

РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Влияние малых концентраций рассеивателей и длительности регистрации сигнала на результаты их измерений методом динамического рассеяния света

Н.Ф.Бункин, А.В.Шкирин, Н.В.Суязов, Л.Л.Чайков, С.Н.Чириков,
М.Н.Кириченко, С.Д.Никифоров, С.И.Тымпер

Исследовано влияние ограниченности времени регистрации на вид автокорреляционной функции (АКФ) при измерениях методом динамического рассеяния света малых концентраций взвесей с учетом пространственного распределения интенсивности лазерного излучения. Получен общий вид функции АКФ интенсивности светорассеяния в случае гауссова профиля пучка при конечном времени измерения. Результаты теоретического анализа сравниваются с экспериментальными данными и результатами, полученными при компьютерном моделировании рассеяния ансамблем частиц, совершающих броуновское движение внутри гауссова пучка. Показано, что при малых концентрациях взвесей искажения АКФ, обусловленные конечностью времени регистрации, приводят к заниженной оценке размеров частиц и к появлению артефактного пика в распределении интенсивности рассеянного света по размерам рассеивающих частиц. Найдена эмпирическая зависимость измеряемого размера частиц от их числа в объеме рассеяния.

Ключевые слова: динамическое рассеяние света, фотонная корреляционная спектроскопия, детектирование наночастиц, негауссовы флуктуации.

1. Введение

Метод динамического рассеяния света (ДРС) широко используется в настоящее время для бесконтактного и оперативного (время измерения 10–100 с) определения размеров наночастиц и макромолекул в жидкостях [1–4]. Корректность получаемых результатов зависит от ряда факторов, таких как правильное выделение объема рассеяния для регистрации пространственно-когерентного рассеянного излучения, возможность взаимодействия наночастиц и зависимость коэффициента диффузии от их концентрации, выполнение условия однократного рассеяния, наличие посторонних источников рассеянного из-

лучения (например, крупных примесных частиц). Среди факторов, влияющих на результаты, полученные методом ДРС, отметим неравномерность освещения объема рассеяния, обусловленную пространственным распределением интенсивности лазерного излучения, и нарушение гауссовой статистики поля при малом числе частиц в объеме рассеяния [5–7]. Этими причинами объяснялось появление артефактного пика в распределении интенсивности рассеянного света по размерам рассеивающих частиц при больших разбавлениях исследуемых образцов [5–7]. Эта особенность становится существенной, когда появляется необходимость исследования взвесей малых концентраций, а также полидисперсных взвесей. При анализе отмеченных факторов принципиально необходимо учитывать конечность времени измерения, исследование влияния которого на вид автокорреляционной функции (АКФ) при малых концентрациях взвесей и было целью настоящей работы.

2. Теория

При малой концентрации рассеивателей, когда число частиц, попадающих в объем регистрируемого рассеяния, снижается до одной-десяти, статистика флуктуаций поля рассеянного света заметно отличается от гауссовой [8,9]. Становится важным движение каждой частицы, и проявляется эффект «входа–выхода» частиц из объема рассеяния, который дает вклад в АКФ интенсивности рассеянного света, измеряемую при ДРС. В случае ограниченной пространственной области рассеяния зависимость АКФ от времени определяется двумя механизмами, вклады которых, как правило, характеризуется значительно различающимися временами корреляции. При этом меньший масштаб времени связан с изменением фазы поля, рассеиваемого движущейся броуновской частицей, а больший масштаб – с флуктуациями числа броуновских час-

Н.Ф.Бункин. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Россия, 105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 5; e-mail: nbunkin@kapella.gpi.ru

А.В.Шкирин. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; e-mail: avshkirin@mephi.ru

Н.В.Суязов. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: nvsnvs@list.ru

Л.Л.Чайков. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; e-mail: chaik@sci.lebedev.ru

С.Н.Чириков, С.Д.Никифоров, С.И.Тымпер. Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш. 31;

e-mail: snchirikov@mephi.ru, sitymper@mephi.ru

М.Н.Кириченко. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: kirmari@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 20 апреля 2017 г., после доработки – 14 июля 2017 г.

тиц в эффективном объеме рассеяния [8]. Кроме того, ограниченность времени регистрации принятого сигнала приводит при обработке результатов ДРС к дополнительным искажениям. Ниже мы рассмотрим влияние конечности времени регистрации на получаемую при ДРС АКФ интенсивности с учетом ограниченности объема эффективного рассеяния, используя при этом удобную для аналитических расчетов модель гауссова распределения интенсивности зондирующего излучения в пространстве.

Падающее на дисперсную систему излучение можно представить в виде распространяющейся вдоль оси z плоской волны, амплитуда которой убывает с расстоянием в поперечном направлении по гауссову закону с параметром a (приближенная модель поля в перетяжке гауссова пучка):

$$E_{in}(x, y, z) = A_0 \exp\left(i\omega t - ikz - \frac{x^2 + y^2}{a^2}\right) + A_0^* \exp\left(-i\omega t + ikz - \frac{x^2 + y^2}{a^2}\right). \quad (1)$$

Предположим, что ограничение размера области рассеяния вдоль оси z , которое определяется апертурой регистрирующей системы и длиной перетяжки, можно промоделировать гауссовой зависимостью $\exp(-z^2/b^2)$ с параметром b .

