал останніх може бути замаскований розсіюванням великих частинок, внаслідок чого маленькі частинки можуть не реєструватися взагалі. Полідисперсність зразка можна знизити, якщо видалити фракцію великих частинок центрифугуванням або фільтруванням, враховуючи при цьому, що отримані результати не будуть у повній мірі відповідати первинному розподілу за розмірами.

9. *Коефіцієнти заломлення частинок і дисперсійного середовища достовірно відомі.* Проаналізувавши процедуру обробки результатів вимірювання, можна побачити, що коефіцієнти заломлення не застосовуються для визначення коефіцієнтів дифузії частинок і розподілів за розмірами за інтенсивністю розсіяного світла. Ці параметри мають значення тільки на етапі перерахунку розподілу за розмірами за інтенсивністю розсіяного світла до об'ємного розподілу із застосуванням певної теорії розсіювання світла, тобто для оцінки відносної кількості частинок різного розміру.

10. *В'язкість розчину достовірно відома.* В'язкість відіграє значну роль при перерахунку коефіцієнта дифузії до радіуса частинок за рівнянням Стокса. Особливо критичним стає знання цього параметра в системах,

коли частинки суттєво впливають на в'язкість системи. Тоді використання значення η чистого розчинника веде до очевидно помилкових результатів. У цьому випадку при розрахунках за рівнянням (3.7) пропонується використовувати в'язкість розчину, а не дисперсійного середовища, обов'язково зазначаючи цю величину в звіті. Визначені таким чином розміри в загальному випадку не відповідають розмірам окремих частинок, тому що можуть містити внесок умовних колективних частинок, що виникли внаслідок взаємодії в розчині. Цей ефект можна нейтралізувати, екстраполювавши на нульове значення концентраційної залежності розмірів.

Для методу ДРС існує обмеження зверху для в'язкості системи, яке для нанометрових частинок складає приблизно 100 – 200 сПз.

Диспергування порошків у рідині

Метод ДРС придатний для аналізу виключно рідких систем, але це не означає, що за допомогою цього методу не можна визначити розміри частинок сухих порошкоподібних зразків. Це стає можливим за умови коректного розв'язання задачі диспергування зразка в рідкому розчиннику, яке стає першим етапом підготовки проби. Процедура диспергування регламентується міжнародним стандартом ISO 14887 “Sample preparation – Dispersing procedures for powders in liquids”. Вона може включати в себе наступні етапи.

1. *Підбір дисперсійного середовища.* З одного боку, розчинник не повинен вступати в хімічну реакцію з речовиною частинок, а також розчиняти, проникати в об'єм частинок або іншим чином впливати на розмір досліджуваних частинок, з іншого – достатньо сольватувати поверхню частинок, щоб забезпечити рівномірний розподіл частинок протягом часу вимірювання.

2. *Диспергування зразка.* Процес диспергування може тривати доволі довго (іноді десятки годин), тому актуальним є правильний підбір методів полегшення диспергування. До таких методів можна віднести механічне або ручне перемішування, обробку ультразвуком тощо. Слід зазначити, що ультразвук може вплинути на розмір частинок, а в окремих випадках і на їхній хімічний склад, тому його потрібно використовувати з обережністю.

3. *Використання стабілізаторів і поверхнево-активних речовин* виправдано, якщо в системі фіксуються ознаки втрати агрегативної стійкості. В цьому випадку в систему вводиться додаткова речовина (зазвичай неорганічна або органічна сіль, або нейонна ПАВ), яка збільшує заряд поверхні частинок та/або створює на поверхні захисний шар, що унеможливає агрегацію. Слід пам'ятати, що такі речовини можуть впливати на розмір досліджуваних частинок (частіше у бік збільшення).

Фільтрування зразків

Фільтрування є важливою процедурою підготовки зразків до аналізу методом ДРС для видалення забруднень і фракції великих частинок.

Наявність забруднень характерна зазвичай для полярних рідин, особливо розчинів солей. Водночас у неполярних розчинниках (бензен, толуен тощо) частинки пилу зазвичай залишаються на поверхні і практично не проникають вглиб системи. Тому розчини в неполярних розчинниках зазвичай більш чисті і не потребують фільтрування. При синтезі частинок фільтрувати можна вихідні розчини реагентів та розчинник, уникаючи таким чином втрат на фільтрі цільового продукту.

Існує багато фільтрів з різною формою, структурою мембрани, розміром пор. При виборі фільтра потрібно користуватися наступними критеріями:

1. *Хімічна сумісність*. Мембрана фільтру не повинна розчинятися розчинником зразка та реагувати з будь-якими його компонентами.

2. *Відсутність адсорбції аналіту на фільтрі*. Іншими словами, потрібно виключити зниження концентрації цільових частинок внаслідок фільтрування. Для контролю концентрації частинок використовують додаткові методи (спектрофотометрію, титрування тощо).

3. *Ліофільність (змочуваність) мембрани*. Неправильно підібраний фільтр може значно збільшити час фільтрування, тому змочуваність мембрани є важливим фактором. Для водних розчинів зазвичай використовують целюлозні фільтри, неполярні розчини фільтрують за допомогою мембран, виготовлених із нейлону, політетрафторетилену, поліпропіленкарбонату, поліетилену тощо.

4. *Відповідність розміру пор мембрани*. Вважається, що для повного проходження цільових частинок крізь фільтр розмір його пор повинен щонайменше втричі перевищувати розмір частинок.

5. *Відсутність речовин, які можуть екстрагуватися з мембрани*, забезпечується ступенем очищення мембрани від сторонніх домішок, що можуть залишитися на ній на виробництві.

4.4. Вимірювання

Перед вимірюванням кюветне відділення перевіряється на відсутність пилу і бруду. Для стабілізації інтенсивності лазера і прогріву кюветного відділення до потрібної температури необхідно ввімкнути прилад за 15 – 30 хвилин до вимірювання.

Вибір кювет для вимірювань зумовлений особливостями конфігурації приладу, а також кількістю зразка. Якщо детектори розташовані на великих і маленьких кутах розсіювання, можна застосовувати спектрофотометричну кювету з двома прозорими стінками. Для детектора на куті 90° необхідні лише флуоресцентні кювети з чотирма прозорими стінками. Зустрічаються також кювети циліндричної форми, але вони менш розповсюджені. Також

можливе використання мікрокувет, які мають звужену нижню частину, що дозволяє знизити мінімальний об'єм зразка до 50–100 мкл. Матеріал і форму кювет потрібно враховувати при вимірюванні. Найкращі оптичні характеристики мають скло і кварц, які характеризуються низьким заломленням, тому спостережений кут розсіювання ближче до фізичного кута, утвореним детектором, об'ємом розсіювання і напрямом світла, що пройшло через кювету. Пластикові кювети мають більше заломлення, а також легко дряпаються, тому користуватися ними потрібно з обережністю, особливо у випадку зразків зі слабким сигналом. До того ж неводні розчинники можуть розчиняти матеріал пластикових кювет, що значно обмежує їхнє застосування.

Заповнення кювети. Кювета для вимірювання обережно заповнюється підготовленим зразком, задалегідь перевіряється сумісність матеріалу кювети і компонентів зразка. Потрібно пам'ятати, що стінки пластикових кювет не можна протирати навіть оптичним папером, очищати їх потрібно тільки шляхом промивання або потоком повітря. Після заповнення контролюється відсутність пухирців повітря, видимих частинок або осаду в кюветі, а також прозорість її стінок в області розсіювання. За наявності таких необхідно повторити заповнення кювети або замінити її.

Після переміщення кювети до кюветного відділення її необхідно *термостатувати* до початку вимірювання, враховуючи, що для зміни температури 1 мл зразка на 1 градус потрібно приблизно 4 хвилини.

Для кожного зразка рекомендовано *проводити не менше трьох вимірювань* тривалістю не менше 60 секунд. Під час вимірювання фіксуються дані про склад зразка, час вимірювання і його тривалість, температуру, коефіцієнти заломлення середовища і частинок, в'язкість зразка, довжину хвилі лазера, кут вимірювання, а також концентрацію частинок, якщо вона відома.

Вибір кута вимірювання. Як було зазначено в підрозділі 1.4, розсіювання вперед збільшується зі збільшенням розміру частинок. На малих кутах розсіювання збільшується внесок великих частинок, які з великою вірогідністю можуть виявитися частинками бруду. Тому, згідно зі стандартами, для більшості систем рекомендовано проводити вимірювання на великих кутах. Вийняток є особливі випадки, коли потрібно проаналізувати розміри частинок великого розміру в присутності великої кількості малих або при появі артефактного піка, що відповідає малим частинкам на розподілі за розмірами (див. підрозділ 4.8). Також розсіювання вперед часто застосовується для визначення електростатичного потенціалу, що описано в розділі 5.

Контроль якості під час вимірювання. Впродовж вимірювання необхідно контролювати необроблені дані: сигнал на детекторі та АКФ, як описано в наступному підрозділі. Вимірювання потрібно зупинити, якщо спостерігаються сильні сплески інтенсивності сигналу на детекторі, які ідентифікують забруднення зразка, інтенсивність сигналу не відповідає визначеному оптимальному інтервалу, або АКФ спадає немонотонно.

Для перевірки впливу множинного розсіювання рекомендується за можливості проводити вимірювання для щонайменше двох концентрацій частинок, які розрізняються щонайменше вдвічі, за умови, що при збільшенні концентрацій не очікується агрегації, коагуляції тощо.

Після вимірювання необхідно перевірити відсутність осаду та пухирців повітря на стінках. Якщо відбулося осадження, дослідник приймає рішення, чи достатньо воно мало для того, щоб вважати результати аналізу достовірними або визнати зразок непридатним для ДРС.

4.5. Контроль якості вимірювання

Через особливості методу ДРС – чутливості експериментальних даних до якості зразка, методу математичної обробки і налаштувань оптичної системи – великого значення набуває оцінка якості вимірювання і розрахунку. Вона починається на етапі вимірювань з аналізу параметрів вимірювання і включає критерії, описані нижче.

1. *Інтенсивність сигналу на детекторі в залежності від часу.* Програмне забезпечення деяких приладів надає можливість спостерігати сигнал на детекторі в процесі вимірювання. Цей сигнал хаотично змінюється у часі навколо середнього значення інтенсивності – базової лінії (рис. 16).

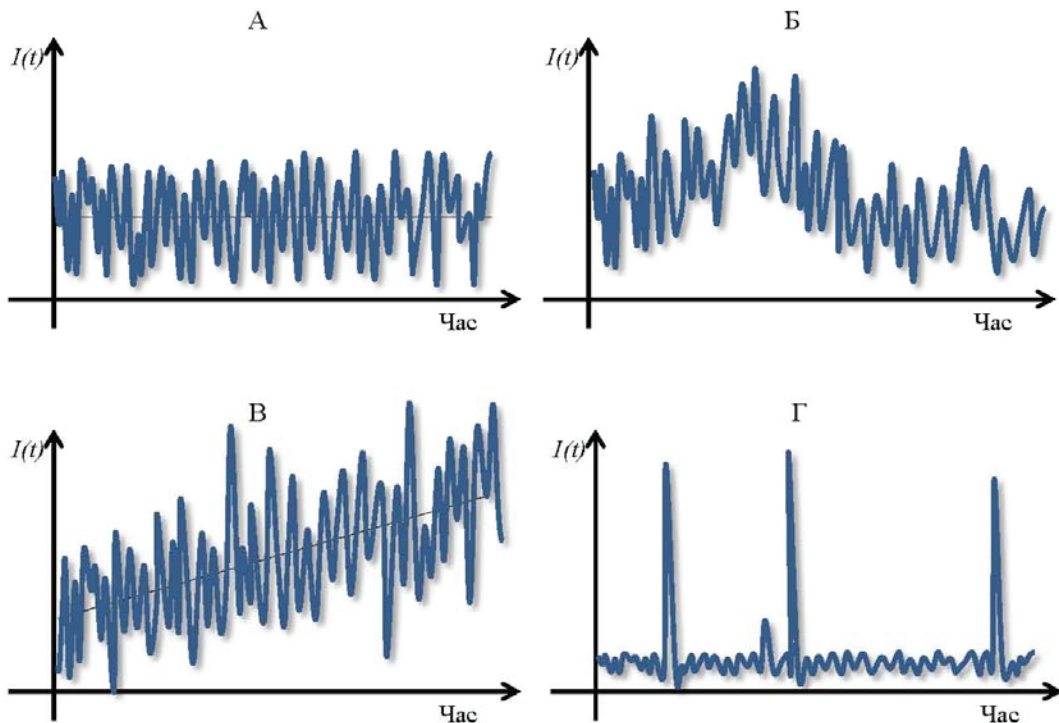


Рис.16. Залежність інтенсивності сигналу на детекторі від часу: а) якісні дані, б) зміни базової лінії внаслідок температурних флуктуацій, в) зростання базової лінії внаслідок збільшення середнього радіуса частинок або нагрівання зразка, г) поодинокі великі флуктуації інтенсивності, викликані розсіюванням на забрудненнях зразка

Для характеристики якості вимірювань можуть застосовуватися усереднена інтенсивність сигналу, атенюатор, базова лінія, характер флуктуацій інтенсивності.

Усереднена інтенсивність сигналу. Цей параметр характеризується швидкістю підрахунку (*count rate*), kcps – кількістю тисяч імпульсів на детекторі, зареєстрованих за секунду. Оптимальною інтенсивністю сигналу є 200 – 500 kcps . Завищення інтенсивності, окрім великої концентрації зразка, може бути проявом забруднення стінок кювети або відблисками від них.

Для розширення діапазону концентрацій у бік більш концентрованих зразків використовується світловий фільтр – *атенюатор* (*attenuator*). Так, в приладі Zetasizer NanoZS застосовується набір атенюаторів з різним рівнем послаблення: 99,9%, 99,7%, 99%, 97%, 90%, 70%, які позначаються числами від 5 до 10, відповідно. Якщо атенюатор позначається числом 11, світлові фільтри не застосовуються і послаблення не відбувається. Граничні значення атенюатора означають, що інтенсивність розсіяного світла знаходиться на межі фіксування детектора, де вже можливі небажані явища, як то множинне розсіювання або зниження відношення сигнал : шум.

Якщо потрібно порівняти інтенсивність розсіяного світла декількох зразків у різних вимірюваннях, можна скористатися параметром *похідна швидкість підрахунку* (*derived count rate*)¹⁷, який характеризує усереднену інтенсивність сигналу за відсутності послаблення.