Тогда на большом расстоянии r от рассеивающей области ($r \gg kb^2, ka^2, b, a$) поле $E_j(t)$, которое рассеивается частицей с номером j , находящейся в момент времени t в точке $r_j(t) = [x_j(t), y_j(t), z_j(t)]$, можно записать в виде

$$E_j(t) = F_j(t) \exp(i\omega t - ikr) + F_j^*(t) \exp(-i\omega t + ikr). \quad (2)$$

Здесь

$$F_j(t) = A_0 \frac{f(\theta)}{r} U(r_j(t)) \exp[i\mathbf{q}r_j(t)], \quad (3)$$

где $\mathbf{q} = [q_x, q_y, q_z]$ – вектор рассеяния;

$$U(r_j(t)) = \exp\left[-\frac{x_j^2(t) + y_j^2(t)}{a^2} - \frac{z_j^2(t)}{b^2}\right]$$

– безразмерная амплитуда возбуждающей рассеяние волны в месте нахождения j -й частицы. Пусть регистрирующая система расположена в плоскости xz и принимает излучение, рассеянное под углом θ к направлению падающего излучения; тогда вектор рассеяния имеет только две отличные от нуля компоненты, $q_x = k \sin \theta$ и $q_z = k(\cos \theta - 1)$. Величина $f(\theta)$ в (3) – амплитуда рассеяния, связанная с дифференциальным сечением рассеяния $\sigma(\theta)$ (сечение рассеяния в единицу телесного угла) соотношением $\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2$. Рассеянное N частицами поле

$$E(t) = \sum_{j=1}^N E_j(t),$$

а корреляционная функция регистрируемой интенсивности излучения, рассеянного всеми этими частицами, записывается в виде

$$G^{(2)}(\tau) = \langle E^2(t) E^2(t + \tau) \rangle = \sum_{j_1, j_2, j_3, j_4=1}^N \langle E_{j_1}(t) E_{j_2}(t) E_{j_3}(t + \tau) E_{j_4}(t + \tau) \rangle, \quad (4)$$

где угловые скобки обозначают усреднение по ансамблю частиц. Подставим в сумму (4) выражение (2) и отбросим все быстроосциллирующие (с оптической частотой ω и с кратными ей частотами) члены:

$$G^{(2)}(\tau) = 4 \sum_{j_1, j_2, j_3, j_4=1}^N \langle F_{j_1}(t) F_{j_2}^*(t) F_{j_3}(t + \tau) F_{j_4}^*(t + \tau) \rangle. \quad (5)$$

Пусть рассеивающие частицы радиусом R совершают независимо друг от друга броуновское движение с коэффициентом диффузии D . Совместная плотность вероятности нахождения одной частицы в момент времени t в точке $r_j(t)$ и в момент времени $t + \tau$ в точке $r_j(t + \tau)$ есть (см., напр., [10–12])

$$p_2(r_j(t), r_j(t + \tau)) = (4\pi D\tau)^{-3/2} \times \exp\left[-\frac{(r_j(t + \tau) - r_j(t))^2}{4D\tau}\right] p_1, \quad (6)$$

где $\tau > 0$; p_1 – одноточечная плотность вероятности нахождения частицы в заданной точке с координатами r , которая при установившемся броуновском движении не зависит от времени и координат r_j ($p_1 = \text{const}$). Используя статистическую независимость броуновского движения отдельных частиц, N -частичную плотность вероятности для них записываем в виде произведения N вероятностей вида (6). Теперь, с учетом гауссовой модели области регистрируемого рассеяния (3), усреднение для расчета корреляционной функции (5) можно выполнить в явном виде. В типичной экспериментальной ситуации, когда размеры области рассеяния достаточно велики по сравнению с длиной волны (при $aq_x, bq_z \gg 1, (\ln \eta)^{1/2}$), полученное для $G^{(2)}(\tau)$ выражение можно упростить, пренебрегая экспоненциально малыми членами (η – среднее число частиц, содержащихся в области рассеяния). Положим также, что общее число частиц в рассматриваемой системе (в кювете с исследуемым образцом) $N \gg 1$. Тогда корреляционную функцию интенсивности можно представить в виде

$$G^{(2)}(\tau) = \frac{I_0^2 \sigma^2(\theta) \eta^2}{R^4} \times \left\{ 1 + \frac{a^4 b^2 \exp\left(-\frac{2a^2 q_x^2 D|\tau|}{2D|\tau| + a^2} - \frac{2b^2 q_z^2 D|\tau|}{2D|\tau| + b^2}\right)}{(2D|\tau| + a^2)^2 (2D|\tau| + b^2)} + \frac{a^2 b}{2^{3/2} \eta (4D|\tau| + a^2) \sqrt{4D|\tau| + b^2}} \right\}, \quad (7)$$

где $I_0 = 2|A|_0^2$ – интенсивность падающей волны в центре пучка;

$$\eta = nV_s; \quad (8)$$

$V_s = (\pi/2)^{3/2} a^2 b$ – эффективный объем области рассеяния; $n = Np_1$ – средняя концентрация частиц. В типичных условиях эксперимента по ДРС второе слагаемое в фигурных скобках в (7) не будет исчезающе малым по сравнению с единицей только при выполнении сильного неравенства $D|\tau| \ll a^2, b^2$. В этом случае АКФ регистрируемой интенсивности можно упростить и записать в виде

$$G^{(2)}(\tau) = \frac{I_0^2 \sigma^2(\theta)}{r^4} \eta^2 \times \left\{ 1 + \exp(-2q^2 D|\tau|) + \frac{a^2 b}{2^{3/2} \eta (4D|\tau| + a^2) \sqrt{4D|\tau| + b^2}} \right\}, \quad (9)$$

где $q = \sqrt{q_z^2 + q_x^2} = 2k \sin(\theta/2)$.

Без последнего, третьего слагаемого в фигурных скобках формула (9) представляет собой обычную АКФ для случая безграничной области регистрируемого рассеяния и независимости амплитуды падающей плоской волны от координат $U(\mathbf{r}_k) \equiv 1$. В этом случае выражение в фигурных скобках имеет общеизвестный вид:

$$1 + \exp(-2q^2 D|\tau|). \quad (10)$$

Отметим, что необходимость учета в экспериментах пространственной когерентности рассеянного света [13] приведет к появлению перед $\exp(-2q^2 D|\tau|)$ в выражении (10) постоянного множителя (фактора пространственной когерентности) γ , определяемого геометрией оптической установки.