При спостереженні базової лінії сигналу можна простежити зміну усередненої інтенсивності сигналу впродовж вимірювання. Зміна базової лінії може вказувати на зміну температури системи або зміну розмірів частинок (рис. 16 Б, В).

Характер флуктуацій інтенсивності також дає цінну інформацію про стан досліджуваної системи. Якщо зразок якісний, інтенсивність сигналу рівномірно коливається навколо середнього (рис. 16А). Наявність піків, які значно перевищують базову лінію (рис. 16 Г) свідчить про високий ступінь забрудненості зразка.

2. *Параметри АКФ* можуть дати багато інформації про якість зразка. Серед них виділяють два найважливіших.

– *рівень шуму АКФ* найлегше визначити за зовнішнім виглядом залежності АКФ від часу. Про високе відношення сигнал : шум і належну якість вимірювань свідчить монотонно спадаюча АКФ, без виражених

¹⁷ В ідеальному експерименті похідна швидкість підрахунку збігається з сигналом, що дає статичне розсіювання світла. Але в дійсності в статичному розсіюванні світла не застосовують атенюатор через неоднозначність коефіцієнта послаблення. Окрім того, час вимірювання в станньому методі обмежується зазвичай 20 мілісекундами, тоді як час кореляції в динамічному розсіюванні світла може перевищувати 10 секунд.

піків. Кількісно цей параметр можна оцінити за значенням критерію якості апроксимації експериментальних даних (χ^2).

Близькість базової лінії до 1 (для АКФ) або 0 (для коефіцієнта кореляції) також є ознакою низького рівня шуму. В іншому випадку піки на базовій лінії можуть привести до появи на розподілі за розмірами артефактних піків на розподілі в області великих частинок. Для уникнення цього явища застосовують зважування даних (див. підрозділ 3.3). Наявність піків на базовій лінії АКФ може бути ознакою седиментації або іншого направлено руху частинок;

– точка перетину АКФ з віссю ординат (Intercept). Із визначення нормалізованої АКФ випливає, що в ідеальному експерименті цей параметр наближується до 2 (або до 1 для коефіцієнта автокореляції). Відхилення в будь-яку сторону свідчить про недостатню якість експериментальних даних. Заниження перетину (нижче 0,8 для коефіцієнта автокореляції) спостерігається при множинному розсіюванні світла, флуоресценції зразка, температурних флуктуаціях. Завищення перетину може свідчити про високу забрудненість зразка і занижене відношення сигнал : шум. Часто завищенню перетину відповідають значні флуктуації інтенсивності сигналу, зображені на рис. 16 Г.

Через те що в реальному експерименті неможливо визначити АКФ при $\tau = 0$, для розрахунку перетину використовуються сигнали на перших каналах автокорелятора, наприклад, на другому ($g_1(\tau_2)$) і третьому ($g_1(\tau_3)$) за формулою:

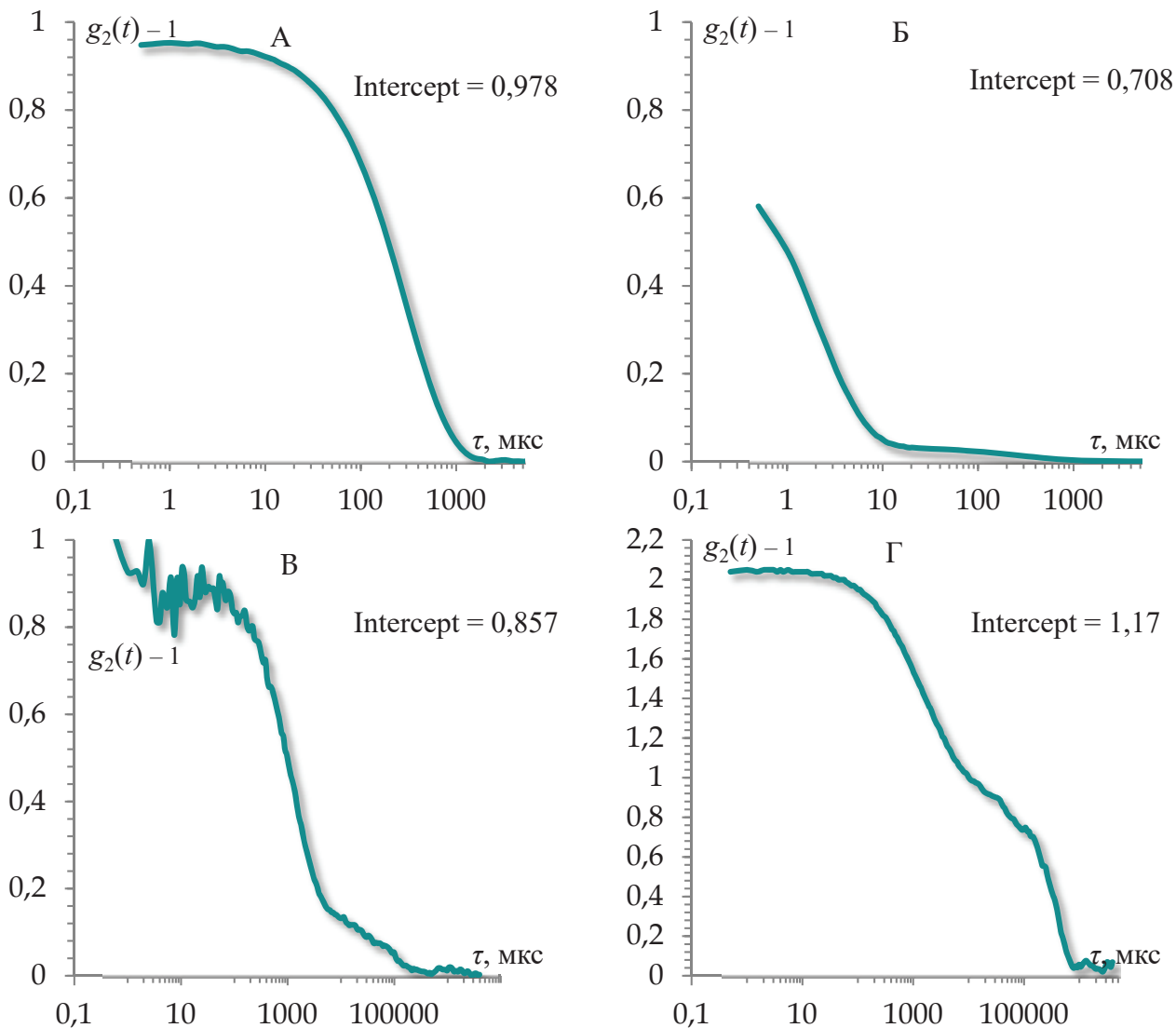
$$\text{Intercept} = 2 \cdot g_1(\tau_2) - g_1(\tau_3). \quad (4.1)$$

– Якість вимірювання розмірів (*Size merit*) є кількісною характеристикою відношення сигнал : шум і може бути вирахована за формулою:

$$\text{Size merit} = \left(\frac{\text{Intercept}+1}{\text{Baseline}+1} - 1 \right) \cdot 100\%. \quad (4.2)$$

Занижене значення цього параметра (менше 50) є проявом низького сигналу на детекторі, якщо значення перевищує 100, це свідчить про нерівномірний розподіл частинок у зразку, флуктуації концентрації частинок або наявність забруднень.

Приклад 8. Проаналізуйте наведені залежності коефіцієнта автокореляції від часу кореляції і зробіть висновок про характер розподілу і якість експериментальних даних.

**Розв'язок**

Візуальне спостереження АКФ дає змогу оцінити такі параметри, як відношення сигнал : шум, а також перетин. Додатково вид АКФ дає уявлення про розміри частинок, а також кількість піків у розподілі за розмірами. Важливим параметром є перетин АКФ з віссю ординат, який повинен потрапляти в інтервал 0,65 – 1,1.

А. В першому випадку характеристики АКФ відповідають критеріям якості. Виражене плато в області малих часів кореляції свідчить про середній або великий розмір досліджуваних частинок. На залежності АКФ від часу кореляції наявний один стрибок. Це може бути свідченням присутності в системі одного або декількох близьких за розмірами класів частинок.

Б. Параметри наданої АКФ також свідчать про високу якість вимірювання. Спостерігається два стрибки, що є проявом наявності щонайменше двох груп частинок, які значно відрізняються за розмірами.

В. На плато і в області базової лінії наявний шум, що імовірно є наслідком низького сигналу на детекторі або седиментації. З огляду на величину перетину в межах допустимих значень, для остаточного висновку про придатність результатів для обробки потрібна додаткова інформація про інші критерії якості.

Г. Окрім наявності невеликого шуму на базовій лінії, привертає увагу завищений перетин, що є проявом недостатньої якості зразка. Найбільш вірогідно, наданий зразок непридатний до вимірювань. Якщо погіршення якості даних викликане забрудненнями, то фільтрування може поліпшити ситуацію.

3. *Якість апроксимації певним алгоритмом* дозволяє обрати найоптимальніший алгоритм. Для її оцінки використовують стандартні підходи: величину χ^2 , аналіз залишків тощо. Однак при аналізі слід враховувати особливості АКФ, а саме – велику чутливість до похибок при великих часах кореляції (на останніх каналах автокорелятора). Саме цей інтервал зазвичай робить найвагоміший внесок у величину χ^2 і може дати додатковий пік на розподілі за розмірами в області великих частинок. Для зменшення впливу шуму загальноживаною стала практика відсікання при аналізі останніх каналів автокорелятора; це зазвичай не впливає на положення інших піків розподілу.

4. *Повторюваність результатів.* Через особливості методу ДРС важливо багаторазово повторювати вимірювання, оскільки це дозволяє відстежити не тільки небажані процеси у розчині (розчинення, агрегацію, коагуляцію, флокуляцію), але і нестабільність розв'язку, отриманого за допомогою того чи іншого алгоритму. За міжнародними стандартами, результати N вимірювань монодисперсних систем з розмірами частинок 50–200 нм вважаються повторюваними, якщо відхилення параметра $100 \cdot \sigma / Z\text{-ave}$, де σ – стандартне відхилення для $(1-N)$ ступенів свободи, не перевищує 2%. Результати, отримані в різних лабораторіях, вважаються відтворюваними, якщо відхилення розмірів не перевищує 5%.

5. *Використання стандартів розмірів.* Незважаючи на те, що метод ДРС не потребує використання стандартів при аналізі, корисно робити оцінку якості вимірювання, визначаючи розміри частинок з відомими розмірами – стандартів розмірів.

Стандарти розмірів дисперсних систем повинні відповідати наступним критеріям:

- *Розмір частинок не повинен змінюватися у часі.* Це означає, що вони не повинні розчинятися, набухати або коагулювати у даному дисперсійному середовищі. Для цього важливий правильний підбір розчинника, а також складу системи (стабілізуючі електроліти, рН середовища тощо).

- *Частинки не повинні бути оптично м'якими,* тобто їхній коефіцієнт заломлення повинен істотно відрізнитися від коефіцієнта заломлення середовища. Оптична жорсткість системи дозволяє отримати більш якісний сигнал на детекторі.

- *Коефіцієнти заломлення частинок і середовища повинні бути достовірно відомі* з відхиленням не більше 0,5%. Як було сказано вище, коефіцієнти заломлення мають значення при перерахунку розподілу за розмірами від інтенсивності розсіяного світла до об'єму.

- *В'язкість системи повинна бути достовірно відома.* Це потрібно для достовірного розрахунку розмірів частинок із дифузійних коефіцієнтів.

- *Концентрація домішок і забруднень повинна бути достатньо малою.*

– Усі оптичні і фізичні параметри повинні задовольняти вимогам наданого приладу.

Найбільш розповсюдженими стандартними зразками є сферичні частинки полістирену (латексу) у воді. Методика їхнього синтезу є достатньо простою і дозволяє отримати системи з розмірами від 20 до 200 нм з вузьким (відхилення в межах 5%) розподілом. Також зареєстрований стандарт розподілу за розмірами у вигляді скляних кульок.

6. *Порівняння отриманих результатів з очікуваними.* Через невизначеність вибору алгоритму і параметрів обробки АКФ корисно мати апріорну інформацію про систему і контролювати її відповідність отриманим результатам. Це дозволить виявити артефактні піки або ідентифікувати помилки в процедурі розрахунків.

4.6. Представлення результатів вимірювання

Результати ДРС аналізу повинні містити наступну інформацію: середній розмір частинок і його невизначеність, полідисперсність зразка (наприклад, PdI), інформацію, необхідну для повної ідентифікації зразка (матеріал, форма частинок, гомогенність тощо), інформацію про пробопідготовку (спосіб диспергування в рідині, деталі фільтрування, розбавлення проби тощо), коефіцієнти заломлення частинок і середовища, в'язкість середовища, умови вимірювання (назва і модель використаного приладу, довжина хвилі лазера, вид кювети, тривалість вимірювання, кількість прогонів у кожному вимірюванні, температура, застосування атенюатора, кут вимірювання), деталі обробки даних (кількість вимірювань, алгоритм розрахунку).

Якщо спостерігається статистично значима концентраційна залежність розмірів і полідисперсності зразка при відсутності процесів міцелоутворення або агрегації, для оцінки істинних розмірів частинок рекомендовано наводити результати їхньої екстраполяції на нульову концентрацію або дані для найнижчої концентрації.

4.7. Концентровані розчини: множинне розсіювання

Як відомо, в основі розрахунків розмірів частинок із даних ДРС лежить припущення, що усі фотони, що потрапили на детектор, розсіяні тільки один раз, тобто за умови відсутності розсіювання вищих порядків (вторинного, третинного тощо). Це можливо лише в розбавлених розчинах, тоді як при збільшенні концентрації підвищується імовірність, що розсіяний фотон зустрине ще одну частинку і розсіється на ній, тобто

відбудеться вторинне розсіювання. Якщо вторинно розсіяний фотон розсіється знову, відбудеться третинне розсіювання і т.д.

Кількісно вірогідність множинного розсіювання можна схарактеризувати відношенням середньої відстані, S , яку може подолати фотон у системі без зіткнення з іншою частинкою до розміру частинки, d . Якщо $S/d \gg 1$, система виглядає прозорою, більшість фотонів проходить крізь зразок без розсіювання, деяка частина розсіюється один раз, вірогідність вторинного розсіювання зневажливо мала. При $S/d \approx 1$ вірогідності подій, коли фотон не розсіється, розсіється один раз або розсіється кілька разів, співставні за порядком. Такі системи виглядають каламутними, але крізь них все ще можна побачити світло, що пройшло. В ситуації, коли $S/d \ll 1$, переважає множинне розсіювання, вірогідність того, що промінь пройде крізь систему, зневажливо, тому система виглядає непрозорою. Прикладами таких систем є нерозбавлене молоко або фарба.

Якщо множинне розсіювання виражене сильно, кореляція сигналу зменшується, залежність АКФ від часу спадає швидше, що приводить до заниження розмірів досліджуваних частинок іноді на декілька порядків або до появи артефактних піків на розподілі за розмірами в області малих розмірів, які не відповідають реальним розмірам частинок.

Очевидним розв'язком цієї проблеми є розбавлення зразка, але це не завжди можливо. Тому було знайдено декілька методів зниження внеску множинного розсіювання, які дозволяють досліджувати більш концентровані зразки. Далі ми коротко опишемо деякі з них.

Зміна довжини оптичного шляху

В залежності від характеристик досліджуваного зразка, можна обрати оптимальне положення точки (об'єму) розсіювання у кюветі (рис. 17), що дозволяє збільшити верхню допустиму концентрацію зразка, залишаючи можливість дослідження розбавлених систем. Якщо об'єм розсіювання знаходиться близько до краю кювети, вірогідність зустрічі розсіяного променя з іншою частинкою істотно зменшується, тому ефективно знижується і вплив

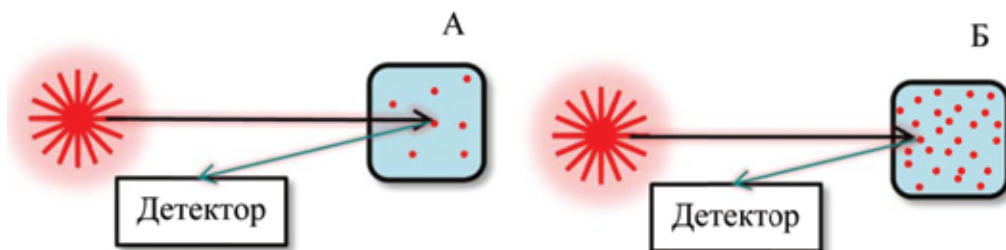


Рис. 17. Положення точки розсіювання в кюветі при вимірюванні розмірів частинок методом ДРС в центрі кювети (А) і близько до краю кювети (Б)

множинного розсіювання. В той же час дещо зростає розсіювання від стінок кювети, але в концентрованих системах воно залишається зневажливо малим у

порівнянні з розсіюванням зразка. В розбавлених системах сигнал від частинок слабкий, розсіювання від стінок стає помітним, тому збір даних у цих системах повинен здійснюватися із центра кювети.

Крос-кореляційна схема детектування

Крос-кореляційна схема зображена на рис. 15 В. В експерименті здійснюється розсіювання одночасно двох променів з одним вектором розсіювання в одному розсіюючому об'ємі. В такому експерименті внесок первинного розсіювання буде ідентичним для обох детекторів, тоді як внесок множинного розсіювання буде різним і статистично нівелюється.

В такому експерименті розраховується не автокореляційна, а *крос-кореляційна функція*, яка несе інформацію тільки про первинне розсіювання і визначається наступним рівнянням:

$$\langle I_1(t)I_2(t + \tau) \rangle = \lim_{\tau_t \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau_t} \int_0^{\tau_t} I_1(t)I_2(t + \tau)dt . \quad (4.3)$$

Принциповим недоліком крос-кореляційної схеми є те, що на кожному детекторі разом з розсіюванням з бажаним вектором розсіювання від одного джерела світла реєструється також небажане розсіювання від іншого джерела. Це приводить до значного (чотирьохразового) зниження перетину крос-кореляційної функції. В сильно концентрованих зразках, де лише незначна частка світла відповідає первинному розсіюванню, перетин крос-кореляційної функції може виявитися співставним з шумовими відхиленнями базової лінії.

Для подолання цього недоліку розроблені спеціальні схеми вимірювання, коли сигнали від двох променів розділяються у часі за допомогою модуляції вихідних променів. Це дозволяє ефективно підвищити перетин крос-кореляційної функції, зберігаючи при цьому ефективне пригнічення множинного розсіювання.

Дифузійно-хвильова спектроскопія (ДХС)

Це різновид ДРС, який розроблений для аналізу найконцентрованіших розчинів з вираженим множинним розсіюванням світла. В таких умовах відстань, яку може подолати фотон між зіткненнями з іншими частинками, S , менша, ніж довжина його хвилі, і час між такими зіткненнями набагато менший часу, необхідного для подолання досліджуваними частинками відстані, співставної з довжиною хвилі світла. Таким чином, вважають, що вимірювання відбувається у квазістаціонарному стані. В цьому випадку сигнал на детекторі завжди обумовлений не одним, а багатьма актами розсіювання, кут розсіювання не відіграє великої ролі, зареєстроване на детекторі світло деполаризоване, а флуктуації інтенсивності відбуваються

швидше, ніж у класичному ДРС. Шлях розсіяного світла в розчині при розрахунках розглядається аналогічним до шляху матеріальних частинок при дифузії, що спрощує аналіз АКФ.

Прилад для ДХС може бути організований за гомодинною або гетеродинною схемою, остання дозволяє ефективно збільшити відношення сигнал : шум. Існує два різновиди ДХС, які відрізняються положенням детектора відносно джерела випромінювання. В ДХС зворотного розсіювання детектор і джерело випромінювання знаходяться з одного боку від зразка, у висококонцентрованих зразках фотон не має змоги проникнути глибоко в розчин, і фіксується сигнал від декількох актів розсіювання поблизу стінки кювети. Через це ДХС зворотного розсіювання потребує лазера меншої інтенсивності, триває більше часу через необхідність накопичення даних і складніша в інтерпретації даних, адже ступінь деполяризації розсіяного світла може сильно змінюватися в залежності від того, скільки актів розсіювання передувало потраплянню світла в детектор. У *трансмісійній* ДХС реєструється розсіювання вперед, і саме цей різновид частіше використовується для аналізу, незважаючи на те, що він вимагає застосування більш потужного джерела випромінювання.

В результаті аналізу залежності АКФ від часу кореляції розраховується середньоквадратичний зсув, що відповідає амплітуді зміщення частинок у системі як функції від часу. Цей параметр кількісно визначає рух частинок у зразку, із залежності його від часу можна отримати інформацію щодо розмірів частинок (для зразків з низькою в'язкістю) або мікрореологічних властивостей зразка і його стабільності (для зразків з високою в'язкістю).

На закінчення хочемо нагадати, що, незважаючи на ефективне пригнічення множинного розсіювання описаними вище методами, у висококонцентрованих розчинах значно збільшується вірогідність між частинковою взаємодією, яка приводить до зменшення незалежного броунівського руху частинок. У таких умовах коефіцієнт дифузії більше не характеризує окрему частинку, а є функцією розміру сукупності взаємодіючих між собою частинок. Як наслідок, розрахований діаметр буде відповідати деякій уявній колективній частинці і може бути далеким від розмірів окремої частинки.

4.8. Дослідження наночастинок металів

В деяких системах, що містять наночастинок металів, проявляється локалізований плазмонний резонанс, що приводить до інтенсивного забарвлення розчинів. Це потрібно враховувати в експерименті ДРС, правильно обираючи довжину хвилі джерела випромінювання, щоб уникнути її співпадіння з максимумом спектра поглинання. Окрім того, наночас-

тинки металів оптично жорсткі, що підвищує інтенсивність розсіяного світла і знижує мінімальну і максимальну концентрацію, оптимальну для аналізу методом ДРС.

Важливою особливістю деяких золь металів, яка була відмічена багатьма дослідниками, є поява на розподілі за розмірами додаткового піка, сильно зміщеного в бік малих діаметрів, що не відповідає реально існуючим частинкам. Це явище особливо виражене при збільшенні концентрації частинок, а також у випадку анізотропних частинок. При перерахунку розподілу за інтенсивністю до розподілу за об'ємом і кількістю частинок такий артефактний пік стає головним, а іноді і єдиним, що приводить до неправильної інтерпретації даних ДРС. Приклад подібного розподілу представлений на рис. 18.

Якщо виключити ефекти множинного розсіювання світла, які також можуть проявлятися як піки в області малих розмірів, головною причиною появи артефактного піка називають вплив обертальної дифузії частинок, який може приводити до спаду АКФ в області малих часів кореляції.

У такій ситуації шляхом уникнення помилок є відсікання перших каналів автокорелятора на етапі обробки даних або встановлення затримки реєстрування АКФ на етапі вимірювання. Це дозволить не враховувати падіння АКФ внаслідок впливу обертальної дифузії і отримати розподіл, що відповідає розмірам реальних частинок. Альтернативою є вимірювання на малих кутах вимірювання (реєстрування розсіювання вперед), що підвищує внесок піків на розподілі, що знаходяться справа (див. підрозділ 2.4).

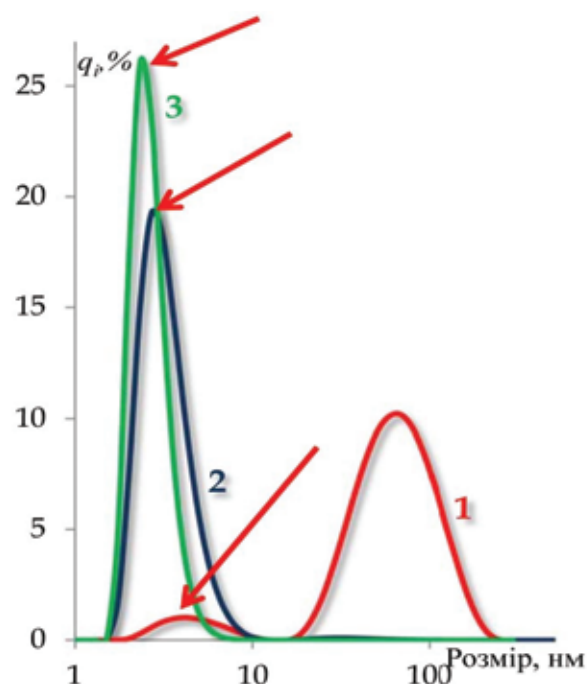


Рис. 18. Розподіли за розмірами за інтенсивністю (1), об'ємом (2) і кількістю частинок (3) колоїдного розчину нанозірок золота з розмірами 90 нм (за даними трансмісійної електронної мікроскопії). Піки, відмічені стрілками, є проявом обертальної дифузії

4.9. Мікровіскозиметрія ДРС

Визначення в'язкості розчинів є ще одним, однак менш розповсюдженим, способом використання ДРС. Беззаперечною перевагою цього методу є відсутність у рідині макроскопічних потоків, що дозволяє

визначити її істинну в'язкість, уникаючи збурюючих факторів, які можуть привести до коагуляції зразків, зокрема розчинів білків. Окрім цього, до переваг слід віднести малий об'єм зразка, необхідний для аналізу, а також швидкість вимірювання.

Для визначення в'язкості в досліджуваній зразок додаються частинки-трасери, наприклад, наночастинки полістирену, з добре відомим гідродинамічним діаметром, які обумовлюють більшу частину розсіяного світла на детекторі. Після вимірювання і обробки залежності АКФ від часу в'язкість розраховується за рівнянням 3.8.

Як і в будь-якому експерименті ДРС, до зразків висуваються вимоги відсутності множинного розсіювання, седиментації і забруднень.

Контрольні питання до розділу 4

Рівень 1.

- 3.1. Перелічіть основні елементи приладу для ДРС і опишіть, як вони організовані.
- 3.2. Перелічіть вимоги, які висуваються для зразка, підготовленого для аналізу методом ДРС.
- 3.3. Коротко опишіть основні етапи диспергування проби.
- 3.4. На основі матеріалу із підрозділу 4.5 визначте критерії, за якими можна оцінити якість вимірювання, і заповніть таблицю.

Критерій якості	Оптимальне значення для якісного вимірювання

3.5. Перелічіть способи аналізу концентрованих розчинів у порядку збільшення верхньої допустимої межі концентрацій.

3.6. Поясніть різницю між гомодинною, гетеродинною і крос-кореляційною схемами вимірювання. В чому переваги і недоліки кожної?

Рівень 2.

3.6. Який тип АКФ (першого чи другого порядку) розраховується в автокореляторі, описаному в підрозділі 3.2?

3.7. Проаналізуйте матеріал розділу і визначте, за якими ознаками можна прийти до висновку, що зразок не придатний до аналізу методом ДРС. Вкажіть, чи можливо усунути невідповідності і яким чином. Заповніть таблицю.

№	Причина невідповідності зразка	Ознаки	Спосіб подолання проблеми
1.	Відбувається седиментація		
2.	У зразку наявні забруднення		
3.	Концентрація частинок зовелика		
4.	Концентрація частинок замала		
5.	Зразок поглинає світло лазера		
6.	Зразок флуоресціює		
7.	Зразок є занадто полідисперсним		

3.8. Чи для всіх систем обов'язкові етапи диспергування і фільтрування при пробопідготовці? Відповідь обґрунтуйте.

3.9. На рис. 13 покажіть, яка ділянка АКФ обчислюється першими каналами автокорелятора. Як буде виглядати крива, якщо перші канали вимкнуті?

3.10. Які канали автокорелятора найбільш інформативні при визначенні розмірів маленьких частинок, а які – для великих?

3.11. При визначенні розмірів деякої системи максимальне значення нормалізованої автокореляційної функції знаходилося в межах 0,1–0,2. Вкажіть можливі причини цього явища.

3.12. Після фільтрування через фільтр з розміром пор 0,1 мкм визначили розмір частинок у розчині полімера методом ДРС. У розподілі частинок за розмірами за інтенсивністю виявилось два піки (середній діаметр 20 нм і 200 нм). Вкажіть можливі причини цього результату.

3.13. Після визначення розмірів методом ДРС з'ясувалося, що було введено неправильне значення в'язкості середовища, що в 1,5 рази перевищувало істинне. Чи істотно це вплине на результат? Чи існує спосіб виправлення цієї помилки без повторного проведення вимірювань?