Третье слагаемое в фигурных скобках формулы (9) связано с ограниченностью размеров области рассеяния и существенно при малом числе частиц в объеме рассеяния. Оно пропорционально АКФ флуктуаций числа броуновских частиц, содержащихся внутри области рассеяния [14, 15].

Соотношение (9) можно обобщить и на случай рассеяния частицами с различными размерами, а следовательно, с различными коэффициентами диффузии и сечения рассеяния:

$$G^{(2)}(\tau) = \frac{I_0^2}{r^4} \left\{ \left(\sum_l \eta_l \sigma_l(\theta) \right)^2 + \left(\sum_l \eta_l \sigma_l(\theta) \exp(-q^2 D_l |\tau|) \right)^2 + \sum_l \frac{\eta_l \sigma_l^2(\theta) a^2 b}{2^{3/2} (4D_l |\tau| + a^2) \sqrt{4D_l |\tau| + b^2}} \right\}, \quad (11)$$

где $\eta_l = V_s n_l$; n_l – средняя концентрация частиц с коэффициентом диффузии D_l и дифференциальным сечением $\sigma_l(\theta)$.

При измерениях для времени регистрации T должно быть выполнено условие $T \gg (2q^2 D)^{-1}$, где $(2q^2 D)^{-1}$ – время корреляции, обусловленное броуновской диффузией. По мере увеличения τ второе слагаемое в (9) уменьшается до значений, близких к величине третьего слагаемого, и поэтому $G^{(2)}(\tau)$ при малых концентрациях частиц в конечной области рассеяния отличается от $G^{(2)}(\tau)$ для безграничной области рассеяния, что сказывается на результатах восстановления распределения частиц по размерам.

Отметим, что ограниченность времени регистрации может приводить к искажениям $G^{(2)}(\tau)$ по следующей причине. При обработке результатов ДРС величина $G^{(2)}(\tau)$ находится с помощью усреднения по времени экспериментальной реализации интенсивности рассеяния на конечном интервале длительностью T . При этом

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} G^{(2)}(\tau) \equiv G^{(2)}(\infty) = \bar{I}^2 \approx \left(\frac{1}{T} \int_0^T I(t) dt \right)^2 \quad (12)$$

представляет собой так называемую базовую линию, где $I(t)$ – регистрируемая интенсивность рассеянного излучения. Экспериментально определяемая АКФ интенсивности имеет следующий вид:

$$G_{\text{exp}}^{(2)}(\tau) = \frac{1}{T-\tau} \int_0^{T-\tau} I(t) I(t+\tau) dt - \left(\frac{1}{T} \int_0^T I(t) dt \right)^2. \quad (13)$$

Нужно подчеркнуть, что теоретически $G_{\text{exp}}^{(2)}(\tau)$ соответствует не $G^{(2)}(\tau)$, а $G^{(2)}(\tau) - G^{(2)}(\infty)$. Чтобы получить связь экспериментальной корреляционной функции $G_{\text{exp}}^{(2)}(\tau)$, определяемой с помощью усреднения по времени, с АКФ $G^{(2)}(\tau)$, полученной выше с помощью усреднения по ансамблю, применим операцию усреднения по ансамблю к равенству (13). На основании предполагаемой эргодичности рассеянного поля (а также интерпретации усреднения по ансамблю как часто используемого на практике усреднения по различным реализациям расположения частиц) можно заключить, что при достаточно больших интервалах усреднения $T - \tau$ усредненная по ансамблю функция $\langle G_{\text{exp}}^{(2)}(\tau) \rangle$ будет мало отличаться от функции $G_{\text{exp}}^{(2)}(\tau)$, рассчитанной по экспериментальным данным. Обозначив $\langle G_{\text{exp}}^{(2)}(\tau) \rangle$, полученное в результате усреднения по ансамблю формулы (13), как $G_{\text{th}}^{(2)}(\tau)$, получим следующее выражение для АКФ при конечном времени измерения T :

$$G_{\text{th}}^{(2)}(\tau) \equiv \langle G_{\text{exp}}^{(2)}(\tau) \rangle = G^{(2)}(\tau) - B_{\text{th}}(T), \quad (14)$$

где

$$B_{\text{th}}(T) = \frac{1}{T^2} \int_0^T \int_0^T G^{(2)}(t' - t'') dt' dt''$$

– теоретическая оценка базовой линии ($G^{(2)}(\infty)$) с учетом конечности времени измерения. «Искажения» экспериментально определяемой АКФ интенсивности, связанные с ограниченностью времени регистрации, описываются вторым слагаемым в (14). Эти искажения зависят от вида АКФ. Подстановка (9) в (14) позволяет получить явное аналитическое выражение для аппроксимации экспериментально определяемой АКФ интенсивности:

$$G_{\text{th}}^{(2)}(\tau) = \frac{I_0^2 \sigma^2(\theta)}{r^4} \eta^2 \left\{ \exp(-\tau D) - \frac{2[T_D - 1 + \exp(-\tau D)]}{T_D^2} + \frac{a_q^2 b_q}{2^{3/2} \eta (\tau D + a_q^2) \sqrt{\tau D + b_q^2}} + \frac{\sqrt{2} a_q^2 b_q}{\eta T_D^2} \left[\sqrt{b_q^2 + T_D} - b_q \right] + \frac{(a_q^2 + T_D) \left(\operatorname{arccoth} \sqrt{\frac{b_q^2 - a_q^2}{b_q^2 + T_D}} - \operatorname{arccoth} \frac{\sqrt{b_q^2 - a_q^2}}{b_q} \right)}{\sqrt{b_q^2 - a_q^2}} \right\}, \quad (15)$$

где

$$\tau_D = 2Dq^2 \tau, \quad T_D = 2Dq^2 T, \quad a_q = \frac{aq}{\sqrt{2}}, \quad b_q = \frac{bq}{\sqrt{2}} \quad (16)$$

– нормированные значения аргумента корреляционной функции, времени регистрации и размеров области регистрируемого рассеяния соответственно.