3.14. Методом ДРС визначали розміри частинок у розчині білка. У нефільтрованому розчині коефіцієнт полідисперсності (PDI) наближався до 1. Після фільтрування сигнал на детекторі істотно зменшився і вийшов за межі оптимального значення. Чому це може трапитися?

3.15. Коефіцієнт полідисперсності деякого колоїдного розчину дорівнює 0,863. Оцініть придатність зразка до вимірювань методом ДРС. Якщо зразок придатний до вимірювань, вкажіть алгоритм обробки автокореляційної функції. Якщо непридатний, вкажіть можливі шляхи вирішення цієї проблеми.

Рівень 3.

3.16. Чи будуть відрізнятися графіки залежності АКФ від часу кореляції і АКФ від номера каналу автокорелятора? Відповідь обґрунтуйте.

3.17. Якими речовинами можна стабілізувати наночастинки в розчині? Наведіть приклади таких речовин і вкажіть, яким чином відбувається стабілізація.

3.18. Деякі дослідники критикують вибір наночастинок латексу як стандарту визначення розмірів через їхню ліофобну природу. Вони рекомендують віддавати перевагу ліофільним системам, утворення яких відбувається самочинно і менше залежить від випадкових факторів. Які саме недоліки ліофільних систем можуть перешкодити запровадженню їх як стандартів визначення розмірів для ДРС?

Література до розділу 4

1. ISO 22412:2017. Particle size analysis. Dynamic light scattering (DLS). [Access from 09.2000]. Geneva: ISO Central Secretariat. 2000. 24 p.

2. Dynamic light scattering: applications of photon correlation spectroscopy / ed. by R. Pecora. New York: Plenum Press, 1985. 420 p.

3. Chu B. Laser Light Scattering. Basic Principles and Practice, 2-nd ed. London: Academic Press. 1991. 343 p.

4. ISO 22412:2017. Particle size analysis. Dynamic light scattering (DLS). [Access from 02.2017]. Geneva: ISO Central Secretariat. 2017. 34 p.

5. Xu R. Particle characterization: light scattering methods. New York: Kluwer academic publishers. 2002. – 397 p.

6. Alexander M., Dalgleish D. G. Dynamic Light Scattering Techniques and Their Applications in Food Science. *Food Biophysics*. 2006. Vol.1. p. 2–13.

7. L. D. Block. Modulated 3D cross-correlation light scattering: Improving turbid sample characterization. *Review of Scientific Instruments*. 2010. Vol. 81. p. 123107.

8. Pine D. J., Weitz D. A., Zhu J. X. Herbolzheimer E. Diffusing-wave spectroscopy: dynamic light scattering in the multiple scattering limit. *Journal de Physique France*. 1990. Vol. 51. p. 2101-2127

9. Stetefeld J., McKenna S. A., Patel T. R. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophysical Reviews*. 2016. Vol.8. P. 409–427.

10. Addai-Mensahand J., Prestidge C. A. Structure Formation in Dispersed Systems. *Coagulation and flocculation*. 2-nd ed. / by ed. Stechemesser H., Dobias B. P. London: CRC Press. 2005. P.135–216.

11. Rodríguez-Fernández J., Pérez-Juste J., Liz-Marzán L.M., Lang P. R. Dynamic Light Scattering of Short Au Rods with Low Aspect Ratios. *Journal of Physical Chemistry C*. 2007. Vol. 111. P.5020–5025.

12. Khlebtsova B. N., KhlebtsovN. G. On the Measurement of Gold Nanoparticle Sizes by the Dynamic Light Scattering Method. *Colloid Journal*. 2011, Vol. 73, No. 1, P. 118–127.

РОЗДІЛ 5

ВИЗНАЧЕННЯ ЕЛЕКТРОКІНЕТИЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ ЧАСТИНОК: ЕЛЕКТРОФОРЕТИЧНЕ РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА



Для визначення ЕП аналізуються флуктуації інтенсивності або відхилення частоти розсіяного світла, що виникають внаслідок впорядкованого руху частинок в електричному полі з відомими характеристиками. Цей метод був розроблений у 1971 році і має назву *електрофоретичне розсіювання світла* (ЕРС), або *лазерний доплерівській електрофорез*. Він дозволяє визначити середнє значення електрофоретичної рухливості або розподіл за електрофоретичною рухливістю – залежність інтенсивності сигналу від електрофоретичної рухливості.

Ключові терміни: реверсивне поле високої і низької частоти, метод дифузійного бар'єра, електроосмос, ефект Джоуля – Томпсона, розподіл за електрофоретичною рухливістю.

Ключові питання:

- Які особливості будови комірки для визначення електрокінетичного потенціалу?
- Які схеми вимірювання використовуються для методу ЕРС?
- Як провести вимірювання, уникаючи небажані явища (електроосмос, ефект Джоуля-Томпсона, коагуляція зразка)?
- Яким чином контролюється якість вимірювань і достовірність отриманих результатів?
- У чому сутність фазового і частотного аналізу?

5.1. Процедура вимірювання

При проведенні аналізу зразок поміщується до спеціальної кювети, що містить два електроди і здатна пропускати вихідне і розсіяне світло, тобто має дві протилежні прозорі стінки. Матеріал кювет і конфігурація комірки визначаються виробником приладів. Так, у фірмі Malvern Panalytical існують капілярні кювети, які дозволяють аналізувати меншу кількість зразка і характеризуються суттєвою відстанню між електродами. Іншим варіантом є занурювальна комірка, яка дозволяє проводити вимірювання у звичайній спектрофотометричній кюветі, що значно знижує

вартість аналізу. Також існують інші варіанти кювет для визначення ЕП: для титрування, оснащені системою подавання рідини для титрування, визначення ЕП нерухомої поверхні тощо. Деякі приклади кювет представлено на рис. 19. Як і у випадку визначення розмірів, перед вимірюванням потрібно переконатися в чистоті кювети, достатній прозорості стінок, а також задовільному стані електродів. Температура системи при визначенні ЕП повинна бути достовірно відома для контролю температурозалежних параметрів системи: в'язкості, діелектричної проникності і коефіцієнтів заломлення.

Під час вимірювання на електроди подається напруга відомої величини, що змушує заряджені частинки рухатися у бік електрода протилежного заряду. Деяка ділянка системи при цьому опромінюється світлом лазера. Сигнал у вигляді розсіяного світла (незмінного або змішаного з вихідним) фіксується детектором і піддається обробці за допомогою корелятора, спектрального аналізатора (для аналізу зсуву частоти) або амплітудно-зваженої фазової структурно-функціональної системи (для аналізу змін фази), після чого розраховується середня електрофоретична рухливість. Останній етап аналізу детальніше описаний у наступному підрозділі. Особливості розрахунку ЕП із електрофоретичної рухливості були описані у розділі 1.7.

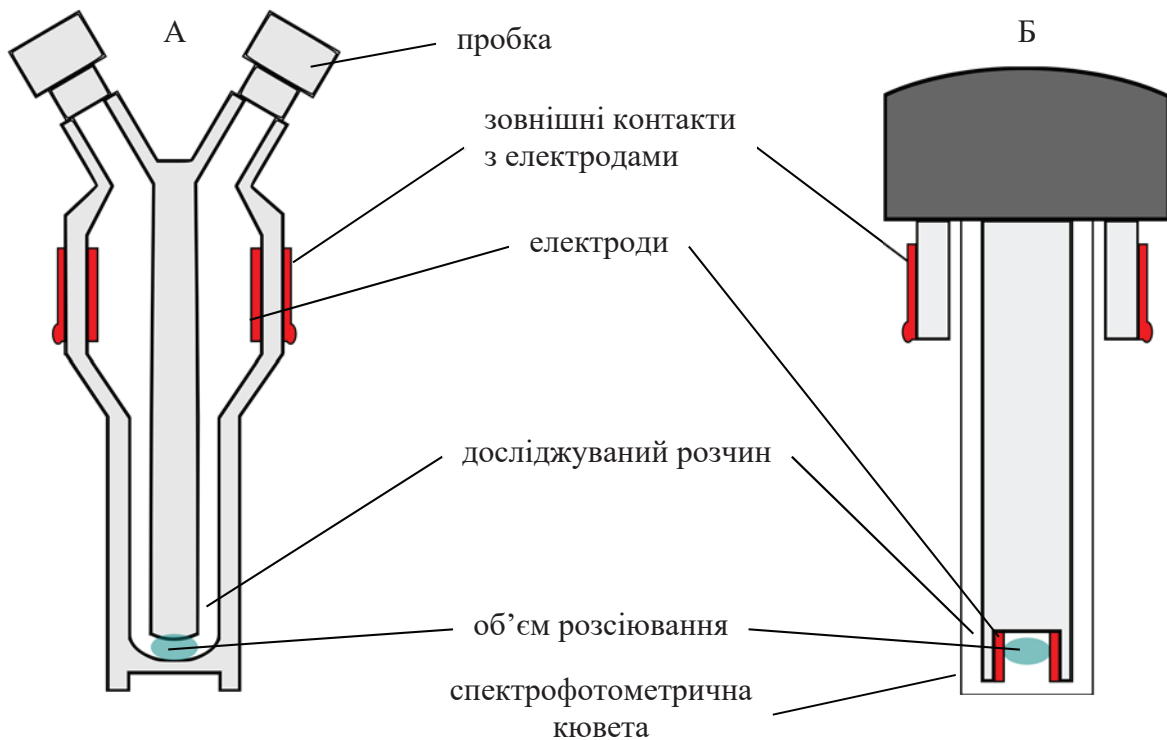


Рис. 19. Капілярна (А) і занурювальна (Б) кювети для визначення електрофоретичної рухливості

У приладах для ЕРС реалізується гетеродинна або крос-кореляційна схема вимірювання (див. підрозділ 4.2). Розсіювання світла фіксується виключно на малих кутах (до 30°) – так мінімізується вплив броунівського руху¹⁸.

Гетеродинна схема забезпечує коректну реєстрацію частотного зсуву розсіяного світла. Світло лазера розділяється на два промені, один із яких направляється на кювету, а інший оминає її (опорний промінь). При цьому один або обидва промені проходять крізь оптичний модулятор, який зсуває частоту на декілька сотень герц, внаслідок чого при змішуванні два промені мають достатню різницю в частоті. Це дозволяє визначати напрямок руху частинок, а також відокремити низькочастотний шумовий зсув.

У крос-кореляційній схемі два промені з однаковими характеристиками перетинаються в об'ємі розсіювання, утворюючи сталу інтерференційну картину, що складається зі смуг з більшим і меншим опроміненням, відстань між якими визначається довжиною хвилі променів, що змішуються. При русі частинки через об'єм розсіювання перпендикулярно інтерференційним смугам інтенсивність розсіяного нею світла буде змінюватися періодично в залежності від того, опромінену чи темну ділянку вона проходить. Частота коливань розсіяного світла пропорційна швидкості частинки.

Вибір напруги на електродах визначається переважно двома протидіючими факторами. З одного боку, через те що швидкість руху частинок прямо пропорційна напруженості електричного поля, збільшення прикладеної напруги веде до збільшення швидкості частинок і, як наслідок, покращення сигналу і зменшення похибки визначення електрофоретичної рухливості. З іншого боку, дія поля надмірної напруженості може призвести до руйнування системи; крім того, в розчинах солей можуть виникати температурні флуктуації, що є проявом ефекту Джоуля – Томпсона. Тому задача вибору оптимального значення напруги повинна вирішуватися окремо для кожного типу системи.

Як і в інших методах визначення ЕП, проблемою є відокремити рух частинок, зумовлений дією електричного поля від вторинних ефектів, пов'язаних, наприклад, з рухом рідини (електроосмос), а також пригнічення джоулівського нагрівання. Для мінімізації цих ефектів потрібно уникати тривалої дії сталого електричного поля. Тому при вимірюванні деякі виробники застосовують *режим реверсивного поля високої частоти* (Fast Field Reversal, FFR), коли напруга на електродах змінює знак через короткий проміжок часу (кожні 50 – 100 мс). Це дозволяє отримати більш достовірні значення середньої електрофоретичної рухливості. Такий режим не дає

¹⁸ Броунівський рух на великих кутах розсіювання приводить до значного розширення електрофореограми, яке може в декілька разів перевищувати значення самого доплерівського зсуву. Це унеможливує точне визначення електрофоретичної рухливості на великих кутах розсіювання.

можливості визначити розподіл за електрофоретичною рухливістю – залежність інтенсивності сигналу від електрофоретичної рухливості. Для визначення останнього застосовують режим реверсивного поля низької частоти, коли система піддається дії сталого електричного поля протягом 0,5 с. При комбінації результатів двох режимів можна отримати незміщену оцінку електрофоретичної рухливості разом з її розподілом.

Слід враховувати, що режим реверсивного поля низької частоти чинить більш сильну дію на зразок, ніж високочастотний, тому його застосування може привести до небажаних наслідків, як-то електрокоагуляція системи або електродеградація електродів. Тому в багатьох випадках вимірювання доцільно проводити виключно в більш шадному режимі реверсивного поля високої частоти.

5.2. Математична обробка сигналу: частотний і фазовий аналіз

При визначенні ЕП можуть аналізуватися зміни або частоти світлової хвилі (*частотний аналіз*), або її фази (*фазовий аналіз*). Частотний аналіз розсіяного світла для визначення ЕП може включати обробку гетеродинної АКФ (див. примітку 14 підрозділу 3.1), отриманої при детектуванні на малих кутах розсіювання. Якщо в системі частинки рухаються направлено з постійною швидкістю v_p , константа затухання Γ , визначена в рівнянні 3.7, залежить також від цієї швидкості, і в рівняння додається ще один член:

$$\Gamma = Q^2 D \pm iQv_p. \quad (5.1)$$

Для гетеродинної АКФ другий доданок значно перевищує перший, що дозволяє розрахувати електрофоретичну рухливість¹⁹.

Як і у випадку визначення розмірів, альтернативним шляхом обробки даних є отримання спектрів розсіювання – залежності інтенсивності розсіяного світла від частоти (див. підрозділ 3.5), які в цьому випадку називаються *електрофореограмами*²⁰. Вони виглядають як піки, положення і форма яких визначається величиною електрофоретичної рухливості, u . Максимум піку визначає величину доплерівського зсуву, Δf , яка дає змогу розрахувати усереднену електрофоретичну рухливість частинок. Для гетеродинної схеми справедливе рівняння (5.2):

$$u = \frac{\Delta f \cdot \lambda_0}{4\pi n_0 E \sin(\theta/2) \sin[(\theta/2) + \xi]}, \quad (5.2)$$

де ξ – кут між напрямками електричного поля і розсіяного світла.

¹⁹ Наголосимо, що v_p може позначати швидкість будь-якого направленного руху частинок, не тільки під дією електричного поля, а, наприклад, седиментаційного.

²⁰ Нагадаємо, що електрофореограма і АКФ є Фур'є-перетворенням одна одної.

Для крос-кореляційної схеми можна записати аналогічне рівняння:

$$u = \frac{\Delta f \cdot \lambda_0}{4\pi n_0 E \sin(\theta' / 2)}, \quad (5.3)$$

де θ' – кут між двома променями.

Розширення електрофореограм спричинене як броунівським рухом частинок, так і варіюванням ЕП різних частинок. Для несферичних частинок в розширення додатково робить внесок їхній обертальний рух. Тільки при адекватному врахуванні броунівського руху можливо отримати коректний розподіл за електрофоретичною рухливістю.

Якщо частинка має невеликий ЕП, швидкість її руху в електричному полі і відповідно частотний зсув малі, ($\Delta f \leq 1$ Гц). Це зневажливо мало у порівнянні з частотою світла (величиною порядку $10^{14} - 10^{15}$ Гц). У такому випадку кращою альтернативою обробки даних стає *фазовий аналіз* розсіяного світла²¹, який дає можливість отримати коректне значення середньої електрофоретичної рухливості навіть при частотному зсуві 0,002 Гц, не надаючи однак можливості визначити розподіл за електрофоретичною рухливістю.

При обробці сигналу в фазовому аналізі синтезується цифрова синусоїдальна або косинусоїдальна хвиля-модулятор, яка помножується на сигнал детектора. При цьому розраховуються дві складові нової функції: синфазна і квадратурна. Швидкість зміни арктангенса цих двох складових дорівнює швидкості зміни фази світла при розсіюванні, яка, в свою чергу, пропорційна усередненій швидкості частинок.

5.3. Вимоги до зразка при визначенні електрокінетичного потенціалу

Вимоги до зразка, підготовленого для ЕРС, схожі з вимогами для класичного ДРС. Це, наприклад, чистота зразка, відсутність флуоресценції, добре відомі оптичні параметри і в'язкість при наданій температурі (детальніше див. у підрозділі 4.3).

Концентрація частинок. Як і при визначенні розмірів, нижня межа концентрації зразка визначається необхідністю забезпечити оптимальну інтенсивність сигналу на детекторі (> 20 ксрпс) і може бути визначена експериментально для кожної системи із заданим розміром і оптичними характеристиками. Через те що аналізується розсіювання вперед, зразок повинен пропускати достатньо світла, тобто не мати високу мутність.

Діапазон розмірів частинок залежить від концентрації зразка, оптичної м'якості частинок, а також якості оптичної системи приладу.

²¹ В англійській літературі цей метод позначається акронімом PALS.

Зазвичай частинки з розмірами вище 5 нм підходять для вимірювань за оптимальних умов, тому що забезпечують достатню інтенсивність сигналу. Зверху діапазон обмежується можливістю седиментації, яка повинна бути виключена. Тому максимальний розмір частинок залежить від густини зразка, а також виду кювети, яка застосовується при аналізі.

Електропровідність зразка. Вимірювання ЕП можливі в розчинах з низькою і помірною електропровідністю (до 30 мСм/см). У розчинах з великою концентрацією солі виражений ефект Джоуля – Томпсона, що впливає на електрофоретичну рухливість частинок і унеможливорює термостатування зразка. Зниження напруги на електродах може усунути ці проблеми, але при цьому може істотно знижуватися якість вимірювань, особливо для зразків зі слабо зарядженими частинками. Для уникнення електрокоагуляції і електродеградації электродів зразки з високою електропровідністю (більше 10 мСм/см) не рекомендують піддавати тривалій дії постійного електричного поля і обмежитися тільки режимом реверсивного поля високої частоти.

В'язкість системи впливає на швидкість частинок, тому за однакових інших умов більше значення в'язкості потребують більшої напруженості електричного поля для збереження достатньої якості сигналу. З цих міркувань в'язкість не повинна перевищувати 10 мПа·с.

5.4. Аналіз зразків зі зниженою стабільністю або високою електропровідністю: метод дифузійного бар'єра

Існує багато систем, для яких визначення ЕП виявляється складною задачею через втрату стійкості частинок внаслідок контакту з електродами при вимірюванні. До таких систем належать багато біомолекул: білків або ліпідів, деякі наночастинки металів. Для запобігання цих процесів була розроблена спеціальна методика, названа *методом дифузійного бар'єра*. Головна цінність цього методу полягає в уникненні безпосереднього контакту частинок зразка з електродами, що призводить до втрати стійкості систем. Це дозволяє аналізувати нестабільні, схильні до коагуляції, агрегації або денатурації зразки, наприклад, біомолекули або наночастинки металів. Такий аналіз потребує невелику кількість зразка (50 – 200 мкл), що є додатковою перевагою методу в умовах аналізу обмеженої кількості зразків.

Для цього застосовується кювета спеціальної будови, що складається з довгої U-подібної трубки (капіляра), на кінцях якої знаходяться електроди на відстані декількох сантиметрів один від одного (рис. 19А). Кювета заповнюється боковою рідиною, що містить усі компоненти досліджуваного розчину, за виключенням частинок, потім за допомогою піпетки з подовженим носиком у нижню частину кювети вводиться невелика кількість зразка. В правильно підготовленій кюветі бокова рідина покриває

електроди, в трубці немає пухирців повітря, і зразок знаходиться тільки в нижній частині трубки (в області об'єму розсіювання), займаючи весь об'єм загину U-подібного капіляра. При цьому відстань від межі розділу зразок – бокова рідина до електродів складає не менше 1 см. Визначення електрофоретичної рухливості в цьому випадку не відрізняється від звичайного, і за умови дотримання вимог методики, можна отримати незміщену оцінку електрофоретичної рухливості і ЕП.

Незважаючи на очевидну користь цього методу, існують також обмеження і недоліки, які пов'язані із застосуванням капілярної кювети. Вона є достатньо дорогою, матеріал кювети (поліпропіленкарбонат) може виявитися несумісним з деякими неполярними розчинниками, крім того, мала товщина капіляра приводить до зменшення інтенсивності сигналу, що завищує нижню допустиму межу концентрації частинок.

5.5. Якість вимірювання електрокінетичного потенціалу

Для отримання достовірних значень ЕП потрібно готувати кювету і зразок, а також постійно контролювати параметри якості вимірювання.

Одним із важливих джерел похибок є наявність електропровідних домішок, які можуть залишитися на стінках кювети від попереднього вимірювання. Тому для зразків з великою концентрацією електроліту рекомендують використовувати окрему кювету. Окрім цього потрібно переконатися, що параметри системи лежать у допустимому інтервалі, виключені температурні флуктуації, на стінках кювети впродовж вимірювання не утворюються пухирці повітря, а також не фіксуються подряпини, відбитки пальців, забруднення тощо. У процесі електрофорезу потрібно контролювати стабільність системи, щоб агрегати, які утворилися, не спотворювали результати і не псували електроди і стінки кювети. До параметрів, які потрібно контролювати під час вимірювання, належать наступні.

1. *Інтенсивність сигналу на детекторі* визначається концентрацією, розмірами, оптичною м'якістю частинок, а також типом кювети, що використовується. Вона повинна бути не менше 500 ксрп.

2. *Відношення сигнал : шум*. Зниження цього значення проявляється у виникненні артефактних піків і поганій визначеності кутів нахилу на фазовій діаграмі і розподілу за електрофоретичною рухливістю. Збільшення рівня шуму може спостерігатися через невідповідність концентрації оптимальному діапазону або електродеградації зразка та/або електродів під час вимірювання.

3. *Електропровідність*. Перевищення встановлених обмежень електропровідності і неправильне застосування режиму вимірювання у зразках з помірною електропровідністю приводить до руйнування електродів

комірки, а також може спричинити коагуляцію зразка. За замовчуванням для зразків з низькою електропровідністю максимальна напруга на електродах складає 150 В, для зразків з помірною електропровідністю (5 – 30 мСм/см) – до 50 В, з високою (> 30 мСм/см) – до 10 В.

4. *Наявність відблисків від стінок кювети* є наслідком заниженого сигналу на детекторі, забрудненості стінок кювети або утворенням пухирців повітря на оптичному шляху. Вони проявляються як додатковий пік на розподілі за електрофоретичною рухливістю в області позитивних значень. У деяких випадках алгоритми обчислення можуть ідентифікувати і видалити такий артефактний пік, однак для покращення якості вимірювання необхідно позбутися причин, що викликають таку проблему.

5. *Повторюваність результатів*. Результат вважається повторюваним, коли коефіцієнт варіації трьох послідовних вимірювань однієї системи лежить у межах 10 % за умови, якщо абсолютна рухливість частинок більша, ніж $2 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$.

6. *Стандарти електрофоретичної рухливості*. Як і при визначенні розмірів, для контролю достовірності результатів ЕРС також рекомендовано застосовувати стандарти, які є колоїдними системами, що містять частинки зі строго визначеними властивостями поверхні і дисперсійне середовище зі строго контрольованим складом.

Як приклади стандартів можна назвати NIST 1980 SRM: суспензію гоетиту ($\alpha\text{-FeOOH}$) у присутності фосфату і перхлорату натрію при $\text{pH} = 2,5$, частинки якої мають електрофоретичну рухливість $+ (2,53 \pm 0,12) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$, а також NIST 1992 SRM: суспензію оксиду кремнію в боратному буферному розчині ($\text{pH} = 8,9$) з електрофоретичною рухливістю частинок $u = - (4,5 \pm 0,4) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Ці стандарти називаються зовнішніми, їх синтез відрізняється високою відтворюваністю, тому за умови дотримання описаної методики параметри частинок можна вважати незмінними.

Окрім таких загальноприйнятих сертифікованих стандартів, окремі лабораторії можуть розробляти власні колоїдні системи (внутрішні стандарти), в яких властивості поверхні частинок залишаються сталими лише в межах однієї партії, синтезованої одночасно. Коли внутрішні стандарти закінчуються, лабораторія синтезує нову партію, частинки якої характеризуються іншим значенням електрофоретичної рухливості, і валідує її за зовнішніми стандартами. Прикладом внутрішніх стандартів є розроблені фірмою Malvern наночастинки латексу з модифікованою поверхнею у водному буферному розчині: DTS1235, ZTS1240 та ін.

Контрольні питання до розділу 5

Рівень 1.

4.1. Опишіть основні етапи вимірювання і обробки даних у методі ЕРС.

4.2. Які обов'язкові елементи повинна мати кювета для ЕРС?

4.3. Проаналізувавши вимоги до зразків для ЕРС, заповніть таблицю:

Вимога	Допустиме значення

При відповіді врахуйте також вимоги, спільні для методів ЕРС і ДРС.

4.4. У чому спільні риси і відмінності режимів реверсивного поля високої і низької частоти?

4.5. Опишіть метод частотного зсуву, що застосовується для визначення електрофоретичної рухливості частинок методом ДРС. Вкажіть його обмеження та переваги.

4.6. У чому сутність і переваги методу дифузійного бар'єра?

Рівень 2.

4.7. Які особливості і обмеження потрібно ввести при вимірюванні ЕП зразків:

а) з низькою концентрацією частинок;

б) зі зниженою стабільністю;

в) з високою концентрацією електроліту.

4.8. Чому при вимірюванні методом ЕРС реєструється розсіювання на малих кутах? Які обмеження і переваги це несе?

4.9. Чому у стандартних зразках наводиться електрофоретична рухливість, а не електрокінетичний потенціал?

4.10. У деякому експерименті методом ДРС визначався електрокінетичний потенціал двох білків у розчинах з однаковим складом. При цьому виявилось, що перший зразок зазнав коагуляції під час вимірювання, тоді як другий залишився без змін. Відомо, що абсолютні значення електрофоретичної рухливості двох протеїнів розрізняються приблизно вдвічі. Який зі зразків найбільш вірогідно має більший потенціал? Обґрунтуйте своє припущення.

4.11. При визначенні електрокінетичного потенціалу стандартного зразка (наночастинки латексу з модифікованою поверхнею) методом ДРС один дослідник отримав значення -44.3 мВ, а інший -66.3 мВ. Назвіть можливі причини таких розбіжностей.

Рівень 3.

4.12. Проаналізуйте будову капілярної і занурювальної кювети для визначення електрофоретичної рухливості (рис. 19). Вимірювання в якій кюветі вимагає застосування більшої напруги на електродах і чому?

4.13. Які складнощі можуть виникнути при визначенні ЕП наступних систем:

а) міцели ПАР;

б) наночастинки золота.

4.14. Запропонуйте спосіб зниження електричної провідності колоїдного розчину для того, щоб він став придатний до аналізу ЕРС. Оцініть, які ризики несе застосування запропонованого методу?

Література до розділу 5

1. Albrecht H.-E., Borys M., Damaschke N. Tropea C. Laser Doppler and Phase Doppler Measurement Techniques. Verlag: Springer. 2003. 723 p.
1. ISO 13099-2:2012. Colloidal systems — Methods for zeta-potential determination. Part 2: Optical methods. [Access from 06.2012]. Geneva: ISO Central Secretariat. 2017. 19 p.
2. McNeil-Watson F. Electrophoretic Light Scattering. In: Roberts, G., Watts, A. (eds.) Encyclopedia of Biophysics. Berlin: Springer. 2018. P.468 –454.
3. Delgado A. V., González-Caballero F., Hunter R. J. [et al.]. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *Journal of Colloid and Interface Science: Physicochem. Eng. Aspects*. 2007. Vol 308. P. 194–224.
4. Berg J. C. An Introduction to Interfaces and Colloids. The Bridge to Nanoscience. Singapore: World Scientific, 2010. 785 p.
5. Corbett J. C. W., McNeil-Watson F., Jack R. O., Howarth M. Measuring surface zeta potential using phase analysis light scattering in a simple dip cell arrangement. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2012. Vol. 396. P.169–176.
6. Miller J. F., Schatzel K., Vincent B. The determination of very small electrophoretic mobilities in polar and nonpolar colloidal dispersions using phase analysis light scattering. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1991. Vol. 143, No. 2. P.532–554.
7. Corbett J. C. W., Connah M. T., Kerker K. M. Advances in the measurement of protein mobility using laser Doppler electrophoresis – the diffusion barrier technique. *Electrophoresis*. 2011. Vol. 32. P. 1787–1794.