В двух характерных предельных случаях соотношения размеров области рассеяния, когда $b = a$ (продольный размер этой области, определяемый апертурой регистрирующей системы, равен ширине пучка) и $b \gg a$, формула (15) приобретает следующий вид:

$$G_{th}^{(2)}(\tau)|_{b=a} = \frac{I_0^2 \sigma^2(\theta)}{r^4} \eta^2 \left\{ \exp(-\tau_D) - \frac{2[T_D - 1 + \exp(-T_D)]}{T_D^2} + \frac{a_q^3}{2^{3/2} \eta(\tau_D + a_q^{3/2})} + \frac{\sqrt{2} a_q^2 (2a_q \sqrt{a_q^2 + T_D} - T_D - 2a_q^2)}{\eta T_D^2} \right\}, \quad (17)$$

$$G_{th}^{(2)}(\tau)|_{b \gg a} = \frac{I_0^2 \sigma^2(\theta)}{r^4} \eta^2 \left\{ \exp(-\tau_D) - \frac{2[T_D - 1 + \exp(-T_D)]}{T_D^2} + \frac{a_q^2}{2^{3/2} \eta(\tau_D + a_q^2)} + \frac{a_q^2 \left[(a_q^2 + T_D) \ln \left(\frac{a_q^2}{a_q^2 + T_D} \right) + T_D \right]}{\sqrt{2} \eta T_D^2} \right\}. \quad (18)$$

Для проверки сформулированной выше теоретической модели, которая учитывает поправку на конечность времени регистрации, были проведены компьютерное моделирование динамики движения конечного числа броуновских частиц, подчиняющихся статистике Смолуховского–Эйнштейна, и численный расчет временной зависимости интенсивности рассеянного света на интервале $[0, T]$ вместе с ее АКФ. Моделирование осуществлялось в пакете MatLab. В процессе моделирования генерировался набор случайных реализаций, отвечающий заданному количеству частиц N и их начальным положениям в пространстве. Начальные положения частиц задавались случайными, с равномерным распределением. Интенсивность регистрируемого рассеянного света с точностью до не зависящего от времени множителя определялась из равенства

$$I(t) \sim EE^* \quad (19)$$

$$= \left| \sum_{j=1}^N U(x_j(t), y_j(t), z_j(t)) \exp\{-i[q_x x_j(t) + q_z z_j(t)]\} \right|^2,$$

где $x_j(t), y_j(t), z_j(t)$ – зависящие от времени координаты j -й броуновской частицы. Функция

$$U(x, y, z) = \exp \left[- \left(\frac{x^2}{a_x^2} + \frac{y^2}{a_y^2} + \frac{z^2}{a_z^2} \right) \right], \quad (20)$$

описывающая форму возбуждающей волны, фактически моделировала область регистрируемого рассеяния. Гауссовы параметры объема рассеяния a_x, a_y, a_z определялись как размерами пучка, так и геометрией регистрирующей оптической системы. Нами был рассмотрен случай, где, как и в формулах (7) и (9), $a_x = a_y = a$ и $a_z = b$. А именно, в поперечных направлениях эта область ограничена шириной гауссова пучка a . Ограничение в продольном направлении (по оси z) моделируется гауссовой зависимостью с параметром b ; при эффективном размере апертуры регистрации b_0 и рассеяния под углом θ этот параметр можно оценить из соотношения $b = b_0/\sin\theta$.

В пакете MatLab АКФ интенсивности $K(\tau)$ определяется с помощью усреднения по времени произведения приращений $\Delta I(t) \Delta I(t + \tau)$ на интервале $[0, T]$:

$$K(\tau) = \frac{1}{T} \int_0^{T-\tau} \left[I(t) - \frac{1}{T} \int_0^T I(t') dt' \right] \times \left[I(t + \tau) - \frac{1}{T} \int_0^T I(t'') dt'' \right] dt. \quad (21)$$

Аналогично выводу (14) применим к равенству (21) операцию усреднения по ансамблю:

$$K_{th}(\tau) \equiv \langle K(\tau) \rangle = \frac{T-\tau}{T} G^{(2)}(\tau) - \frac{T+\tau}{T^3} \times \int_0^T \int_0^T G^{(2)}(t' - t'') dt' dt'' + \frac{2}{T^2} \int_0^\tau \int_0^T G^{(2)}(t' - t'') dt' dt'' \quad (22)$$

АКФ $K(\tau)$, полученная при численном моделировании, в предположении эргодичности рассеянного поля приближенно равна $K_{th}(\tau)$.

Искажения АКФ интенсивности, связанные с ограничением времени регистрации, в (22) описываются, главным образом, вторым и третьим слагаемыми. Подставляя в (22) функцию $G^{(2)}(\tau)$ из (9), можно получить явное выражение для $K_{th}(\tau)$, аналогичное формуле (15). Оно довольно громоздкое и здесь не приводится.

Сравнение результатов расчетов показывает, что при $\tau \ll T$ значения $K_{th}(\tau)$ и $G_{th}^{(2)}(\tau)$ практически совпадают, поэтому формулу (15) можно использовать и для оценочной аппроксимации результатов численного моделирования. АКФ, полученная в результате численного моделирования при $\tau > Dq^2$, тоже достаточно близка к рассчитанной по формуле (15).

3. Корреляционные функции

При экспериментальных измерениях геометрия объема рассеяния зависит от схемы регистрации оптического излучения, поэтому функции, определяющие пространственные границы области рассеяния, могут отличаться от гауссовых (20). По данным [15] замена по одной из координат (z) гауссовой зависимости П-образной не приводит к качественным изменениям временной зависимости АКФ и равносильна замене в третьем слагаемом в (9) множителя $2^{3/2}$ на 2, что дает основание для интерпретации экспериментальных результатов, полученных в случае объемов более сложной формы, в рамках рассмотренной теоретической модели «гауссова» объема рассеяния.