РОЗДІЛ 6

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ



Розділ містить опис лабораторних робіт, які поєднані загальною метою сформувавши практичні навички використання методу ДРС для вирішення різних дослідницьких задач, включаючи вивчення динамічних процесів коагуляції та агрегації молекул. У процесі аналізу систем важливим стає порівняння результатів різних методів, тому в представлених лабораторних роботах метод ДРС часто поєднується з турбідиметричним і спектрофотометричним аналізом.

Для правильного виконання робіт необхідно детально ознайомитися з практичними рекомендаціями щодо підготовки проби, вимірювання і представлення результатів, що містяться в міжнародних стандартах і стисло викладені в підрозділах 4.3–4.6.

Лабораторна робота 1. Визначення розмірів і електрокінетичного потенціалу частинок знежиреного молока

Молоко є багатокомпонентною колоїдною системою, яка містить більше ніж 200 різних хімічних речовин. У свіжому необробленому молоці розмір частинок коливається в широких межах від 0,1 до 2000 нм, що обумовлено наявністю в ньому стабілізованих крапель жиру, колоїдних частинок нерозчинних солей, молекул і агрегатів білків, йонів високо- і низькомолекулярних сполук тощо. При промисловій обробці молока (фільтрація, сепарування, гомогенізація, знежирення та ін.) його полідисперсність істотно знижується, тому для дослідження знежиреного молока стає можливим застосування методу ДРС. Альтернативним методом визначення розмірів частинок молока є турбідиметрія, сутність якої викладена в підрозділі 2.5.

Мета роботи: визначити розміри частинок знежиреного молока (з масовою часткою жиру не більше 1 %) за допомогою аналізу автокореляційних функцій розсіювання світла і спектрів мутності. Визначити ЕП частинок методом лазерного доплерівського електрофорезу.

Обладнання і реактиви:

Прилад для фотонної кореляційної спектроскопії;

спектрофотометр;

кювети спектрофотометричні;

піпетка градуйована 1 мл або мікродозатор на 0,1 або 0,2 мл;

колба мірна на 100 мл;

молоко жирністю 0,5 – 1%;
вода дистильована.

Виконання роботи

1. Для приготування робочого розчину молоко необхідно розвести у 100 – 500 разів (ступінь розведення вказує викладач). Для цього аліквоту молока ввести у мірну колбу і довести до мітки дистильованою водою. Значення коефіцієнтів заломлення води і частинок молока знайти у довіднику, припускаючи, що частинки молока складаються переважно з ліпідів.

2. Перенести приготований розчин у спектрофотометричну кювету і провести визначення розподілу частинок за розмірами методом ДРС (щонайменше 5 разів) за процедурою, описаною в підрозділі 4.4. Оцінити якість отриманих результатів, якщо вимірювання не відповідає критеріям, вимірювання потрібно повторити, заповнивши кювету ще раз або взявши іншу кювету. Виключивши неякісні результати, створити середній результат.

3. Перенести кювету до спектрофотометра і виміряти залежність оптичного поглинання від довжини хвилі в діапазоні 400 – 600 нм з кроком не більше 10 нм проти холостого розчину (води)²².

4. Методом електрофоретичного розсіювання в режимі реверсивного поля високої частоти (мономодальний режим) визначити електрофоретичну рухливість частинок молока, як описано в розділі 5.

Розрахунки

Обробка спектрів поглинання

1. Використовуючи оптичне поглинання, A , розрахувати мутність розчину, τ , для кожної довжини хвилі за співвідношенням: $\tau = 2,303A/l$, де l – довжина оптичного шляху, $l = 1$ см.

2. Побудувати графік залежності $\tau = f(\lg\lambda)$ і знайти кут нахилу, який дорівнює $(-m)$ (рівняння 2.19).

3. Користуючись довідниковими даними, розрахувати відносний коефіцієнт заломлення n_r частинок молока. Коефіцієнт заломлення дисперсійного середовища вважайте рівним коефіцієнту заломлення води.

4. Використовуючи значення m і n_r , знайти в таблиці 1 додатка параметр α та розрахувати радіус частинок.

Обробка результатів ДРС

1. Для кожного вимірювання оцінити інтенсивність сигналу, коефіцієнт полідисперсності, автокореляційну функцію і повторюваність декількох вимірювань.

²² Для спектрофотометричних вимірювань можна використовувати ту ж кювету, що і для ДРС, якщо вимірювання відбувається на куті розсіювання 13 або 167°. Але кількість розчину для спектрофотометрії повинна бути більшою.

2. Виходячи з розподілів за розмірами, отриманих методом ДРС, визначити діаметр частинок і визначити характеристики полідисперсності системи.

3. У якості висновку співставити результати, отримані двома методами.

Обробка результатів електрофоретичного розсіювання

1. Для кожного вимірювання оцінити інтенсивність сигналу, коефіцієнт полідисперсності, автокореляційну функцію і повторюваність вимірювань. Виключивши неякісні результати, створіть середній результат.

2. Зі значень електрофоретичної рухливості розрахуйте ЕП, обравши потрібну модель для розрахунків (див. підрозділ 1.7).

Контрольні питання

1. Дайте визначення поняттям: розсіювання світла, мутність, поглинання світла, відносний коефіцієнт заломлення.

2. Що таке турбідиметрія? Які експериментальні задачі можна визначити за допомогою цього методу?

3. Як за допомогою турбідиметрії визначити розмір частинок.

4. Чому для дослідження молока потрібно розведення? Чи залежать розміри частинок від ступеня розведення?

5. Чому для дослідження використовується знежирене молоко?

6. В чому спільні риси і відмінності між спектрофотометрією та турбідиметрією?

7. Який вигляд матиме рівняння (2.19) у випадку релеївських частинок?

Лабораторна робота 2. Визначення критичної концентрації міцелоутворення поверхнево-активної речовини

ДРС є одним із найзручніших методів для відстежування змін молекулярних розчинів, які виникають внаслідок агрегації. Це може бути як агрегація біомолекул: білків, ліпідів, фосфоліпідів тощо, так і міцелоутворення ПАР різної природи. Більшість частинок у таких системах є оптично м'якими, тому дослідження дуже розбавлених розчинів обмежене.

Агрегація макромолекул. За допомогою ДРС можна отримати інформацію про взаємодію протеїнів, ліпідів та інших високомолекулярних сполук з утворенням комплексів як між однаковими, так і між різними молекулами. При цьому фіксуються зміни розмірів або дифузійних коефіцієнтів залежно від концентрації та/або від зміни співвідношення кількості компонентів у розчині. Якщо різниця в розмірах між агрегатами і мономерами невелика, то для отримання достовірних результатів до зразків висуваються додаткові вимоги до полідисперсності і ступеня очищення.

Якщо залежність дифузійного коефіцієнта від концентрації лінійна, кут її нахилу визначає *параметр взаємодії*, який є загальноприйнятою характеристикою сили взаємодії макромолекул. Відрізок, що відсікає залежність на осі ординат, відповідає дифузійному коефіцієнту окремої макромолекули без урахування міжчастинкових взаємодій.

Міцелоутворення розчинів ПАР. В цьому випадку може визначатись *критична концентрація міцелоутворення* (ККМ) – концентрація ПАР, нижче якої ніякими фізичними методами не можна експериментально визначити міцели. Також методом ДРС може визначатись залежність розмірів міцел від різних факторів.

Для визначення критичної концентрації міцелоутворення досліджується концентраційна залежність розмірів частинок або інтенсивності розсіяного світла і фіксуються зміни, що відповідають утворенню агрегатів. Якщо розміри окремих молекул достатньо великі для їх спостереження за допомогою ДРС, то агрегацію можна зафіксувати як зсув середнього діаметра в бік великих частинок, а також збільшення коефіцієнта полідисперсності системи.

Якщо мономерні молекули дуже малі і не можуть бути зафіксовані методом ДРС, в найбільш розбавлених розчинах до ККМ інтенсивність розсіяного світла мала, і якість вимірювання низька. В ідеальних випадках частинки взагалі можуть не фіксуватися, але частіше на розподілі за розмірами спостерігаються не повторювані піки з параметрами, що не відповідають критеріям якості, що також інтерпретується як відсутність частинок у розчині. Після утворення агрегатів інтенсивність сигналу збільшується, якість і повторюваність вимірювань покращується.

Важливо, що при міцелоутворюванні відбувається також і різка зміна в'язкості системи, що необхідно враховувати для коректної оцінки розмірів частинок (див. рівняння 3.8).

Значення критичної ККМ залежить від багатьох факторів: природи гідрофільної групи ПАР, довжини алкільного ланцюга, температури, розчинника, наявності сторонніх речовин (як електролітів, так і неелектролітів) тощо. В цілому, у нейонних ПАР ККМ нижче, ніж у йонних, що пов'язано з відсутністю електростатичного відштовхування головних груп в агрегатах, і знижується зі збільшенням довжини вуглеводневого радикала згідно з правилом Дюкло – Траубе. Для практичного застосування зручно використовувати рівняння Клевенса, яке справедливе для ПАР з лінійним радикалом і є ілюстрацією правила Дюкло – Траубе.

$$\lg c_{\text{ККМ}} = A + B \cdot n_c, \quad (6.1)$$

де $c_{\text{ККМ}}$ – критична концентрація міцелоутворення, виражена у моль/л, A і B – емпіричні коефіцієнти, табульовані для кожного хімічного класу ПАР, n_c – кількість атомів карбону в ланцюгу. Значення параметрів A і B для деяких ПАР наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Значення сталих Клевенса для деяких ПАР при 25°C

Хімічний клас ПАР	A	B
Калій n -алкіл карбоксилати	1,92	0,30
Натрій (калій) n -алкіл 1-сульфати або сульфонати	1,51	0,30
n -алкіламоній хлориди	1,25	0,27
n -алкіламоній броміди	1,72	0,30
$n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$	1,82	0,49
$n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OC}_2\text{H}_4)_8\text{OH}$	1,89	0,50

Добавки електролітів, що не є ПАР, частіше знижують ККМ. У випадку йонних міцел електроліт екранує заряд гідрофільних груп ПАР і зменшує їхнє відштовхування в міцелі. Для нейонних і цвіттер-йонних ПАР на перший план виступає ефект висолювання – зниження розчинності мономерів, що приводить до зниження ККМ.

Для йонних міцел емпірично встановлено, що логарифм ККМ лінійно залежить від логарифму концентрації електроліта. Так, для натрій додецилсульфату (ДСН) залежність має вигляд:

$$\lg c_{\text{ККМ}} (\text{ДСН}) = -0,458 \lg c_{\text{Cat}^+} - 3,248, \quad (6.2)$$

де c_{Cat^+} – концентрація катіонів, включаючи катіони ПАР.

Мета роботи: визначити критичну концентрацію міцелоутворення ПАР методом динамічного розсіювання світла.

Обладнання і реактиви:

Прилад для фотонної кореляційної спектроскопії і лазерного доплерівського електрофорезу;

шприці і фільтри шприцеві для фільтрування водних розчинів з розміром пор не більше 200 нм;

кювети спектрофотометричні;

колби мірні на 10 або 25 мл;

градуйовані піпетки;

піпет-дозатор з об'ємом 10–100 мкл;

катіонна або аніонна ПАР: цетилтриметиламоній бромід або натрій додецилсульфат;

електроліт: NaCl або NaBr;

вода дистильована.

Виконання роботи

1. Приготувати серію розчинів з різною концентрацією ПАР в чистій воді або в присутності електроліту. Вид ПАР, електроліт і його концентрацію вказує викладач.

а) Користуючись довідниковими даними, оцінити очікуване значення ККМ і визначити діапазон концентрацій ПАР в робочих розчинах так, щоб ККМ потрапила в цей діапазон. Серія розчинів повинна складатися щонайменше з 5 розчинів з кроком, що не перевищує $0,1 \cdot \text{ККМ}$.

б) Робочі розчини готують у мірній колбі, вносячи аліквоти вихідних розчинів відповідних компонентів. Розрахувати об'єми аліквот вихідних розчинів, концентрації вихідних розчинів, наважки речовин тощо і заповнити таблицю 2. Мінімальний об'єм робочих розчинів для проведення вимірювань методом ДРС дорівнює 10 мл.

Наступний етап роботи виконується тільки після перевірки розрахунків викладачем.

Таблиця 2. Приготування вихідних і робочих розчинів

Визначення ККМ ПАР _____ в присутності солі _____ концентрацією _____				
№ розчину	Склад розчину	Концентрація речовин у розчині	Загальний об'єм розчину (об'єм мірної колби)	Об'єм аліквоти вихідного розчину / маса наважки речовини
Вихідні розчини				
1.				
2.				
Робочі розчини				
1.				
2.				
3.				
4.				
5.				

2. Приготувати вихідні розчини, використовуючи розрахунки в таблиці 2.

3. За допомогою шприцевих фільтрів з діаметром пор 200 мкм відфільтрувати робочі розчини.

4. Використовуючи фільтровані розчини, приготувати робочі розчини.

5. Перенести робочий розчин у кювету і за допомогою ДРС визначити розподіл за розмірами

Обробка результатів

1. Проаналізувати якість вимірювань для кожного розчину і виділити ті, які відповідають критеріям.

2. Визначити мінімальну концентрацію розчину, в якій спостерігаються міцели, і записати значення ККМ і розміри міцел у лабораторний журнал.

3. Якщо визначалося декілька ККМ при різних умовах, зробити висновок про їхній вплив на ККМ.

Контрольні питання

1. Що таке ККМ і від яких факторів вона залежить?
2. Порівняйте значення ККМ для двох систем:
 - а) цетилтриметиламоній хлорид у воді і тритон X-100 у воді;
 - б) натрій додецилсульфат у воді і тритон X-100 у воді;
 - в) цетилтриметиламоній хлорид у воді і цетилтриметиламоній хлорид у розчині NaCl ($c = 0,001$ моль/л);
 - г) тритон X-100 у воді і Тритон X-100 у розчині NaCl ($c = 0,001$ моль/л);
 - д) цетилтриметиламоній хлорид у воді і додецилтриметиламоній хлорид у воді.
3. Зіставте рівняння Дюкло – Траубе і емпіричне рівняння Клевенса. Який фізичний зміст мають коефіцієнти A і B в останньому?
4. Для чого в експерименті ДРС необхідно фільтрування розчинів?
5. Якими факторами зумовлена похибка у визначенні ККМ в описаних умовах? Як можна її зменшити?
6. Яким чином добавки електроліту впливатимуть на ЕП міцел? Чому?
7. Перелічіть інші відомі методи визначення ККМ. Чи можна очікувати відмінності у ККМ, визначеного цими методами, від ККМ, визначеного ДРС? Чому?

Лабораторна робота 3. Дослідження коагуляції ліофобної колоїдної системи аргентум йодиду методом динамічного розсіювання світла

У загальному випадку, коагуляцію можна представити як злипання окремих частинок при їхньому зіткненні. Якщо енергетичний бар'єр між частинками достатньо низький або відсутній і кожне зіткнення призводить до злипання частинок, коагуляцію називають *швидкою*. І навпаки, коли бар'єр великий, не всі зіткнення є ефективними, відбувається *повільна* коагуляція.

Наявність електроліту зменшує висоту енергетичного бар'єра, що полегшує утворення агрегатів. При малих добавках електроліту зміни є невеликими і спостерігається повільна коагуляція. При досягненні певної концентрації електроліту, яку називають *критичною концентрацією агрегації*, коагуляція стає швидкою, що призводить до швидкого руйнування системи.

Згідно з теорією Смолуховського, при достатньо малій концентрації частинок швидкість швидкої коагуляції, v_f , описується кінетичним рівнянням другого порядку:

$$v_f = \frac{dc_2}{dt} = k_f c_1^2, \quad (6.3)$$

де c_2 і c_1 – концентрації димерів і мономерів, відповідно, k_f – константа швидкості швидкої коагуляції.

Функція Фукса, параметр стабільності, W , характеризує зменшення швидкості повільної коагуляції у порівнянні зі швидкою:

$$W = \frac{k_f}{k_s}, \quad (6.4)$$

де k_f і k_s – константи швидкості швидкої (fast) і повільної (slow) коагуляції, відповідно.

Було показано, що функція Фукса залежить від потенціальної енергії, U , взаємодії частинок:

$$W = 2r_1 \int_{2r}^{\infty} \frac{1}{x^2} \exp\left(\frac{U}{kT}\right) dx, \quad (6.5)$$

де r_1 – радіус мономерної частинки, k – стала Больцмана, T – абсолютна температура.

Методи розсіювання світла є достатньо швидкими, і тому є зручними для дослідження коагуляції. Вони дають можливість отримати залежність середнього розміру частинок, r_{av} , від часу, з якої можна оцінити константу швидкої коагуляції за співвідношенням:

$$k_f = \frac{1}{r_1 \alpha N_0} \left(\frac{dr_{av}}{dt} \right)_{t \rightarrow 0}, \quad (6.6)$$

де r_1 – радіус мономерів, α – оптичний фактор, що залежить від радіуса і форми частинок, кута розсіювання і довжини хвилі світла, що розсіюється, N_0 – вихідна концентрація частинок.

Таким чином, знайшовши похідну залежності r_{av} від t при $t \rightarrow 0$, можна оцінити функцію Фукса.

Величина $1/W$ характеризує вірогідність злипання частинок при їхньому зіткненні. Через те що будь-яка ліофобна система не є абсолютно стійкою до коагуляції, функція Фукса ніколи не є нескінченною, але при значеннях $W > 10^9$ система зберігає свої властивості протягом років. Для реальних систем значення W змінюється з часом, що не передбачається теорією Смолуховського і пояснюється збільшенням відштовхування між агрегатами, які утворилися під час коагуляції. Тому для характеристики стабільності вихідного золю потрібно екстраполювати залежність W від часу на нульове значення.

В області повільної коагуляції $\lg W$ лінійно залежить від логарифма концентрації електроліту, при великих концентраціях електроліту електростатичне відштовхування частинок стає зневажливо малим, і $\lg W$ стає рівним 0. Тому концентрація електроліту, що відповідає перетину двох лінійних ділянок, можна вважати критичною концентрацією агрегації.

Слід зазначити, що метод ДРС обмежено застосований для визначення процесів коагуляції, тому що в цьому випадку порушується незалежний броунівський рух частинок і може спостерігатися седиментація.

Мета роботи: визначити критичну концентрацію агрегації ліофобного гідрозолю AgI електролітів різних зарядових типів.

Обладнання і реактиви:

Прилад для фотонної кореляційної спектроскопії і лазерного доплерівського електрофореу;

спектрофотометр;

кювети спектрофотометричні;

колби мірні та конуси на 25 мл;

піпетки градуйовані або мікродозатори;

аргентум нітрат;

калій йодид;

коагулюючі електроліти натрій нітрат, кальцій нітрат, лантан нітрат або алюміній нітрат, натрій сульфат, цетилтриметил амоній бромід тощо.

Виконання роботи

1. Приготувати вихідні розчини аргентум нітрату і калій йодиду концентрацією 0,01 моль/л об'ємом 25 і 100 мл відповідно і розчин коагулюючого електроліту (електроліт, об'єм і концентрацію вказує викладач).

2. Приготування гідрозолу AgI. До 100 мл розчину калій йодиду ($c = 0,01$ моль/л) при постійному перемішуванні повільно додати 20 крапель аргентум нітрату. Залишити на 15 хвилин для стабілізації розмірів колоїдної системи.

3. Приготування робочих розчинів. Для експерименту необхідно приготувати серію із 5 – 10 розчинів з однаковою концентрацією частинок аргентум йодиду і різною концентрацією коагулюючого електроліту.

а) розрахувати аліквоти електроліту і дистильованої води, необхідних для приготування розчинів, враховуючи, що сумарний об'єм цих компонентів у всій серії повинен бути незмінний (наприклад, 5 мл). Електроліт і його концентрації вказує викладач. Аліквота гідрозолу AgI у всіх розчинах також повинна бути однаковою. Результати розрахунків внести до таблиці 3.

Таблиця 3. Приготування робочих розчинів

Визначення ККА гідрозолу AgI електролітом			
№	Об'єм розчину електроліту, мл	Об'єм дистильованої води, мл	Об'єм аліквоти гідрозолу, мл
	Сумарний об'єм постійний		
1.			
2.			
....			

б) в мірну колбу внести аліквоти попередньо термостатованих і фільтрованих (за потребою) розчинів гідрозолу AgI і електроліту, довести до мітки дистильованою водою і перемішати. Час додавання електроліту вважати часом початку процесу коагуляції.

Важливо! Кожний розчин потрібно готувати окремо безпосередньо перед вимірюванням. Не допускається одночасне приготування всіх робочих розчинів.

4. Робочий розчин якнайшвидше перенести до двох спектрофотометричних кювет і одночасно проводити вимірювання розмірів частинок і оптичного поглинання кожен хвилину протягом 10 – 20 хвилин.

5. Повторити вимірювання для всіх розчинів серії.

6. Для кожної концентрації електроліту визначити ЕП частинок, приготувавши нові розчини, ідентичні за складом тим, що використовувалися для визначення розмірів.

Обробка результатів

Розрахунок критичної концентрації агрегації електроліту із даних ДРС

1. Розрахувати концентрацію електроліту в кожному розчині.
2. Для кожного вимірювання визначити розмір частинок і побудувати залежність середнього радіуса частинок від часу.
3. Оцінити функцію Фукса як величину, обернену куту нахилу дотичної початкової ділянки залежності середнього радіуса частинок від часу.
4. Побудувати залежність логарифма функції Фукса від логарифма концентрації електроліту.
5. Знайти ККА як перетин двох лінійних ділянок залежності $\lg W = f(\lg(c_{el}))$.

Розрахунок критичної концентрації агрегації електроліту із спектрофотометричних даних

1. Побудувати залежність оптичного поглинання від часу і знайти кути нахилу початкової лінійної ділянки залежності.
2. Оцінити функцію Фукса як величину, обернену куту нахилу.
3. Знайти ККА як перетин двох лінійних ділянок залежності $\lg W = f(\lg(c_{el}))$.

Розрахунок електрокінетичного потенціалу

1. Виходячи зі значень електрофоретичної рухливості, розрахувати ЕП, використовуючи рівняння Генрі і Ошими²³ (див. рівняння 1.13 і 1.14). Вважайте, що йонна сила створюється коагулюючим електролітом і калій йодидом.
2. Порівняйте отримані значення з отриманим за рівнянням Смолуховського. Зробіть висновок про вплив електроліту на ЕП і причини цього впливу.

Контрольні питання

1. Що таке коагуляція колоїдних розчинів і від яких факторів вона залежить?
2. Дайте визначення критичної концентрації коагуляції. Від яких факторів вона залежить?
3. Які теорії описують швидкість коагуляції? У чому їхні основні положення?
4. Як змінюється середній радіус частинок з часом у присутності електроліту різної концентрації?
5. Чому для визначення ЕП міцел необхідно використовувати метод дифузійного бар'єра? Що відбуватиметься, якщо проводити вимірювання без застосування цього методу?
6. Дайте визначення функції Фукса. Від яких параметрів вона залежить?
7. Як розрахувати ЕП, використовуючи електрокінетичну рухливість?

За замовчуванням ЕП в програмі «Zetasizer Software» розраховується за наближенням Смолуховського. Але зі збільшенням йонної сили наближення Смолуховського перестає правильно описувати дані, тому слід використовувати рівняння Генрі і Ошими.

Лабораторна робота 4. Синтез наночастинок срібла і їхня характеристика методами розсіювання світла і спектрофотометрії

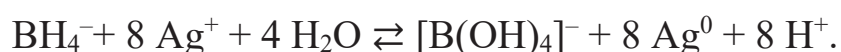
На відміну від непровідних колоїдних частинок, для наночастинок металів і деяких напівпровідників характерне явище *локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР)*, яке визначає оптичні властивості їхніх колоїдних розчинів. Найбільш виражений ЛППР для срібла, золота, міді, магнію, алюмінію і лужних металів.

При опроміненні електрони металу коливаються поблизу поверхні, утворюючи *поверхневі плазмони-поляритони (ППП)*, які можна визначити як електромагнітні збудження, пов'язані з коливаннями вільних зарядів у провідному середовищі на межі з діелектриком. ППП можна розглядати як колективні коливання електронної густини, що розповсюджуються вздовж поверхні металу і характеризуються певною *резонансною плазмонною частотою*. Якщо розміри частинки металу менше довжини хвилі світла, що падає, виникає специфічне явище ЛППР, коли поглинається електромагнітне поле світла певної резонансної частоти, що призводить до зміщення електронів, перерозподілу заряду і утворення диполів або квадруполів. Як наслідок, колоїдні розчини металів набувають забарвлення. Енергія світла, необхідна для виникнення ЛППР, залежить від багатьох факторів, у тому числі від розмірів, форми, хімічного складу частинок, а також від характеристик дисперсійного середовища.

Взаємодія світла зі сферичними частинками металу добре описується теорією Мі. Ця теорія також може передбачити, яка частка світла буде поглинатися чи розсіюватися. Загалом зі збільшенням розміру частинок резонансна частота ЛППР зменшується (зміщується у бік більшої довжини хвилі), при цьому частка розсіяного світла росте.

Наночастинки срібла можна отримати відновленням добре розчинної солі. Як відновник використовують диметилформамід, натрій цитрат, аскорбінову кислоту, натрій тетраборогідрид, гідразин, ультрафіолетові і рентгенівські промені, електричний струм тощо.

В даній роботі використовується відновлення аргентум нітрату натрій тетраборогідридом у присутності натрій цитрату, гідроген пероксиду і невеликої кількості калій броміду:



Натрій цитрат визначає кислотність системи, стабілізує наночастинки, утворює комплекси з йоном Ag^+ і, ймовірно, сприяє утворенню щільно пакованої структури металу. Гідроген пероксид стабілізує форму і структуру частинок, окиснюючи менш стабільні ядра кристалізації, при цьому вста-

новлюється рівновага між цим процесом і більш швидким відновленням іонів Ag^+ натрій борогідридом²⁴:



Бромід-іони в реакційній суміші регулюють розмір частинок, зв'язуючись з йонами срібла на поверхні і блокуючи подальший ріст частинки. Так, варіювання співвідношення $c(\text{Br}^-)/c(\text{Ag}^+)$ від 0 до 0,0144 дозволяє зменшити діаметр частинок від 60 до 10 – 30 нм.

Мета роботи: приготувати колоїдний розчин срібла з частинками заданого розміру, визначити розподіл за розмірами, ЕП і спектр поглинання.

Обладнання і реактиви:

Прилад для фотонної кореляційної спектроскопії і лазерного доплерівського електрофорезу;

спектрофотометр;

кювети спектрофотометричні;

магнітна мішалка;

колби мірні та конуси на 25 мл;

піпетки градуйовані або мікродозатори;

аргентум нітрат;

натрій цитрат;

натрій тетраборогідрид;

калій бромід;

гідроген пероксид.

Виконання роботи

1. Приготувати вихідні розчини сполук з концентраціями c_0 , як вказано в таблиці 4.

2. Приготувати колоїдні розчини срібла з різними розмірами частинок. Для цього в конус або віалу об'ємом не менше 20 мл послідовно, строго у вказаному порядку, додати необхідну кількість розчинів аргентум нітрату, натрій цитрату, гідроген пероксиду і калій бромиду при перемішуванні на магнітній мішалці.

3. Додати розчин натрій тетраборогідриду, продовжувати перемішування протягом 15 хвилин до стабілізації кольору системи.

За відсутності гідроген пероксиду відбувається неконтрольоване зростання всіх ядер і утворення частинок, близьких до сферичних, з великою кількістю структурних дефектів.

Таблиця 4. Склад реакційної суміші для синтезу наночастинок срібла

Речовина	Концентрація вихідного розчину, c_0 , моль/л	Об'єм вихідного розчину, мл	Коментар
Аргентум нітрат	$3,75 \cdot 10^{-4}$	5	
Натрій цитрат	0,0125	0,2	
Гідроген пероксид	0,05	5	
Калій бромід	$2,17 \cdot 10^{-5}$	0 – 2,3 (вказує викладач)	Зміна концентрації калій броміду особливо сильно впливає на розмір і форму частинок
Натрій тетраборогідрид	$5,0 \cdot 10^{-3}$	5	Для запобігання кричної втрати реактиву внаслідок гідролізу розчин потрібно зберігати не більше 12 годин при охолодженні до 0°C

4. Отриманий золь срібла перенести у спектрофотометричну кювету і визначити спектр поглинання і розподіл за розмірами. В останньому випадку врахувати можливість появи артефактного піку, пов'язаного з внеском обертальної дифузії.