На рис. 1 показаны экспериментально измеренные корреляционные функции $G_{exp}^{(2)}(\tau)/B_{exp}(T)$, где

$$B_{exp}(T) = \left(\frac{1}{T} \int_0^T I(t) dt \right)^2.$$

Экспериментальные данные были получены для монодисперсной взвеси частиц латекса радиусом 375 нм в воде при помощи традиционной для метода ДРС установки [16], которая позволяет измерять АКФ света, рассеянного под заданным углом. В качестве источника излучения использовался лазер, генерирующий излучение с $\lambda = 0.633$ мкм, угол рассеяния $\theta = 40^\circ$. Область рассеяния была образована пересечением лазерного гауссова пучка с параметром $a = 150$ мкм и цилиндра радиусом $b_0 = 90$ мкм (установленная перед ФЭУ круглая диафрагма ограничивала объем рассеяния, изображение которого проецировалось объективом на катод ФЭУ). Время измерений T составляло 100 с. Взвеси были приготовлены в тщательно обезпыленных кюветках различной геометрии. Экспериментальные результаты на рис. 1, *a* и *b* различаются средним числом частиц η_{exp} в объеме рассеяния. Оценка η_{exp} по интенсивности рассеяния дает значения 11 и 36 соответственно. На этом же рисунке приведены результаты расчетов кор-

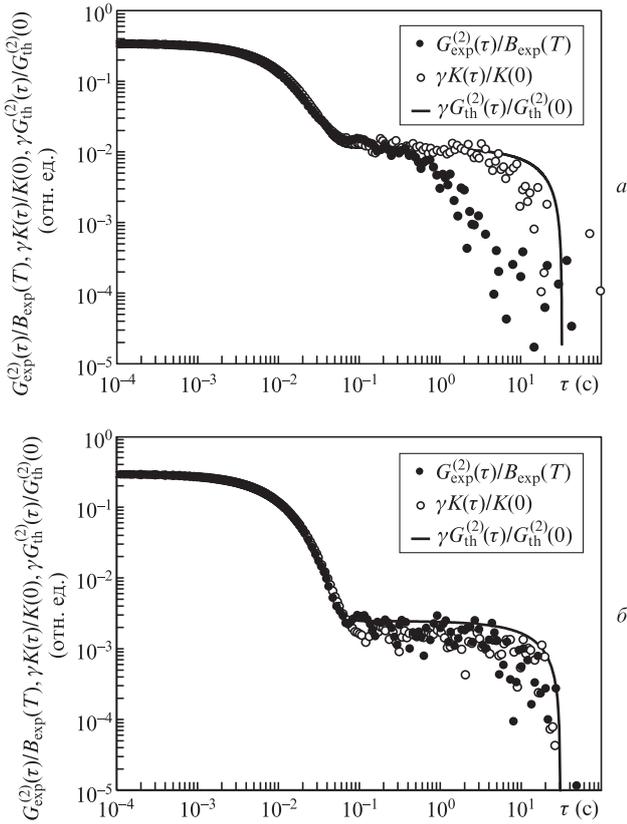


Рис.1. АКФ интенсивности света, рассеянного под углом $\theta = 40^\circ$, для монодисперсной суспензии латекса ($R = 375$ нм) в воде при времени измерения $T = 100$ с. Черные кружки – экспериментальные АКФ, измеренные при среднем числе частиц в объеме рассеяния $\eta_{\text{exp}} = 11$ (а) и 36 (б). Светлые кружки – значения АКФ, рассчитанные по результатам моделирования ансамбля броуновских частиц при размерах гауссова объема рассеяния $a = 150$ мкм, $b = 90$ мкм, $\eta = 0.25$ (а) и 1.1 (б). Сплошная кривая – теоретическая АКФ, рассчитанная по формуле (15) для указанных параметров пучка a, b и среднего числа частиц $\eta_{\text{th}} = 0.25$ (а) и 1.1 (б).

реляционных функций интенсивности $\gamma G_{\text{th}}^{(2)}(\tau)/G_{\text{th}}^{(2)}(0)$ в соответствии с формулой (9) при $a = 150$ мкм, $b = 90$ мкм вместе с корреляционными функциями $K(\tau)/K(0)$, полученными при компьютерном моделировании движения ансамбля конечного числа броуновских частиц внутри гауссова пучка с параметрами $a_x = a_y = 150$ мкм, $a_z = 90$ мкм и варьировании числа частиц N_p с радиусом $R = 375$ нм в моделируемом объеме V , линейные размеры которого были заданы как $L_x = L_y = 10a$, $L_z = 10b$. Такие значения $L_{x,y,z}$ позволяли использовать модель в широком диапазоне изменения параметров исходя из условия практического обнуления интенсивности пучка излучения на границе области моделирования, а также из условия сохранения неизменной за время моделирования T средней концентрации частиц n в регистрируемом объеме рассеяния V_s ; на больших временах концентрация будет уменьшаться в результате диффузии частиц за пределы моделируемого объема V . Это условие можно сформулировать в виде $L_{x,y}/2\sqrt{8DT} + a^2 \gg 1$. В представленных здесь результатах численных расчетов длительность сигналов интенсивности светорассеяния была ограничена величиной $T = 100$ с. Для сопоставления с данными эксперимента рассчитанные корреляционные функции были умножены на экспериментальный фактор $\gamma \sim 0.3$, определяемый условиями эксперимента.

Данные рис.1 свидетельствуют об удовлетворительном согласии результатов компьютерного моделирования, расчетов АКФ из соотношения (15) и экспериментальных измерений. Для всех этих трех результатов соответствующие отношения величин η на рис.1,а и б одинаковы. Отличие абсолютных значений η_{exp} от η , обеспечивающих совпадение полученных в эксперименте и при моделировании АКФ, можно связать, очевидно, с наличием у объема рассеяния в эксперименте резкой границы, определяемой фотоприемной диафрагмой. Видно, что при числе частиц в моделируемом объеме $N_p = 125$, соответствующем среднему числу частиц в объеме рассеяния $\eta = 0.25$, значения АКФ для $0.1 < \tau < 3$ с на порядок больше, чем при η , превышающих 1.1 ($N_p = 570$), и на рис.1 появляется спадающий участок в области 1–50 с. Кроме того, для теоретических кривых, рассчитанных при $\eta_{\text{th}} = 0.25$ и 1.1, можно выделить спадающий участок в области 1–30 мс, которому отвечает время корреляции $\tau_1 = 1/(2Dq^2)$. Значения $N_p = 125, 570$ соответствуют объемным концентрациям частиц $n = N_p/(L_x L_y L_z) = 0.6 \times 10^5$ и 2.8×10^5 см $^{-3}$. При $\eta \sim 0.1$ –1 искажения АКФ при $\tau > 10/(2Dq^2)$ обусловлены как эффектом «входа–выхода», который заключается в пересечении границы объема рассеяния броуновскими частицами (что приводит к модуляции интенсивности рассеяния), так и конечностью времени измерения (моделирования). Поскольку в типичных условиях эксперимента $\tau_2 = a^2/(4D)$ примерно на порядок больше времени измерений T , при малых концентрациях частиц взвеси для $\tau \ll \tau_2$ сумма третьего и четвертого слагаемых в фигурных скобках (15) приблизительно постоянна и равна $(4\sqrt{2}\eta)^{-1}(T/\tau_2)$, что приводит к большим по сравнению со случаем $\eta \gg 1$ значениям $G_{\text{th}}^{(2)}(\tau)/G_{\text{th}}^{(2)}(0)$ и $K(\tau)/K(0)$ в области $10/(2Dq^2) < \tau \ll \tau_2$. (Отметим, что вторым слагаемым в фигурных скобках (15) в этом случае можно пренебречь.) При дальнейшем увеличении τ начинает сказываться эффект «входа–выхода» частиц из объема рассеяния, и третье слагаемое в фигурных скобках (15) уменьшается. С повышением концентрации частиц влияние этих эффектов снижается. Наличие двух спадающих участков у АКФ будет приводить к возникновению двух мод в восстановленных распределениях интенсивности рассеянного излучения по размерам частиц. Одна из этих мод будет соответствовать частицам с размерами ~ 375 нм и временем корреляции $\tau_1 \sim 4$ мс, а вторая – несуществующим частицам с размерами более ~ 0.1 мм. Такой эффект появления дополнительной моды в распределении возможен при выполнении двух условий: масштаб протяженности границы объема рассеяния (в нашем случае гауссова пучка) не превышает величины характерного смещения частиц за время измерения (т.е. граница должна быть достаточно резкой), и суммарное число частиц, попавших в объем рассеяния, невелико.

Характерное время τ_3 , при котором (в случае малых концентраций) наблюдается второй спадающий участок АКФ, зависит от времени измерений T и определяется зависимостью от времени суммы третьего и четвертого слагаемых в фигурных скобках (15). При значениях T , удовлетворяющих условию $\tau_1 \ll T \ll \tau_2$, время τ_3 может быть существенно меньше τ_2 , и по мере возрастания времени измерений его значения будут стремиться к $a^2/(4D)$. Если τ_3 определить как время, при котором сумма третьего и четвертого слагаемых в фигурных скобках (15) вдвое меньше этой суммы при $\tau = 0$, то при $T < \tau_2$ (на порядок или более)

$$\tau_3 \approx \frac{T}{6} \left(1 + \frac{5}{24} \frac{T}{\tau_2} \right). \quad (23)$$

Так, например, при $a = 90$ мкм и $R = 375$ нм $a^2/(4D) = 2.8 \times 10^3$ с, а при $T = 120$ с $\tau_3 \approx 20$ с. Средний «радиус частиц» артефактной моды в этом случае составит 0.18 мм.

Конечность T , а также малое число частиц в рассеивающем объеме вызывают искажения АКФ, которые могут привести к заниженной оценке времени корреляции основной моды и к соответствующим изменениям размеров частиц, восстанавливаемых по измеренной АКФ. При относительно малых временах измерений, удовлетворяющих условию

$$\frac{1}{4\sqrt{2}\eta} \frac{T}{\tau_2} \ll 1,$$

второе слагаемое в (15), которое по сути является отрицательной добавкой к базовой линии, становится больше суммы третьего и четвертого слагаемых. Такая добавка при аппроксимации корреляционной функции (15) экспонентами будет приводить к заниженной оценке времени корреляции (времени спадания) основной моды. Используя (15) и справедливые в нашем случае сильные неравенства

$$\frac{2\tau_1}{T} \ll \frac{1}{4\sqrt{2}\eta} \frac{T}{\tau_2} \ll 1,$$

можно получить оценку измеренного значения радиуса частицы

$$R_{\text{meas}} \approx R \left(1 + \frac{0.5\sqrt{(a^2 + 2b^2)DT}}{ab\eta} \right)^{-1},$$

однако при количественном сопоставлении с экспериментально наблюдаемыми занижениями радиусов частиц следует учитывать, что эта оценка получена для гауссовой модели рассеивающей области, у которой (в отличие от реальной области) границы размыты по всем направлениям.

4. Распределения частиц по размерам

На рис.2 показаны распределения интенсивности рассеянного света по размерам рассеивающих частиц, полученные путем разложения АКФ (см. рис.1) в сумму экспонент с помощью специальной компьютерной программы ДунаLS [17], в которой используется гистограммный метод с регуляризацией [18]. На рис.2,а иллюстрируется появление артефактной моды в распределении интенсивности по размерам частиц при экспериментальных измерениях методом ДРС. Мода с характерными радиусами частиц 375 нм соответствует частицам латекса. Измерения проводились в диапазоне концентраций $2 \times 10^5 - 2.9 \times 10^6$ см⁻³ [6], следовательно, при объеме рассеяния $\sim 1.2 \times 10^{-5}$ см³ среднее число частиц в нем оказывается равным 2.5–35, т.е. условие гауссовой статистики флуктуаций интенсивности рассеяния нарушено. В этом случае возникает артефактная мода, соответствующая частицам радиусом 0.1–1 мм, что и наблюдается экспериментально (рис.2,а). Заметим, что на рисунках в работе [6] концентрации частиц и их количество в объеме рассеяния переоценены. В настоящей работе масштаб η_{exp} уточнен по интенсивности рассеянного света. Отметим также, что из-за

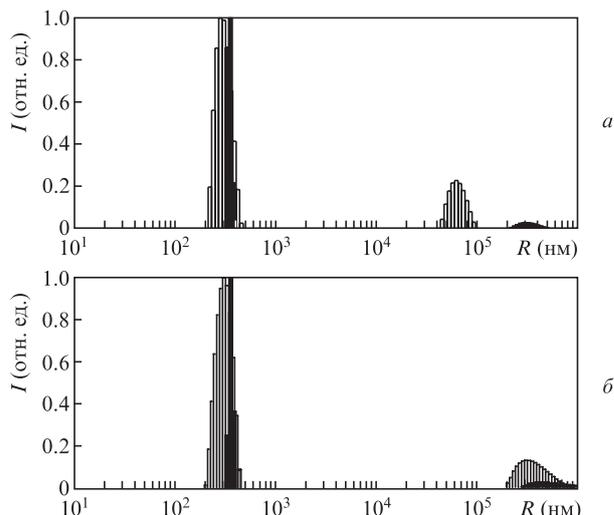


Рис.2. Экспериментальные (а) и рассчитанные по результатам моделирования динамики ансамбля броуновских частиц (б) гистограммы распределения по размерам рассеивающих частиц интенсивности света, рассеянного взвесью частиц латекса с $R = 375$ нм в воде под углом $\theta = 40^\circ$, полученные из АКФ на рис.1 в случае малого (светлые столбцы) и большого (черные столбцы) количества частиц в объеме рассеяния.

некорректности задачи восстановления распределения частиц по размерам по измеренной АКФ, экспериментальной погрешности определения базовой линии и малости значений самой АКФ при $\tau_1 < \tau \ll \tau_2$ найденные экспериментально размеры «частиц» артефактной моды могут сильно (на порядок и более) отличаться от $R\tau_3/\tau_1$, где τ_3 определено теоретически из (23). Для сравнения на рис.2,б приведены восстановленные из АКФ распределения интенсивности рассеянного света по размерам частиц; сами АКФ были получены при компьютерном моделировании динамики движения ансамбля конечного числа броуновских частиц. На обоих рисунках видно, что уменьшение числа частиц приводит к уширению основного пика распределения, смещению его максимума в сторону меньших размеров и увеличению доли артефактной моды в суммарном распределении интенсивности по размерам. Две последние закономерности были исследованы экспериментально при изменении концентрации исследуемых взвесей.

На рис.3 приведена зависимость площади A_2 артефактного пика (характеризующего его «интенсивность») от числа частиц η_{exp} в объеме рассеяния V_s . В серии экспериментов с растворами различных концентраций при постоянном объеме рассеяния $V_s = 1.1 \times 10^{-5}$ см³ площадь пика уменьшалась пропорционально $1/\sqrt{\eta_{\text{exp}}}$.

На гистограмме распределения интенсивности по размерам частиц основной пик, который дает измеряемый радиус частиц R_1 , смещается в сторону уменьшения размеров тем сильнее, чем ярче выражен артефактный пик (рис.4).

В ранних работах по ДРС при малом числе частиц в объеме рассеяния наблюдалось изменение высших моментов функции распределения интенсивности [9, 19] или искажение формы корреляционной функции, например в виде изменения ее базовой линии [8], и, как следствие, искажение спектра [14], но из-за несовершенства аппаратуры артефактная мода не была обнаружена. В описании Zeta-сайзера фирмы «Малверн» упоминается наличие такого эффекта при числе частиц в объеме рассеяния $\eta \sim 10$,

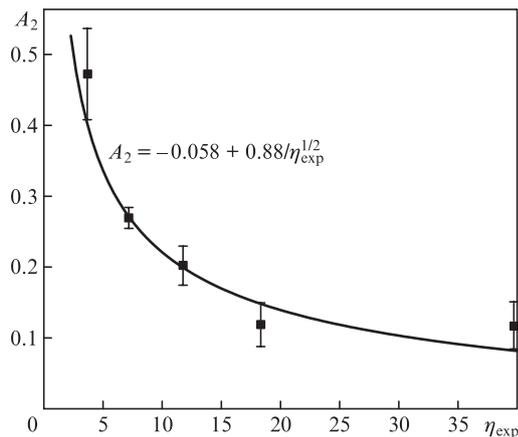


Рис.3. Зависимость площади артефактного пика A_2 от числа частиц η_{exp} в объеме рассеяния. Радиус частиц латекса $R = 375$ нм, $\theta = 40^\circ$.

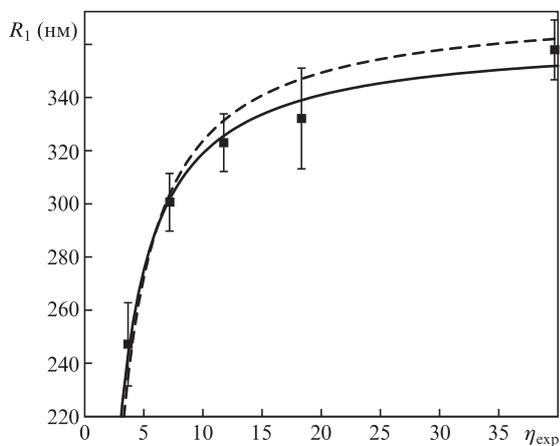


Рис.4. Зависимость измеряемого радиуса частиц R_1 от числа частиц η_{exp} в объеме рассеяния. Радиус частиц латекса $R_0 = 375$ нм (штриховая кривая), $\theta = 40^\circ$. Комментарий по поводу варьируемого размера R_0 (сплошная кривая) см. ниже.

и содержатся рекомендации, в соответствии с которыми для получения точных результатов числа частиц η должна быть не менее 500 [7]. Начиная с определенной концентрации (своей для каждого размера частиц и каждого угла рассеяния), зависимость $R_1(\eta_{\text{exp}})$ выходит на плато, близкое к реальному размеру частиц. Эта зависимость аппроксимировалась формулой $R_1(\eta_{\text{exp}}) = c/\eta_{\text{exp}} + R_0$, а зависимость $A_2(\eta_{\text{exp}})$ – формулой $A + B/\sqrt{\eta_{\text{exp}}}$. При этом величина R_0 в одном случае являлась подгоночным параметром (сплошная кривая на рис.4), а в другом полагалась равной реальному радиусу частиц латекса 375 нм (штриховая кривая на рис.4). Результаты аппроксимации приведены в табл.1.

Эти зависимости, по-видимому, объясняются тем, что третье слагаемое в фигурных скобках выражения (15) для $G_{\text{th}}^{(2)}(\tau)$ пропорционально η^{-1} , а распределение частиц вычисляется с помощью программы DynaLS на основе разложения по затухающим экспонентам корреляционной функции поля $g^{(1)}(\tau) = \langle E(t)E^*(t + \tau) \rangle / \langle I \rangle$ в предположении,

что она связана с $g_{\text{exp}}^{(2)}(\tau) = G_{\text{exp}}^{(2)}(\tau)/B(T)$ соотношением $g^{(1)}(\tau) \sim \sqrt{g_{\text{exp}}^{(2)}(\tau)}$.

5. Заключение

В работе проанализировано влияние ограниченности времени регистрации и пространственного распределения лазерного пучка на вид АКФ интенсивности излучения, рассеянного дисперсными частицами в жидкости. Для проверки корректности теоретических соотношений, полученных для АКФ, было проведено компьютерное моделирование рассеяния лазерного излучения ансамблем броуновских частиц соответствующего размера в зависимости от их среднего числа в объеме рассеяния. Результаты моделирования качественно подтверждают выводы теоретического анализа и согласуются с экспериментальными данными. Теоретически и экспериментально показано, что конечность времени регистрации при малом числе частиц в рассеивающем объеме приводит к искажениям корреляционной функции, в результате чего занижается оценка размеров частиц, восстанавливаемых по АКФ интенсивности рассеянного света, увеличивается ширина распределения частиц по размерам, в восстанавливаемом распределении появляется артефактная мода, которой не соответствуют никакие реально существующие во взвеси частицы. Экспериментально показано, что измеряемый радиус частиц уменьшается при уменьшении числа частиц в объеме рассеяния обратно пропорционально числу этих частиц, а площадь артефактного пика – обратно пропорционально квадратному корню из этого числа.

Работа поддержана РФФИ (гранты № 15-02-07586, 16-52-540001 и 17-02-00214) и Программой повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ.

- Xu R. *Particle Characterization: Light Scattering Methods* (Dordrecht, Netherlands: Kluwer Acad. Publ., 2000).
- Berne B.J., Pecora R. *Dynamic Light Scattering* (Malabar, Florida: Krieger, 1990).
- Сказка В.С. *Успехи химии*, **53** (5), 880 (1984).
- Dhont J.K.G. *An Introduction to the Dynamics of Colloids* (Amsterdam: Elsevier, 1996).
- Бункин Н.Ф., Шкирин А.В., Бурханов И.С., Чайков Л.Л., Ломкова А.К. *Квантовая электроника*, **44** (11), 1022 (2014) [*Quantum Electron.*, **44** (11), 1022 (2014)].
- Кириченко М.Н., Саноева А.Т., Чайков Л.Л. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, **43** (8), 32 (2016).
- Zetasizer Nano Series. User Manual. MAN0317 Issue 3.1 July 2007. Chapter 6. Sample Preparation (United Kingdom: Malvern Instruments Ltd., 2007, p. 6-3).
- Schaefer D.W., Berne B.J. *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 475 (1972).
- Schaefer D.W., Pusey P.N. *Phys. Rev. Lett.*, **29**, 843 (1972).
- Эйнштейн А., Смолуховский М. *Броуновское движение*. Под ред. Б.И. Давыдова (Ленинград: ОНТИ, 1936).
- Chapman S. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A*, **119**, 34 (1928).
- Smoluchowski M.von. *Bull. Intern. de l'Ac. De Sciences de Cracovie, A*, 418 (1913).
- Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов*. Под ред. Г. Камминса, Э. Пайка (М: Мир, 1978, с. 108, 109).
- Voss R.F., Clarke J. *J. Phys. A: Math. Gen.*, **9** (4), 561 (1976).
- Nijman E.J., Merkus H.G., Marijnissen J.C.M., Scarlett B. *Appl. Opt.*, **40** (24), 4058 (2001).
- Коваленко К.В., Кривохижа С.В., Масалов А.В., Чайков Л.Л. *Кр. сообщ. физ. ФИАН*, **36** (4), 3 (2009).
- <http://www.photocor.com/download/dynals/dynals-white-paper.htm>.
- Тихонов А.Н., Самарский А.А. *Методы математической физики* (М.: Наука, 1977).
- Schaefer D.W., Pusey P.N. *Statistics of Light Scattered by Non-Gaussian Fluctuations. In Coherence and Quantum Opt.* Ed. by L.Mandel et al. (New York: Plenum Press, 1973).

Табл.1. Результаты аппроксимации зависимостей $A_2(\eta_{\text{exp}})$ и $R_1(\eta_{\text{exp}})$.

R_0 (нм)	A	B	c (нм)	R_0 (нм)
375	-0.058 ± 0.046	0.88 ± 0.14	-512 ± 31	375
Варьируемое значение	–	–	-439 ± 31	361 ± 6