5. У якості висновку проаналізувати характер розподілу частинок за розміром і залежність спектрів поглинання від розмірів частинок.

Контрольні питання

1. У чому сутність явища локалізованого поверхневого плазмонного резонансу? Для яких систем його можна спостерігати? В чому він виявляється?
2. Які компоненти і з якою метою потрібно додати в систему під час синтезу наночастинок срібла відновленням іонів Ag^+ натрій борогідридом?
3. Для чого потрібно охолодження розчину натрій тетраборогідриду?
4. Опишіть, які зміни кольору реакційної суміші спостерігалися під час синтезу? Запропонуйте можливу причину цих змін.
5. Які особливості і небажані явища виникають при визначенні розмірів наночастинок металу методом ДРС? Як їх можна уникнути?
6. В літературі знайдіть і коротко опишіть інший метод отримання наночастинок срібла. Які у нього переваги і недоліки?
7. Запишіть формулу міцели отриманого золя срібла, допустивши, що частинка має негативний заряд.

Література до розділу 6

1. Alexander M., Dagleish D. G. Dynamic Light Scattering Techniques and Their Applications in Food Science. *Food Biophysics*. 2006. Vol. 1. P. 2–13.
2. Stetefeld J., McKenna S. A., Patel T. R. Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophysical Reviews*. 2016. Vol. 8. P. 409–427.

3. Klenin V .I., Shchegolev S.Yu. Spectro-turbidimetric titration of polymer solutions. *Polymer Science*. 1971. Vol. 13. No. 8. P. 2161–2168.

4. Berg J. C. An Introduction to Interfaces and Colloids. The Bridge to Nanoscience. Singapore: World Scientific, 2010. 785 p.

5. Addai-Mensahand J., Prestidge C. A. Structure Formation in Dispersed Systems. *Coagulation and flocculation*. 2-nd ed. / by ed. Stechemesser H., Dobias B. P. London: CRC Press. 2005. P. 135–216.

6. Garcia M. A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2011. Vol. 44, No 28, pp.283001.

7. Strachan J., Barnett C., Maschmeyer T., Masters A. F., Motion A., Yuen A. K. L. Nanoparticles for Undergraduates: Creation, Characterization, and Catalysis. *Journal of Chemical Education*. 2020. Vol. 97. No 11. P. 4166–4172.

ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Z-середнє, 38
ζ-потенціал. *Див.* Електрокінетичний потенціал
Автокорелятор, 45
Автокореляційна функція, 36
Амплітуда хвилі, 24
Атенюатор, 44, 52
Вектор розсіювання, 29
Відносний коефіцієнт заломлення, 28
Гетеродинна схема, 46
Гідродинамічний діаметр, 9
Гомодинна схема, 46
Дебаївська довжина, 16
Дзета-потенціал. *Див.* Електрокінетичний потенціал
Дифузійно-хвильова спектроскопія, 57
Довжина хвилі, 24
Еквівалентна сфера, 9
Електрокінетичний потенціал, 17
Електроосмос, 17
Електрофореограма, 64
Електрофоретична рухливість, 17
Електрофоретичне розсіювання світла, 62
Індикатриса розсіювання, 28
Коагуляція
 повільна, 75
 швидка, 75
Коефіцієнт полідисперсності, 12
Критична концентрація агрегації, 75
Критична концентрація міцелоутворення, 72
Крос-кореляційна схема, 46
Крос-кореляційна функція, 57
Кут розсіювання, 26
Межа ковзання. *Див.* Поверхня ковзання
Метод дифузійного бар'єра, 66
Метод кумулянт, 38
Мікровіскозиметрія ДРС, 59
Монодисперсність, 10, 12
Монохроматичність, 24
Мультимодальність, 11
Об'єм розсіювання, 26
Оптична м'якість, 29
Параметр стабільності. *Див.* Функція Фукса
Поверхня ковзання, 17
Поглинання світла, 26
Полідисперсність, 10, 12
Поляризоване світло, 24
Похідна швидкість підрахунку, 52
Принцип суперпозиції світлових хвиль, 24
Режим реверсивного поля високої частоти, 64
Режим реверсивного поля низької частоти, 64
Рівняння
 Дебая – Онзагера, 19
 Максвелла, 23
 матеріальні, 23
 Смолуховського, 18
Розподіл за електрофоретичною рухливістю, 62, 64
Розподіл за розмірами, 10
 диференціальний, 10
 інтегральний (кумулятивний), 10
 медіана, 11
 мода, 11
 монодисперсність, 13
 середнє, 11
Розсіювання світла, 26
 квазіпружне, 27
 непружне, 26
 пружне, 26
Спектральна густина інтенсивності сигналу, 42
Стандарт
 електрофоретичної рухливості, 67
 розподілу за розмірами, 55
Стандартне відхилення, 12
Флуктуації інтенсивності розсіяного світла, 35
Форм-фактор, 29
Функція Генрі, 18
Функція Фукса, 75
Хвильовий вектор, 24
Час кореляції, 36
Частота хвилі, 24

Додаток 1. Таблиця 1. Функція розсіювання α при різних значеннях кута нахилу залежності $\tau = f(\lg \lambda)$ і відносних коефіцієнтів заломлення.

α	m														
	$n_r=1,03$	$n_r=1,04$	$n_r=1,05$	$n_r=1,06$	$n_r=1,07$	$n_r=1,08$	$n_r=1,09$	$n_r=1,1$	$n_r=1,11$	$n_r=1,12$	$n_r=1,13$	$n_r=1,14$	$n_r=1,15$		
6,0	2,118	2,106	2,088	2,066	2,038	2,006	1,969	1,929	1,887	1,843	1,798	1,756	1,715		
6,2	2,104	2,087	2,065	2,040	2,010	1,978	1,944	1,909	1,874	1,839	1,805	1,772	1,736		
6,4	2,085	2,067	2,045	2,021	1,995	1,968	1,940	1,911	1,882	1,850	1,813	1,770	1,718		
6,6	2,071	2,054	2,036	2,016	1,995	1,972	1,946	1,916	1,881	1,837	1,784	1,720	1,644		
6,8	2,065	2,053	2,038	2,021	2,000	1,974	1,942	1,902	1,853	1,794	1,726	1,650	1,571		
7,0	2,068	2,057	2,043	2,023	1,996	1,962	1,919	1,868	1,810	1,746	1,679	1,612	1,547		
7,2	2,072	2,060	2,041	2,014	1,980	1,938	1,889	1,835	1,778	1,721	1,664	1,609	1,553		
7,4	2,072	2,054	2,029	1,997	1,957	1,913	1,866	1,816	1,766	1,714	1,660	1,600	1,531		
7,6	2,064	2,042	2,013	1,978	1,940	1,898	1,855	1,809	1,759	1,703	1,638	1,561	1,472		
7,8	2,052	2,028	1,999	1,966	1,930	1,892	1,849	1,800	1,743	1,676	1,599	1,511	1,417		
8,0	2,041	2,018	1,991	1,961	1,927	1,887	1,840	1,784	1,719	1,645	1,564	1,479	1,393		
8,2	2,035	2,015	1,990	1,960	1,923	1,879	1,825	1,764	1,695	1,620	1,541	1,459	1,373		
8,4	2,034	2,015	1,990	1,957	1,916	1,866	1,808	1,743	1,673	1,597	1,515	1,425	1,323		
8,6	2,036	2,016	1,987	1,950	1,904	1,850	1,789	1,722	1,649	1,567	1,476	1,375	1,262		
8,8	2,037	2,013	1,980	1,939	1,889	1,833	1,770	1,699	1,621	1,534	1,439	1,336	1,229		
9,0	2,034	2,006	1,970	1,926	1,875	1,817	1,751	1,679	1,599	1,512	1,419	1,321	1,220		
9,2	2,027	1,997	1,959	1,914	1,862	1,803	1,738	1,664	1,585	1,498	1,405	1,302	1,187		
9,4	2,019	1,988	1,950	1,905	1,854	1,795	1,728	1,654	1,571	1,478	1,372	1,251	1,112		
9,6	2,012	1,982	1,945	1,900	1,848	1,787	1,717	1,637	1,545	1,440	1,319	1,185	1,039		
9,8	2,009	1,979	1,942	1,897	1,842	1,777	1,700	1,612	1,510	1,397	1,272	1,143	1,012		
10,0	2,008	1,979	1,940	1,891	1,832	1,761	1,677	1,583	1,478	1,366	1,249	1,130	1,008		
10,2	2,008	1,977	1,935	1,882	1,818	1,742	1,655	1,560	1,457	1,350	1,235	1,110	0,967		
10,4	2,008	1,974	1,928	1,870	1,802	1,724	1,638	1,544	1,442	1,330	1,203	1,056	0,8843		
10,6	2,004	1,967	1,918	1,858	1,789	1,711	1,625	1,528	1,420	1,296	1,152	0,9906	0,8147		
10,8	1,999	1,959	1,908	1,848	1,779	1,700	1,611	1,509	1,391	1,256	1,107	0,9492	0,7881		
11,0	1,992	1,951	1,901	1,841	1,771	1,690	1,595	1,486	1,361	1,224	1,078	0,9253	0,7653		
11,2	1,987	1,947	1,897	1,836	1,764	1,678	1,577	1,462	1,334	1,196	1,047	0,8848	0,7016		

Продовження таблиці 1

α	m														
	$n_r=1,03$	$n_r=1,04$	$n_r=1,05$	$n_r=1,06$	$n_r=1,07$	$n_r=1,08$	$n_r=1,09$	$n_r=1,1$	$n_r=1,11$	$n_r=1,12$	$n_r=1,13$	$n_r=1,14$	$n_r=1,15$		
11,4	1,984	1,945	1,894	1,831	1,754	1,662	1,556	1,437	1,306	1,162	1,002	0,8225	0,6207		
11,6	1,984	1,944	1,891	1,823	1,741	1,644	1,533	1,410	1,274	1,123	0,9554	0,7713	0,5755		
11,8	1,985	1,942	1,884	1,812	1,725	1,624	1,511	1,386	1,246	1,093	0,9249	0,7459	0,5580		
12,0	1,983	1,936	1,874	1,798	1,709	1,608	1,494	1,367	1,226	1,071	0,9002	0,7136	0,5058		
12,2	1,978	1,928	1,864	1,787	1,697	1,596	1,481	1,351	1,205	1,040	0,8543	0,6439	0,4050		
12,4	1,972	1,920	1,856	1,779	1,690	1,587	1,467	1,329	1,171	0,9908	0,7879	0,5635	0,3237		
12,6	1,967	1,915	1,851	1,774	1,683	1,573	1,445	1,296	1,127	0,9385	0,7349	0,5224	0,3085		
12,8	1,963	1,913	1,849	1,769	1,671	1,554	1,417	1,261	1,090	0,9063	0,7141	0,5144	0,3020		
13,0	1,963	1,912	1,844	1,759	1,655	1,531	1,391	1,236	1,069	0,8905	0,6965	0,4780	0,2215		
13,2	1,962	1,909	1,837	1,746	1,637	1,512	1,373	1,220	1,052	0,8626	0,6437	0,3870	0,09117		
13,4	1,961	1,904	1,827	1,733	1,623	1,499	1,359	1,201	1,020	0,8088	0,5655	0,2958	0,01604		
13,6	1,958	1,896	1,818	1,723	1,613	1,487	1,341	1,171	0,9740	0,7506	0,5087	0,2616	0,02151		
13,8	1,952	1,889	1,810	1,715	1,603	1,471	1,316	1,135	0,9329	0,7147	0,4884	0,2558	0,005506		
14,0	1,947	1,884	1,805	1,708	1,591	1,451	1,289	1,106	0,9067	0,6941	0,4640	0,2028	-0,1084		
14,2	1,944	1,880	1,799	1,699	1,576	1,431	1,266	1,084	0,8829	0,6583	0,3995	0,09733	-0,2441		
14,4	1,942	1,877	1,793	1,688	1,561	1,414	1,247	1,059	0,8454	0,5998	0,3202	0,01669	-0,2869		
14,6	1,940	1,874	1,786	1,677	1,547	1,396	1,224	1,026	0,7993	0,5459	0,2750	0,000924	-0,2675		
14,8	1,939	1,869	1,778	1,666	1,532	1,377	1,197	0,9918	0,7632	0,5172	0,2590	-0,01522	-0,326		
15,0	1,936	1,864	1,770	1,654	1,517	1,357	1,173	0,9663	0,7400	0,4931	0,2168	-0,1055	-0,4877		
15,2	1,933	1,858	1,761	1,643	1,502	1,339	1,153	0,9449	0,7103	0,4412	0,1280	-0,2290	-0,6058		
15,4	1,928	1,851	1,753	1,632	1,490	1,324	1,134	0,9146	0,6607	0,3687	0,0459	-0,2842	-0,5884		
15,6	1,924	1,845	1,746	1,624	1,478	1,307	1,106	0,8727	0,6064	0,3165	0,0199	-0,2692	-0,5589		
15,8	1,920	1,841	1,740	1,615	1,464	1,284	1,073	0,833	0,5717	0,2988	0,01535	-0,2984	-0,6823		
16,0	1,918	1,838	1,734	1,604	1,446	1,258	1,044	0,8076	0,5541	0,2777	-0,04249	-0,4323	-0,8932		
16,2	1,916	1,834	1,727	1,591	1,427	1,236	1,024	0,7893	0,5255	0,2151	-0,1552	-0,5715	-0,974		
16,4	1,915	1,829	1,717	1,576	1,410	1,220	1,006	0,7605	0,4704	0,1305	-0,2411	-0,5979	-0,8913		
16,6	1,912	1,823	1,706	1,564	1,397	1,205	0,9814	0,7165	0,4092	0,07556	-0,2538	-0,5599	-0,8732		

Для нотаток

Електронне видання комбінованого використання
Можна використовувати в локальному та мережному режимі

Чейпеш Тетяна Олександрівна

**ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.
ПРАКТИКУМ**

У 3-х частинах

Частина 1. Динамічне розсіювання світла

В авторській редакції

Підписано до розміщення 30.01.2025. Гарнітура Times New Roman.
Ум. друк. арк. 5,72. Обсяг 3,716 Мб. Зам. № 130/25.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.2009
Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна