



Diplomová práce

Metody DWS pro charakterizaci nanočástic

Studijní program:

N0588A110001 Aplikované vědy v inženýrství

Autor práce:

Bc. Václav Kurel

Vedoucí práce:

Ing. Štěpán Kunc, Ph.D.

Katedra fyziky

Liberec 2023



Zadání diplomové práce

Metody DWS pro charakterizaci nanočástic

Jméno a příjmení:

Bc. Václav Kurel

Osobní číslo:

M21000154

Studijní program:

N0588A110001 Aplikované vědy v inženýrství

Zadávající katedra:

Katedra fyziky

Akademický rok:

2020/2021

Zásady pro vypracování:

1. Teorie rozptylu světla
2. Popis metod DLS, DWS a MSDWS
3. Realizace metod DLS, DWS a MSDWS v laboratořích KFY
4. Měření velikosti etalonů nanočástic pomocí DLS, DWS a MSDWS
5. Vyhodnocení měření a porovnání metod DLS, DWS a MSDWS

Rozsah grafických prací: podle potřeby
Rozsah pracovní zprávy: 40-50 stran
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická
Jazyk práce: Čeština

Seznam odborné literatury:

1. Saleh, B. E. A. – Teich, M. C. : Základy fotoniky I,II,III,IV MATFYZPRESS, Praha 1994-95.
2. D. A. Weitz; D. J. Pine. : Diffusing-wave spectroscopy. In W. Brown (ed.). Dynamic Light scattering. Clarendon Press. pp. 652–720. ISBN 978-0-19-853942-1. 1993.
3. D. J. Pine; D. A. Weitz; P. M. Chaikin; E. Herbolzheimer. : Diffusing wave spectroscopy. Physical Review Letters. **60** (12): 1134–1137., 1988.
4. V. Viasnoff et al. : Multispeckle diffusion-wave spectroscopy: A tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics, The review of scientific instruments. 73(6), 2002.

Vedoucí práce: Ing. Štěpán Kunc, Ph.D.
Katedra fyziky

Datum zadání práce: 18. února 2021
Předpokládaný termín odevzdání: 15. května 2023

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

L.S.

prof. Mgr. Jiří Erhart, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 27. září 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

Poděkování

Chtěl bych poděkovat především Ing. Štěpánu Kuncovi, Ph.D. za vedení a cenné rady při vypracování této práce, Ing. Nikiforovi Asatianimu za přípravu vzorků pro měření na naší aparatuře DLS, DWS. Dále bych chtěl poděkovat rodině, která mě podporuje po celou dobu mého studia, a všem dalším, co se na této práci podíleli.

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá charakterizací velikosti nanočástic pomocí metod DLS, DWS, MSDWS. Tyto metody jsou založené na měření rozptylu světla. Teoretická část vysvětluje základní jevy a principy metod charakterizace nanočástic, zejména metodu DWS (Diffusing Wave Spectroscopy). Praktická část se zabývá měřením velikosti nanočástic pomocí difuzní vlnové spektroskopie (DWS), vyhodnocení naměřených dat v programu MATLAB a následné kvantitativní a kvalitativní analýze velikosti nanočástic z naměřených dat.

Klíčová slova: rozptyl světla, DLS, DWS, MSDWS, difúze, autokorelace, nanočástice

Abstract

The diploma thesis deal with characterization of the size of nanoparticles using methods DLS, DWS, MSDWS. These methods are based on the measurement of light scattering. The theoretical part explains the basic phenomena and principles of nanoparticle characterization methods, especially the method DWS (Diffusing Wave Spectroscopy). The practical part deals with the measurement of the size of nanoparticles using Diffusing Wave Spectroscopy (DWS), the evaluation of the measured data in program MATLAB and subsequent quantitative and qualitative analysis of the size of nanoparticles from measured data.

Key words: light scattering, DLS, DWS, MSDWS, diffusion, autocorrelation, nanoparticles

Obsah

Úvod.....	14
1 Teoretická část.....	16
1.1 Světlo	16
1.1.1 Interference	17
1.1.2 Polarizace.....	18
1.2 Teorie rozptylu světla.....	19
1.2.1 Jednoduchý rozptyl	20
1.2.2 Několikanásobný rozptyl.....	21
1.3 Nanočástice	23
1.4 Difúze částic	23
1.5 Metoda DLS	24
1.6 Metoda DWS	31
1.6.1 Dopředný rozptyl	33
1.6.2 Zpětný rozptyl.....	35
1.7 Metoda MSDWS	38
2 Experimentální část.....	40
2.1 Sestavení aparatury	40
2.2 Měření etalonů částic	42
2.2.1 Experimentální pracovní postup metody DWS.....	42
2.2.2 Vyhodnocení naměřených dat.....	44
2.3 Měření γ – Faktoru	48
2.4 Měření vlivu délky měření pro 1% etalon 2000nm	56
2.5 Simulace vlivu hodnoty γ – Faktoru na určení velikosti částic	57
2.6 Porovnání metod DWS a DLS.....	58
2.7 Diskuze měření na realizované aparatuře DWS	59
Závěr	62
Použitá literatura	64

Příloha A – kód pro vyhodnocení měření na naší aparatuře DWS	7
--	---

Seznam obrázků

Obrázek 1.1: Horizontální a vertikální lineární polarizace světla. [6].....	19
Obrázek 1.2: Grafické znázornění vypočteného teoretického rozptylu světla na dopadající malé (20nm) a větší (500nm) sférické částice pro horizontální (vlevo) a vertikální (vpravo) polarizaci dopadajícího světla. Vlnová délka použitého světla $\lambda = 633\text{nm}$. Relativní index lomu prostředí $n = 1,105$ Vypočteno I. L. Maksimem. [8]	21
Obrázek 1.3: Několikanásobný rozptyl světla na částicích v disperzi. [9].....	22
Obrázek 1.4: Střední volná dráha fotonů l^* – udává vzdálenost, kterou musejí fotony urazit, než se jejich směr šíření stane náhodným procesem a úplně ztratí paměť na původní směr. [10]	22
Obrázek 1.5: Rozdíl mezi metodami SLS a DLS. Světlo rozptýlené na částicích v disperzi má průměrnou intenzitu $\langle I \rangle$, která zachycuje molární hmotnost částic, zatímco fluktuace intenzity mají charakteristický fluktuační čas τ , který koresponduje s difuzním koeficientem. [15].....	25
Obrázek 1.6: Znázornění naměřené intenzity fluktuací rozptýleného světla v závislosti na čase t (vlevo) a normovaná korelace v časovém posunutí $\tau = 1$ a $\tau = \infty$ (vpravo) pro malé a velké částice. [16]	27
Obrázek 1.7: Korelační funkce $g_2(\tau)$ pro metodu DLS. [16].....	29
Obrázek 1.8: Korelační funkce pro menší a větší částice. [16].....	30
Obrázek 1.9: Data korelace $g_2(\tau)$ a CUMULANT namodelování $g_1(\tau)$ pro etalon částic Sigma200nm v disperzi o hmotnostní koncentraci 0,01% částic v tekutině. [3]	30
Obrázek 1.10: Typické uspořádání metody DWS. Laserové světlo jde přes regulaci intenzity a expandér svazku na vzorek. Rozptýlené světlo se snímá detektorem buď v dopředném, nebo ve zpětném směru rozptylu světla. [18]	33
Obrázek 1.11: Uspořádání metody DWS dopředný rozptyl. [19].....	34
Obrázek 1.12: Typické uspořádání aparatury metody DWS zpětný rozptyl. [19]	35
Obrázek 1.13: Hodnoty γ – Faktoru pro VH a VV detekci dle publikace [20].	37
Obrázek 1.14: Hodnoty γ – Faktoru pro VH a VV detekci dle publikace [18].....	38
Obrázek 2.1: Schéma realizované aparatury DWS – zpětný rozptyl	41
Obrázek 2.2: Fotografie aparatury DWS v laboratoři KFY	42
Obrázek 2.3: Etalony částic 200nm, 503nm, 2000nm o hmotnostních koncentracích 0,1%, 0,5%, 1% v kyvetě, které jsme měřili na naší aparatuře DWS.	48
Obrázek 2.4: Etalony částic rozmíchávané v ultrazvukové čističce před měřením na aparatuře DWS.	49
Obrázek 2.5: Automatizovaný sběr dat pro statistiku N měření v Labview. Krok smyčky mezi jednotlivým měřením je 0,5s.	50

Obrázek 2.6: Ukázka zpracování dat pro 1% částice 503nm s použitím červeného laseru COBOLT, který má výrazný šum na 1kHz (viz jednostranné amplitudové spektrum naměřené intenzity). Typ detekce VH.51

Obrázek 2.7: Ukázka zpracování dat pro 1% částice 503nm s použitím zeleného laseru LASOS, který má nižší šum. Typ detekce VH.52

Seznam grafů

Graf 2.1: Naměřená data (fluktuační rozptýleného světla) s použitím zeleného laseru LASOS pro etalon částic 503nm, koncentrace částic v disperzi 1%, VH detekce.	45
Graf 2.2: Vyhodnocení naměřených dat s použitím zeleného laseru LASOS pro etalon částic 503nm, koncentrace částic v disperzi 1%, VH detekce – autokorelace, odříznutí šumu, proložení funkční závislosti.	45
Graf 2.3: Měření γ – Faktoru pro $N_{\text{měření}} = 20$ se zeleným laserem LASOS.	54
Graf 2.4: Měření γ – Faktoru pro $N_{\text{měření}} = 20$ s červeným laserem COBOLT.	55
Graf 2.5: Vliv délky měření pro 1% etalon 2000nm částic při určení hodnoty γ – Faktoru. Nastavení DAQ ($N_{\text{sample}} : f_{\text{sample}}$) – pro 1 sekundu 400k: 400kHz, pro 2 sekundy 800k: 400kHz, pro 4 sekundy 800k: 200kHz, pro 10 sekund 1000k: 100kHz.	57
Graf 2.6: Simulace vlivu hodnoty γ – Faktoru na určení velikosti částic dh . Použitá data z měření pro VH detekci, zelený laser LASOS, 1% částice 503nm. Námí vypočtená hodnota pro částice $dh = 503\text{nm}$ byla $\gamma = 2,06 \pm 0,09$. Chyba při hodnotě $\gamma = 2,1 \pm 0,2$ na určení velikosti částic vyšla $dh = 521 - 95 + 104\text{nm}$. Tedy pokud například zvýšíme přibližně hodnotu γ o 10%, zvýší se pak velikost dh přibližně o 20%.	58

Seznam zkratek

\vec{B}	magnetická indukce [T]
\vec{E}	elektrická intenzita [NC ⁻¹] respektive [Vm ⁻¹]
u	vlnová funkce
t	čas [s]
\vec{r}	poloha [m]
I	optická intenzita [Wcm ⁻²]
c_p	rychlost světla v daném prostředí [ms ⁻¹]
n	index lomu prostředí [-]
c_0	rychlost světla ve vakuu [ms ⁻¹]
λ	vlnová délka [m]
ν	frekvence [Hz]
E_f	energie fotonu [J]
h	Planckova konstanta [Js] ($h = 6,63 * 10^{-34} Js$) [1]
φ	fáze vlny [rad]
Γ	koherenční faktor [-]
\hat{n}	komplexní index lomu
$\hat{\epsilon}_r$	komplexní relativní permitivita
$\hat{\mu}_r$	komplexní relativní permeabilita
d_h	hydrodynamický průměr [m]
D	translační difúzní koeficient [m ² s ⁻¹]
$\langle \Delta r^2 \rangle$	střednímu kvadratickému posunutí [m ²]
k	Boltzmanova konstanta [JK ⁻¹]
T	teplota [K]
η	dynamická viskozita [kgm ⁻¹ s ⁻¹]

τ_c	časový rozsah fluktuace [s]
τ	krok autokorelace [s]
$g_2(\tau)$	autokorelační funkce optické intenzity
T_p	celkový čas autokorelace
$g_1(\tau)$	autokorelační funkce elektrického pole
δ	konstanta poklesu korelace
q	směrový činitel pro metodu DLS
k_0	optické vlnové číslo
l^*	střední volná dráha fotonů
$P_{(s)}$	distribuční funkce trajektorie fotonů o délce s ve vzorku
L	tloušťka vzorku
z_0	vzdálenost difúzní intenzity uvnitř vzorku s částicemi v disperzi
τ_0	doba významného poklesu korelace pro metodu DWS
γ	parametr nazývaný γ – Faktor pro metodu DWS
I_l	výkon světla z laseru dopadající na vzorek
Typ_{det}	typ detekce z hlediska lineární polarizace (VH, VV)
V_v	rozsah napětí snímané detektorem
U	průměrné detekované napětí fluktuací
f_{sample}	vzorkovací frekvence
N_{sample}	počet vzorků
$N_{měření}$	počet měření
n_v	index lomu disperzního prostředí, ve které jsou částice

Úvod

Detekce a měření rozptylu laserového světla na částicích je důležitým analytickým nástrojem v mnoha různých průmyslových odvětvích. Existuje několik metod založených na měření rozptylu světla. Metody DLS („Dynamic Light Scattering“) a DWS („Diffusing Wave Spectroscopy“), založené na měření dynamického rozptylu světla, jsou výhodné zejména pro rychlé, jednoduché a neinvazivní měření distribuce velikosti částic a určení zeta potenciálu. Tyto metody se stále rozvíjejí a dají se použít k určení velikosti částic, měření mikroskopických vlastností komplexní tekutiny jako jsou viskozita, difuzivita a relaxační časy, na měření dynamiky, struktury a mikro-reologie částic v disperzi. V kosmetickém průmyslu se tyto metody používají pro určení barvy a lesku daného výrobku. V potravinářském a nápojovém průmyslu se používají pro určování stability, pocitu v ústech a chuti výsledného výrobku. Ve farmaceutickém průmyslu se používají pro posouzení vhodnosti použitého disperzního prostředí nebo určení správného poměru koncentrace disperze. [2] Pracovní rozsah těchto metod je typicky od jednoho nanometru až po několik mikrometrů v závislosti na vybavení a podmínkách laboratoře. Metoda DLS měří jednoduchý rozptyl světla od jedné částice. Většinou je třeba před měřením vzorek upravit rozředěním koncentrace částic v disperzi tak, aby nedocházelo k několikanásobnému rozptylu. V průmyslu se většinou vyskytují částice v disperzi ve vyšších koncentracích, proto je často výhodné použít metodu DWS, která je založena právě na detekci několikanásobného rozptylu světla na částicích a vyžaduje vysokou koncentraci částic v disperzi. Tato práce se zabývá zejména metodou DWS a navazuje na bakalářskou práci [3], která řešila charakterizaci nanočástic pomocí metody DLS.

První teoretická část práce popisuje základní poznatky teorie rozptylu světla, nanočástic a difúzi částic. Dále jsou zde popsány základní principy metody DLS, DWS a MSDWS.

Druhá experimentální část práce popisuje sestavení aparatury pro měření metodou DWS ve zpětném směru a vyhodnocení naměřených dat v programu MATLAB pomocí autokorelace a proložení autokorelačních dat funkční závislostí. Dále je ukázáno zpracování naměřených dat etalonů částic pro různá nastavení aparatury, měření hodnoty γ – Faktor, vliv délky času měření pro větší částice a simulace vlivu hodnoty γ – Faktoru na určení velikosti částic. Nakonec jsou porovnány metody DWS a DLS a je provedena diskuze měření na aparatuře DWS.

Cílem této práce je sestavit aparaturu metody DWS ve zpětném směru a realizovat měření velikosti nanočástic pro vysoké koncentrace částic v disperzi. Posoudit vliv hodnoty γ – Faktoru na určení velikosti částic. Porovnat metody DWS a DLS a zhodnotit možnosti využití.

Motivací k sestavení aparatury pro měření metodou DWS je možnost měřit částice v disperzi i pro vysoké koncentrace, kde metoda DLS selhává a využít tak otevřeného systému, kde je možnost změny parametrů dle potřeb daného měření.

1 Teoretická část

Teoretická část této práce si klade za cíl seznámit čtenáře se základními jevy, které jsou důležité pro pochopení charakterizace nanočástic pomocí metod založených na rozptylu světla.

1.1 Světlo

Metody založené na rozptylu světla využívají světlo jako zdroj informací k charakterizaci nanočástic.

Šíření světla je speciálním případem elektromagnetických vln. Elektromagnetické vlny jsou popsány vlnovou rovnicí, která je odvozena z Maxwellových rovnic. Elektrické pole popisuje elektrická intenzita \vec{E} . Magnetické pole popisuje magnetická indukce \vec{B} . Elektromagnetická vlna je popsána vlnovou funkcí $u(\vec{r}, t)$, která je reálnou funkcí polohy $\vec{r}(x, y, z)$ a času t . [4]

Pro popis světelných vln se často využívá optická intenzita $I(\vec{r}, t)$, která je definována jako optický výkon na jednotku plochy a popisuje jí Rovnice 1:

Rovnice 1 Optická intenzita

$$I(\vec{r}, t) = 2\langle u^2(\vec{r}, t) \rangle \quad (1)$$

, kde I je optická intenzita, u je vlnová funkce a matematická operace $\langle _ \rangle$ vyjadřuje střední hodnotu přes časový interval. [5] U metody DLS, DWS detekujeme intenzitu světla, protože obecně frekvence světelné vlny je tak velká, že změny elektrického pole nelze změřit přímo.

Homogenní transparentní prostředí popisuje bezrozměrná veličina index lomu n , který je definován dle Rovnice 2:

Rovnice 2 Index lomu

$$n = \frac{c_0}{c_p} \quad (2)$$

, kde n je index lomu, c_0 je rychlost světla ve vakuu a c_p je rychlost světla v daném prostředí.

Při popisu světla se rovněž setkáme s veličinou vlnová délka λ . Vlnová délka udává vzdálenost dvou nejbližších bodů postupného vlnění kmitající ve fázi. Vypočte se dle Rovnice 3:

Rovnice 3 Vlnová délka

$$\lambda = \frac{c_p}{\nu} \quad (3)$$

, kde λ je vlnová délka, c_p je rychlost šíření světla v daném prostředí a ν je frekvence dané vlny.

Kromě vlnové teorie lze světlo popsat také pomocí kvantové teorie, kde je světlo popsáno jako částice, které se nazývají fotony. Foton má nulovou klidovou hmotnost a nese elektromagnetickou energii a hybnost. Má spin (vlastní moment hybnosti), který udává jeho polarizační vlastnosti. Foton se pohybuje ve vakuu rychlostí světla c_0 a v prostředí rychlostí c_p . Zároveň má foton vlnový charakter, který určuje možnosti jeho lokalizace v prostoru a podle nichž probíhá interference a difrakce. Energie fotonu je kvantována dle Rovnice 4:

Rovnice 4 Energie fotonu

$$E_f = h\nu \quad (4)$$

, kde E_f je energie fotonu, h je Planckova konstanta a ν je frekvence elektromagnetické vlny fotonu. [4]

1.1.1 Interference

Interference popisuje vzájemné působení světelných vln. Nejlépe lze interferenci pozorovat u monochromatického, koherentního záření. Skládáním světelných vln vzniká interferenční obrazec, kde lze pozorovat interferenční maxima (vzájemné zesílení intenzity) a minima (vzájemné zeslabení intenzity). Pro intenzitu výsledné vlny platí interferenční rovnice dle Rovnice 5:

Rovnice 5 Výsledná intenzita při interference dvou koherentních, monochromatických vln

$$I = I_1 + I_2 + \sqrt{2I_1I_2} \cos(\varphi_2 - \varphi_1) * \Gamma \quad (5)$$

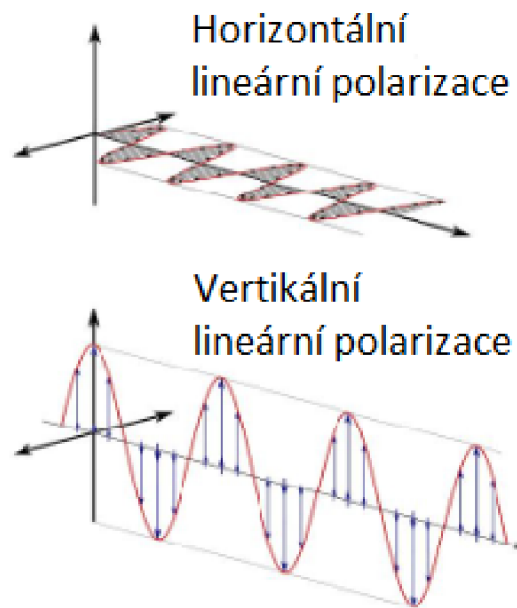
, kde I je výsledná optická intenzita, I_1 je intenzita první vlny, I_2 je intenzita druhé vlny, φ_1, φ_2 jsou fáze první a druhé vlny a Γ je koherenční faktor. [6] Tento vztah je důležitý, protože při měření rozptylu světla analyzujeme výslednou intenzitu rozptýleného světla v podobě interferenčního pole označovaného jako „speckle“ (skvrnitý vzor).

1.1.2 Polarizace

Polarizace ovlivňuje řadu faktorů při detekci dynamického rozptylu světla.

Polarizace je vlastnost příčného elektromagnetického vlnění. Světelné vlny jsou příčné, tedy vektor elektrické intenzity \vec{E} leží v rovině kolmé ke směru šíření. Polarizace světla je dána směrem vektoru \vec{E} v této rovině. Světlo je obecně nepolarizované, má nahodilý směr vektoru \vec{E} v rovině kolmé na směr šíření světla, ale může být i polarizováno v různých stavech (lineární, kruhové a eliptické polarizace). Polarizaci světla dosáhneme pomocí odrazu, lomu, absorpce či rozptylu. [6]

Z pohledu rozptylu světla pro metody DLS a DWS nás zajímá zejména lineárně polarizované světlo. U lineární polarizace vektor \vec{E} kmitá přímočaře podél určitého směru, kolmo ke směru šíření světelných vln. Má dva extrémy: horizontální (rovnoběžný směr kmitání vektoru \vec{E} vzhledem k zemi) a vertikální (kolmý směr kmitání vektoru \vec{E} vzhledem k zemi) lineární polarizace (viz. Obrázek 1.1).



Obrázek 1.1: Horizontální a vertikální lineární polarizace světla. [6]

1.2 Teorie rozptylu světla

Studium a popis rozptylu světla společně s Einsteinovou rovnicí dovolil následný rozvoj optických metod měření velikosti částic. Proto jsou zde uvedeny základní poznatky o rozptylu světla, které se váží na dynamický rozptyl světla u metod DLS a DWS.

Rozptyl světla popisuje jev, kdy dochází k interakci světla s dvourozměrným či třírozměrným objektem. Při šíření světla látkou může dojít k tomu, že se světlo rozptyluje nebo částečně zeslabí absorpcí. Jevy odraz, lom, absorpce světla při interakci s látkou popisuje komplexní index lomu, který je odvozený z Maxwellových rovnic dle Rovnice 6:

Rovnice 6 Komplexní index lomu

$$\hat{n} = \sqrt{\hat{\epsilon}_r \hat{\mu}_r} \quad (6)$$

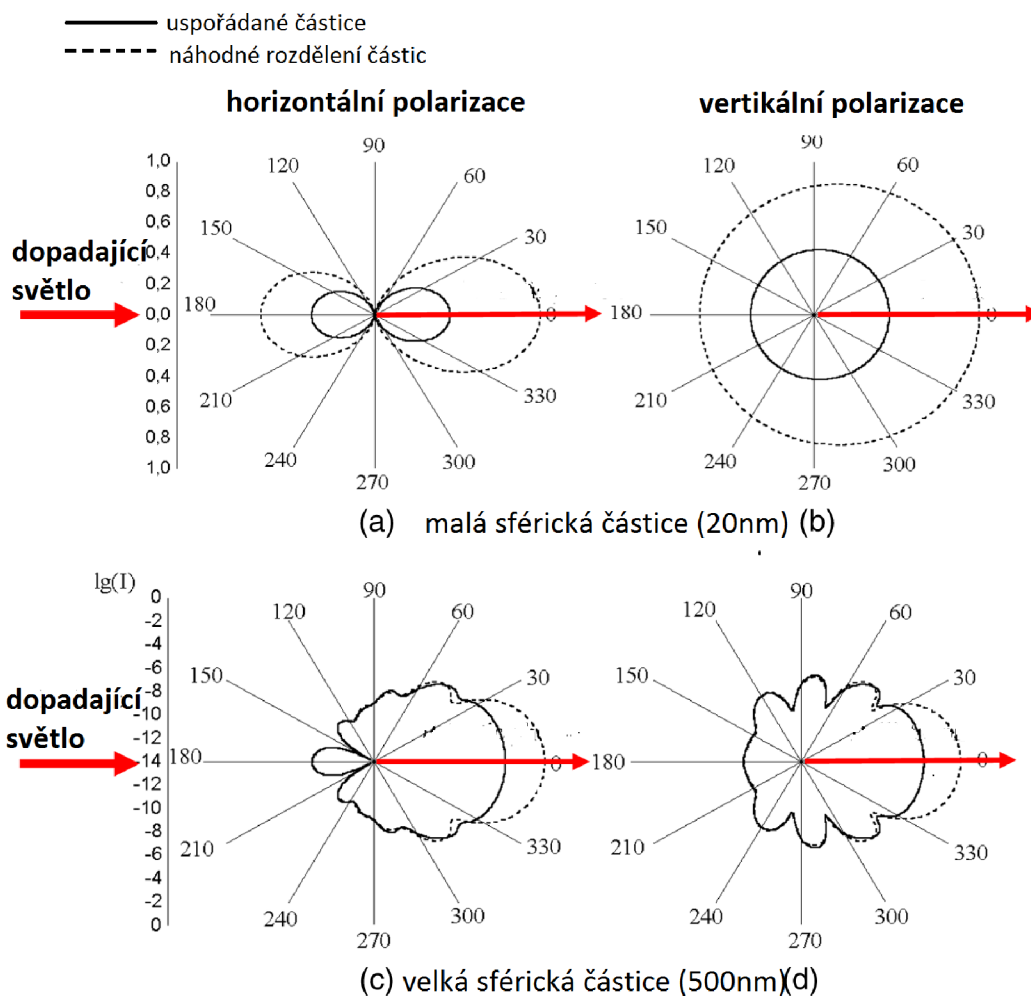
, kde \hat{n} je komplexní index lomu, $\hat{\epsilon}_r$ je komplexní relativní permitivita a $\hat{\mu}_r$ je komplexní relativní permeabilita. [7]

Rozptyl světla se dá řešit z pohledu jednoduchého a několikanásobného rozptylu světla. Metoda DLS využívá jednoduchý rozptyl, metoda DWS využívá několikanásobný rozptyl světla k určení velikosti částic. [8]

1.2.1 Jednoduchý rozptyl

Metoda DLS detekuje jednoduchý rozptyl světla v jednom určitém směru od jedné částice.

Jednoduchý rozptyl světla na sférických částicích popisuje teorie Rayleighova rozptylu (průměr částice je mnohem menší než je vlnová délka dopadajícího světla), dále obecnější teorie Mieova rozptylu (platí i pro průměr částic srovnatelný s vlnovou délkou zdroje). Z obou teorií vyplývá, že nejvíce symetrický rozptyl o vyšší intenzitě nastává pro lineárně polarizované dopadající světlo vždy kolmo na polarizaci. Proto se u metod DLS, DWS využívá jako zdroj laserové lineárně polarizované světlo. Obrázek 1.2 graficky zachycuje výpočet rozptylu pro menší (20nm) a větší (500nm) sférické částice pro horizontální a vertikální polarizace. Intenzita rozptýleného světla pro velké částice je uváděna v logaritmickém měřítku. [8]



Obrázek 1.2: Grafické znázornění vypočteného teoretického rozptylu světla na dopadající malé (20nm) a větší (500nm) sférické částice pro horizontální (vlevo) a vertikální (vpravo) polarizaci dopadajícího světla. Vlnová délka použitého světla $\lambda = 633\text{nm}$. Relativní index lomu prostředí $n = 1,105$ Vypočteno I. L. Maksimem. [8]

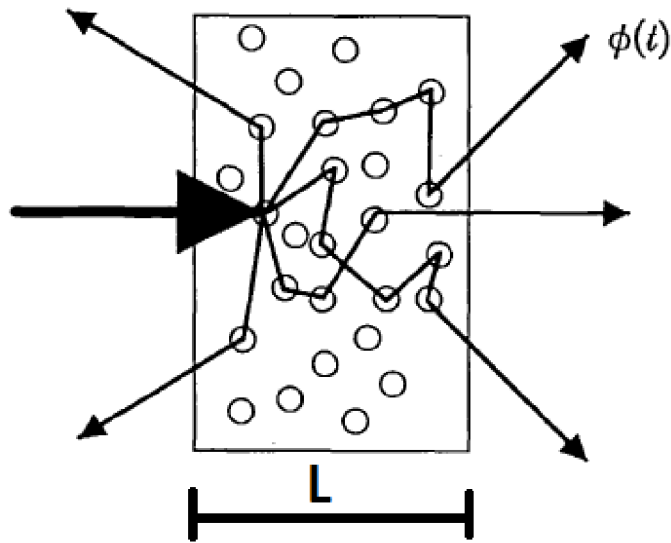
Problematikou jednoduchého rozptylu pro metodu DLS jsem se zabýval v bakalářské práci [3].

1.2.2 Několikanásobný rozptyl

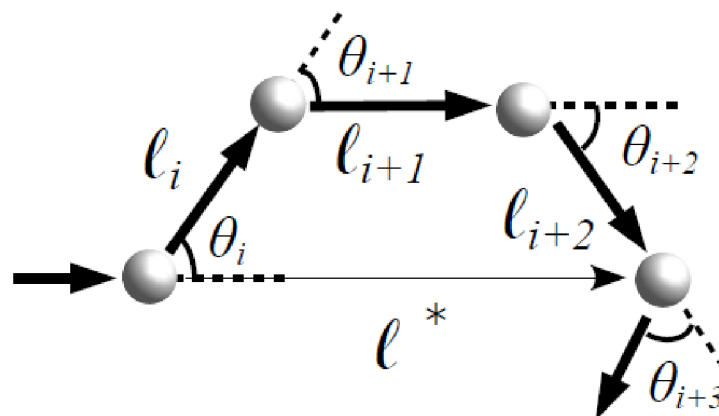
Metoda DWS detekuje několikanásobný rozptyl světla na částicích v disperzi.

Několikanásobný rozptyl světla je jev, kdy jsou fotony rozptýlené od jedné částice znovu rozptýleny od sousedních částic (viz Obrázek 1.3). V limitě několikanásobně rozptýleného světla každá událost rozptylu účinně mění směr šíření světla. Šíření světla se dá popsat fotonovou difúzí, která

je charakterizována střední volnou dráhou fotonů l^* (viz Obrázek 1.4). Střední volná dráha fotonů l^* udává vzdálenost, kterou musejí fotony urazit, než se jejich směr šíření stane náhodným procesem a úplně ztratí paměť na původní směr. Protože difúzi si lze představit jako náhodnou procházku, jedná se tedy o průměrnou délku kroku náhodné procházky. Pro několikanásobný rozptyl světla platí kritérium, že velikost daného objektu $L \gg l^*$. Z hlediska polarizace je několikanásobně rozptýlené světlo částečně depolarizováno. Několikanásobný rozptyl světla lze pozorovat zejména u vysoce koncentrovaných disperzí částic. [9] [10]



Obrázek 1.3: Několikanásobný rozptyl světla na částicích v disperzi. [9]



Obrázek 1.4: Střední volná dráha fotonů l^* – udává vzdálenost, kterou musejí fotony urazit, než se jejich směr šíření stane náhodným procesem a úplně ztratí paměť na původní směr. [10]

1.3 Nanočástice

Nanočástice je v kontextu této práce myšlena pevná částice, která je velice malá (v řádů nanometrů). Vzorek zkoumaných částic u metody DWS je v disperzi, tedy částice jsou rozptýlené v tekutině. U disperze rozlišujeme mezi monodisperzí a polydisperzí. Monodisperze má úzké rozmezí velikostí částic, při kterém odchylka od střední hodnoty velikosti částic nepřesáhne 10%. Polydisperze má rozmezí velikostí částic velké. Disperzní soustava obsahující částice o velikosti 1nm až 1 μ m se označuje jako koloidní. Více je problematika v publikaci [11].

Při sestavování aparatury DWS je vhodné použít etalony, o kterých jsme si jisti jejich velikostí. Etalon používaný pro testování metody DLS a DWS jsou polymerní latexové nanočástice. Ty jsou dostupné jako monodisperzní, téměř dokonalé koule. Polymerní latex má podobnou hustotu jako voda, proto částice do velikosti jednoho mikrometru zůstanou během měření v disperzi a mohou být skladovány za běžných podmínek až několik měsíců. Více tuto problematiku upravuje standard ISO 22412:2017 [12].

1.4 Difúze částic

V kinematice tekutin se využívá pro popis velikosti částic takzvaný hydrodynamický průměr d_h . Pro částice obecného tvaru je definován jako ekvivalentní průměr sférické částice se stejným translačním difúzním koeficientem D . Základní vztah metody DLS i DWS pro určení velikosti částic je odvozen ze vztahu hydrodynamického průměru a translačního difúzního koeficientu.

Difúze částic znamená proces samovolného rozptylování částice v prostoru, které se náhodně pohybují. Obecně mají částice tendenci přecházet z prostředí o vyšší koncentraci do prostředí s nižší koncentrací. Proces difúze lze popsat Fickovými zákony, které popisují tok hmoty. Tato problematika je detailně probrána v publikaci [13].

Z atomistického hlediska lze difúzi považovat za náhodný pohyb skrze tepelnou energii, tzv. Brownův pohyb. Tuto problematiku popsal A. Einstein v publikaci [14]. Nejprve je zde popsán difúzní koeficient D vzhledem ke střednímu kvadratickému posunutí $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ částice (též MSD – „mean square displacement“) v závislosti na čase t viz Rovnice 7:

Rovnice 7 Einsteinův vztah pro střední kvadratické posunutí částice

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 2Dt \quad (7)$$

, kde d je dimenze pohybu ($d = 2$ pro plochu, $d = 3$ pro prostor).

Dále je difúzní koeficient vztažen k měřitelným fyzikálním veličinám (střední kvadratické posunutí v daném časovém intervalu). Pokud vezmeme v potaz vnitřní třecí sílu popsanou Stokesovým zákonem, pak dostáváme Einstein – Stokesovu rovnici, která udává vztah mezi translačním difúzním koeficientem D a hydrodynamickým průměrem částice d_h (viz Rovnice 8).

Rovnice 8 Einstein – Stokesova rovnice pro translační difúzní koeficient

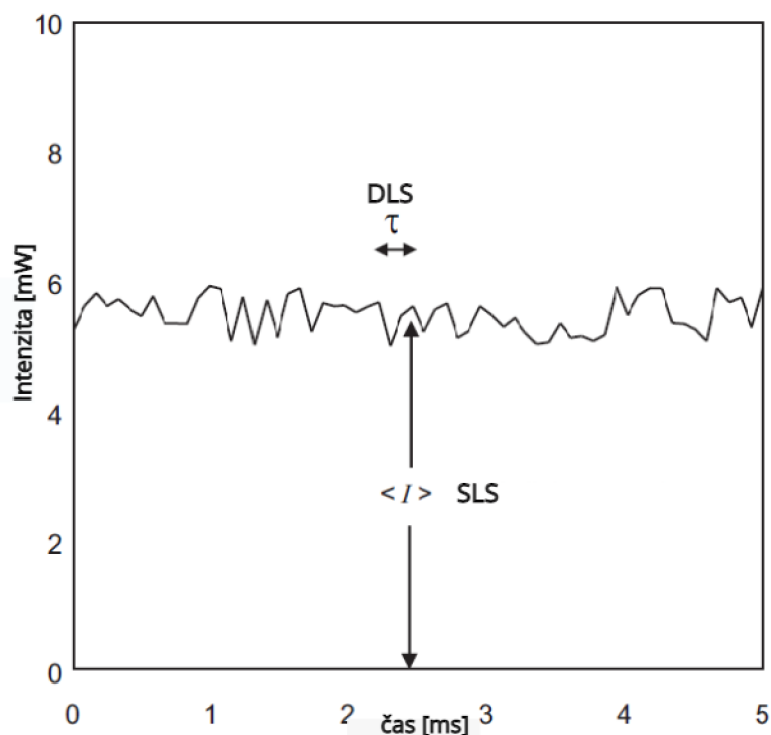
$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d_h} \quad (8)$$

, kde D je translační difúzní koeficient [m^2s^{-1}], k je Boltzmanova konstanta [JK^{-1}], T je teplota [K], η je dynamická viskozita [$kgm^{-1}s^{-1}$], d_h je hydrodynamický průměr [m].

Translační difúzní koeficient D vyjadřuje, jak rychle se částice v kapalině šíří respektive difundují. Je přímo úměrný rychlosti Brownova pohybu. Vyšší hodnota D znamená vyšší rychlost difúze částic. Protože translační difúzní koeficient je přímo úměrný střednímu kvadrátu posunutí a zároveň nepřímo úměrný hydrodynamickému průměru částice pak platí, že čím větší jsou částice, tím pomalejší je jejich Brownův pohyb.

1.5 Metoda DLS

Na rozdíl od metody SLS, která měří rozptyl světla staticky v různých směrech (viz teorie rozptylu světla Obrázek 1.2) a následně naměřené intenzity rozptylu v každém směru průměruje v čase (obvykle 1 s a více) a na základě teorie rozptylu světla dopočítá velikost částic, je metoda DLS založená na dynamickém jednoduchém rozptylu světla v jednom směru. Obrázek 1.5 zachycuje rozdíl mezi metodou SLS a DLS. Pro metodu DLS je vhodný zdroj světla laser (monochromatický, koherentní, stabilní, vysoká intenzita, polarizovaný). Tyto podmínky vycházejí z předpokladu, že chceme pozorovat interference rozptýlených světelných vln od částic (skvrnitý vzor).



Obrázek 1.5: Rozdíl mezi metodami SLS a DLS. Světlo rozptýlené na částicích v disperzi má průměrnou intenzitu $\langle I \rangle$, která zachycuje molární hmotnost částic, zatímco fluktuace intenzity mají charakteristický fluktuační čas τ , který koresponduje s difúzním koeficientem. [15]

DLS měří rychlost fluktuací/kolísání intenzity rozptýleného světla při jednoduchém rozptylu od jedné částice v jednom směru. Aby bylo možné detekovat pouze jednoduchý rozptyl světla na částicích, je většinou třeba nízkých koncentrací částic v disperzi.

Pohyb částic v disperzi při dopadu světla způsobuje fluktuace rozptýleného světla na určité časové škále, kdy se částice pohybují v rozmezí jedné vlnové délky. Pohyb v rozmezí jedné vlnové délky způsobí změnu na vzoru speklů z tmavé na světlou skrze interferenci. Tedy platí úměra pro změnu polohy částice a vlnové délky světla, tedy $\Delta r \cong \lambda$. Tyto fluktuace jsou zapříčiněny Brownovým pohybem částic v disperzi, z něhož plyne vztah pro střední kvadratický posun částice $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ v závislosti na časovém rozsahu fluktuace τ_c a translačnímu difúznímu koeficientu D :

$$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle \cong D\tau_c \text{ (viz Rovnice 7).}$$

Předpokládejme pro odhad časového rozsahu fluktuace Boltzmanovu konstantu $k = 1,38 * 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$, teplotu $T = 295 \text{ K}$, viskozitu vody $\eta = 0,001 \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$, $d_h = 200 \text{ nm}$, pak hodnota difúzního koeficientu pro 200nm částici:

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d_h} = \frac{1,38 * 10^{-23} * 295}{3\pi * 0,001 * 200 * 10^{-9}} = 2,16 * 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

Předpokládejme vlnovou délku světla z laseru $\lambda = 532,5nm$, pak časový rozsah fluktuace je přibližně:

$$\tau_c \cong \frac{\langle \Delta r^2(\tau) \rangle}{D} \cong \frac{\lambda^2}{D} \cong \frac{(532,5 \cdot 10^{-9})^2}{2,16 \cdot 10^{-12}} \cong 131 \text{ ms}.$$

Pokud budeme uvažovat částice $20nm$, vyjde časový rozsah fluktuace přibližně:

$$\tau_c \cong 13,1ms$$

Z této úvahy plyne, že výsledný časový rozsah fluktuace bude velmi malý, v řádu $[ms]$. [16]

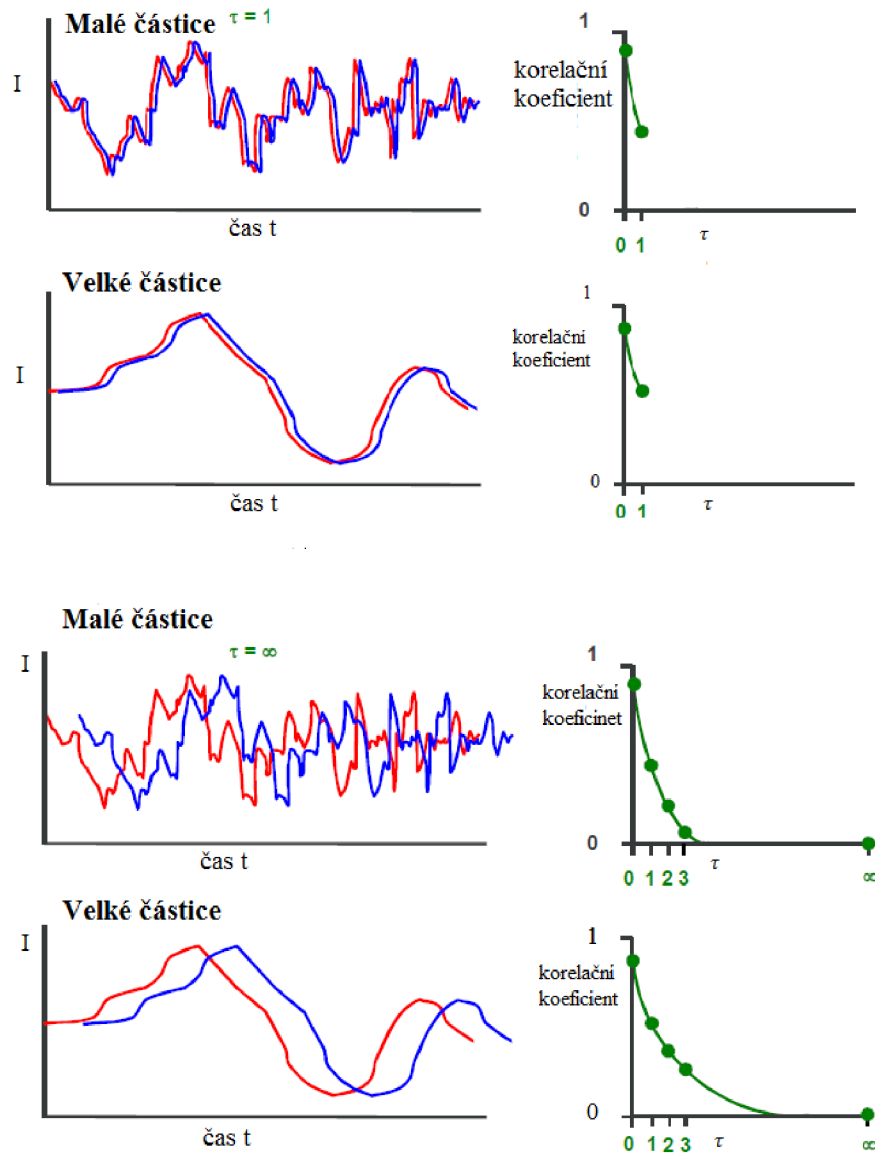
Pokud ovšem budeme uvažovat částice $2000nm$, vyjde časový rozsah fluktuace přibližně:

$$\tau_c \cong 1,31s = 1312ms$$

Proto existuje omezení metod DLS, DWS, kdy pro velké částice respektive vysoké viskozity již vychází rozsah fluktuace kolem sekundy a déle, a to vede na dlouhé časy měření, protože při měření je třeba zachytit více fluktuací.

Pro vyhodnocení detekovaných fluktuací a pohybu částic se používá matematická metoda autokorelace (stupeň podobnosti jednoho signálu v různých časových intervalech). Autokorelační funkce de facto porovnává signál se sebou samým, který se postupně posouvá o pevný časový interval τ (krok autokorelace – velmi krátký). Průběh autokorelace pro malé a velké částice je znázorněn na Obrázek 1.6.

Korelace



Obrázek 1.6: Znázornění naměřené intenzity fluktuací rozptýleného světla v závislosti na čase t (vlevo) a normovaná korelace v časovém posunutí $\tau = 1$ a $\tau = \infty$ (vpravo) pro malé a velké částice. [16]

Při vyhodnocení autokorelačních dat nás zajímá zejména takové časové posunutí, kdy autokorelační funkce začne významně klesat. To reprezentuje střední velikost částic daného vzorku (viz Obrázek 1.7).

Vyhodnocení naměřených fluktuací intenzity u metody DLS se skládá z několika kroků. Nejprve se provede autokorelace a tím získáme $g_2(\tau)$ – autokorelační funkce optické intenzity (I), která popisuje měřené fluktuace (viz Rovnice 9).

Rovnice 9 Autokorelační funkce optické intenzity

$$g_2(\tau) = \frac{1}{T_p} \int_0^{T_p} I(t)I(t + \tau)dt = \frac{\langle I(t)I(t + \tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (9)$$

, kde $g_2(\tau)$ je autokorelační funkce, T_p je celkový čas autokorelace, I je optická intenzita, t je čas a τ je krok autokorelace (krátký časový interval).

Autokorelační funkce $g_1(\tau)$ elektrického pole (\vec{E}) popisuje reálný pohyb koloidních částic (částic v disperzi) a matematicky se dá vyjádřit (viz Rovnice 10):

Rovnice 10 Autokorelační funkce elektrického pole

$$g_1(\tau) = \frac{1}{T_p} \int_0^{T_p} \vec{E}(t)\vec{E}(t + \tau)dt = \frac{\langle E^*(t)E(t + \tau) \rangle}{\langle E(t) \rangle^2} \quad (10)$$

Převod mezi změřenými fluktuacemi, respektive autokorelační funkcí optické intenzity $g_2(\tau)$ a elektrickým polem, popisujícím pohyb částic $g_1(\tau)$, je pomocí Siegertova vztahu (Rovnice 11):

Rovnice 11 Siegertův vztah

$$g_2(\tau) = B[1 + \beta|g_1(\tau)|^2] \quad (11)$$

Pro systém, který lze popsat Brownovým pohybem, který je čistě náhodný, lze autokorelační funkci elektrického pole popsat vztahem (Rovnice 12):

Rovnice 12 Popis korelační funkce elektrického pole

$$g_1(\tau) = e^{-\delta\tau} \quad (12)$$

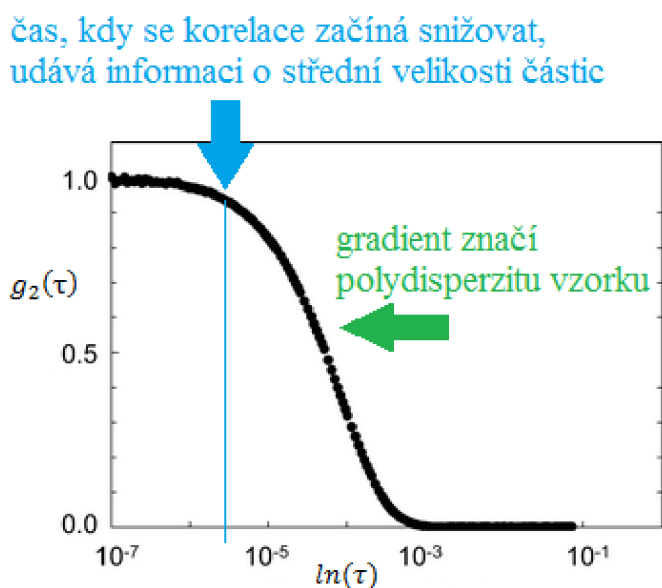
, kde δ je konstanta poklesu korelace exponenciální funkce.

V praxi se používá modelování korelační funkce optické intenzity $g_2(\tau)$ na korelační funkci elektrického pole $g_1(\tau)$ metodou CUMULANT (Rovnice 13) pro určení konstanty poklesu δ .

Rovnice 13 Metoda CUMULANT

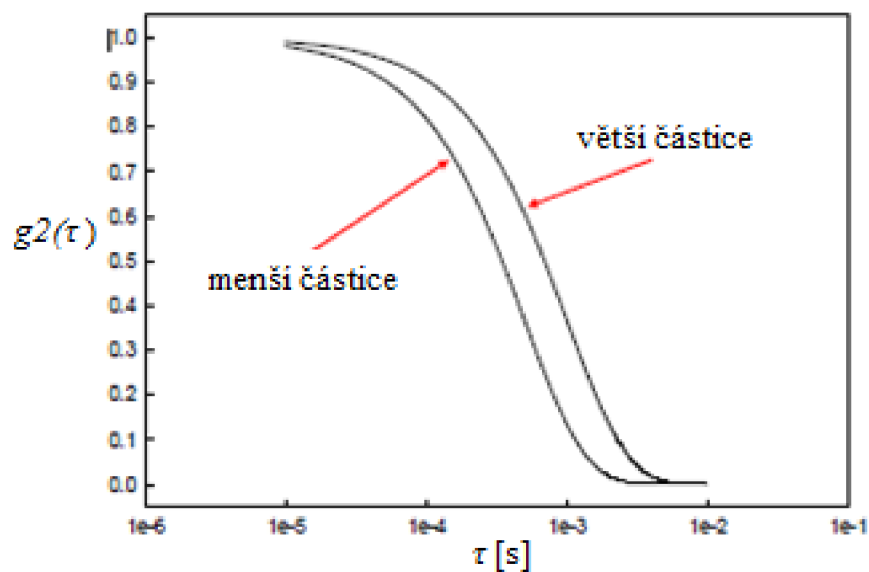
$$\frac{g_2(\tau) - B}{B} = e^{(\ln \beta - 2\delta\tau + K_2^2 \tau^2)} \quad (13)$$

Obrázek 1.7 zachycuje typický průběh korelační funkce $g_2(\tau)$ s vysvětlením, že čas (konstanta poklesu δ), kdy se korelace začíná významně snižovat, udává informaci o střední velikosti částic.



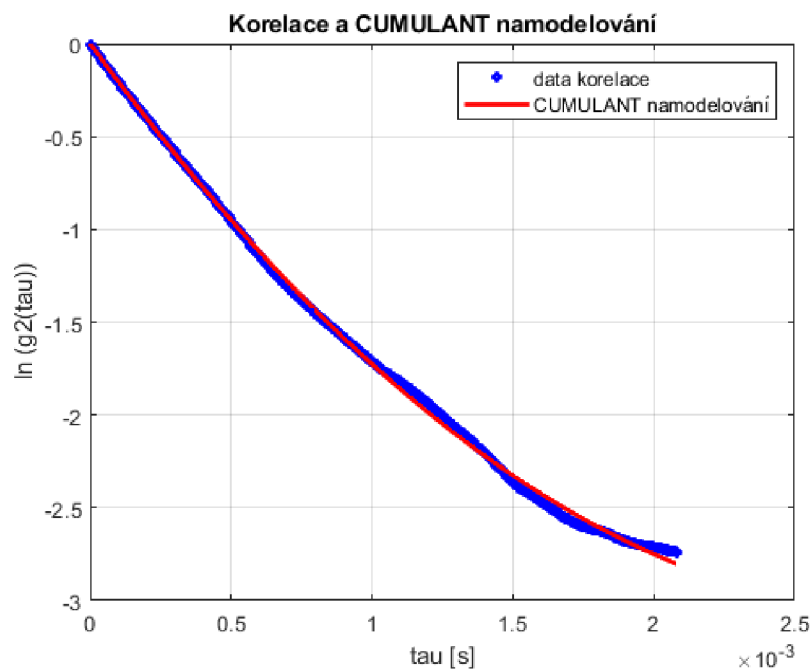
Obrázek 1.7: Korelační funkce $g_2(\tau)$ pro metodu DLS. [16]

Rychlost kolísání intenzity závisí na velikosti částic. Menší částice se pohybují rychleji, a proto je kolísání intenzity rychlejší než u větších částic (viz Obrázek 1.8).



Obrázek 1.8: Korelační funkce pro menší a větší částice. [16]

Obrázek 1.9 ukazuje praktické namodelování korelační funkce metodou CUMULANT pro etalon Sigma200nm.



Obrázek 1.9: Data korelace $g_2(\tau)$ a CUMULANT namodelování $g_1(\tau)$ pro etalon částic Sigma200nm v disperzi o hmotnostní koncentraci 0,01% částic v tekutině. [3]

Praktický výpočet průměrné velikosti částic v disperzi vychází ze znalosti:

konstanty poklesu δ ; indexu lomu prostředí n , ve kterém se částice pohybují; vlnové délky použitého laseru λ ; úhlu θ , pod kterým snímáme rozptyl světla z laseru; teploty v laboratoři T ; Boltzmanovy konstanty k ; dynamické viskozity η prostředí, ve kterém se částice pohybují;

Následně je možné vypočítat hydrodynamický průměr částic d_h (ekvivalentní průměr sférické částice se stejným translačním difuzním koeficientem D) částic takto:

Rovnice 14 Hydrodynamický průměr pro metodu DLS

$$d_h = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (14)$$

Rovnice 15 Difúzní koeficient pro metodu DLS

$$D = \frac{\delta}{q^2} \quad (15)$$

Rovnice 16 Směrový činitel pro metodu DLS (q^2 reflektuje vzdálenost, kterou částice urazí)

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (16)$$

Rozsah metody DLS pro určení hydrodynamického průměru koloidních částic je od jednoho nanometru až po několik mikrometr v závislosti na vybavení laboratoře. DLS je limitováno detekcí jednoduchého rozptylu, což omezuje její použití zejména při vyšších koncentracích částic v disperzi. Pro vyšší koncentrace se používá metoda DWS, která detekuje několikanásobný rozptyl. Ten je v podstatě nechtěným problémem u metody DLS.

Metoda DLS je detailně rozebrána v mé bakalářské práci [3].

1.6 Metoda DWS

DWS je technika založená na detekci několikanásobného rozptylu světla. V posledních letech získala značnou pozornost jako prostředek pro měření dynamických, strukturních a viskoelastických vlastností vysoce koncentrovaných koloidních vzorků rychlým neinvazivním způsobem.

Výhodou je nedestruktivní a reprodukovatelný způsob měření, při kterém není nutné ředit disperzi na úroveň jednoduchého rozptylu požadovaného u metody DLS. DWS je založena na mnoha rozptylových událostí, ke kterým dochází, když světlo prochází koloidním vzorkem, což umožňuje měřit dynamiku částic v disperzi. V takovém systému lze šíření světla ve vzorku aproximovat difúzní rovnicí. Podobně jako u DLS, měří DWS časově proměnlivé fluktuace intenzity rozptýleného světla v důsledku Brownova pohybu koloidních částic, který je zcela náhodný. Tyto fluktuace jsou následně podrobeny autokorelační analýze. Autokorelační funkce elektrického pole $g_1(\tau)$ se získá z intenzitní autokorelační funkce $g_2(\tau)$ pomocí Siegertova vztahu popsáno u metody DLS dle Rovnice 11.

Střední kvadratický posun (MSD, $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$) částice v disperzi pro metodu DWS lze numericky vypočítat z autokorelační funkce elektrického pole dle Rovnice 17:

Rovnice 17 Vztah mezi autokorelační funkcí elektrického pole a středním kvadratickým posunem

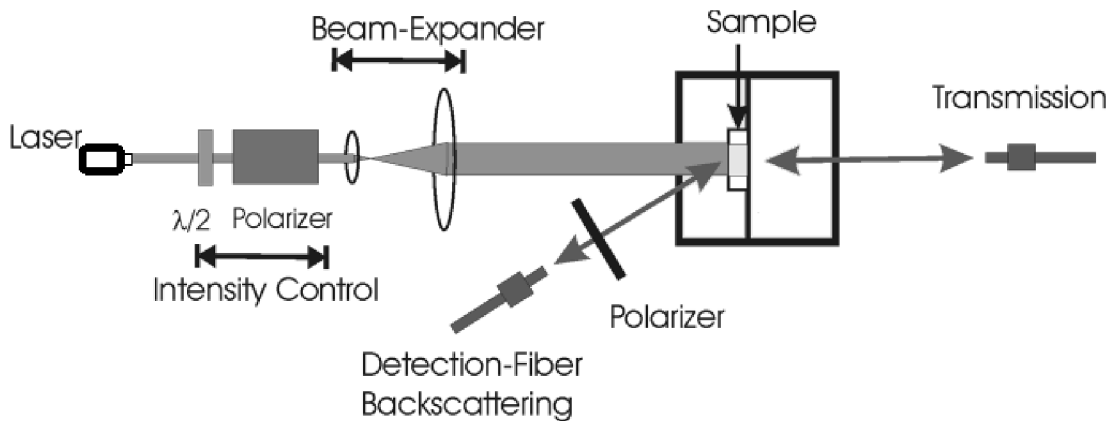
$$\sqrt{g_2(\tau) - 1} = g_1(\tau) = \int_0^\infty P(s) e^{\left[-\frac{1}{3}k_0^2 \langle \Delta r^2(\tau) \rangle \frac{s}{l^*}\right]} ds \quad (17)$$

, kde $k_0 = \frac{2\pi n}{\lambda}$ je optické vlnové číslo, n je index lomu disperzního média, r je poloha koloidní částice, λ je vlnová délka dopadajícího světla, l^* je střední volná dráha fotonů, s je délka dráhy světla. $P(s)$ reprezentuje distribuční funkci trajektorií fotonů o délce s ve vzorku. Distribuční funkci $P(s)$ lze vypočítat pomocí difúzního modelu s přihlédnutím ke geometrii experimentu, která určuje podmínky pro proces difúze fotonů. [17]

U metody DWS jsou procházející fotony vzorkem aproximovány modelem náhodné procházky s mikroskopickým parametrem délky kroku náhodné procházky l^* (střední volná dráha fotonů), který udává vzdálenost, kterou musejí fotony urazit, než se jejich směr šíření stane náhodným procesem. Z Rovnice 17 je pak možné numericky vypočítat střední kvadratický posun částice $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ z naměřené autokorelační funkce optické intenzity $g_2(\tau)$ a získat tak informace o pohybu částic, hydrodynamickém průměru, mikro-reologických vlastnostech.

Oproti metodě DLS, kde očekáváme pohyby částic srovnatelné s vlnovou délkou světla, u metody DWS očekáváme pohyby částic menší jak je vlnová délka světla, protože metoda DWS vyžaduje vysoké koncentrace částic v disperzi, aby bylo možné detekovat několikanásobný rozptyl světla na částicích.

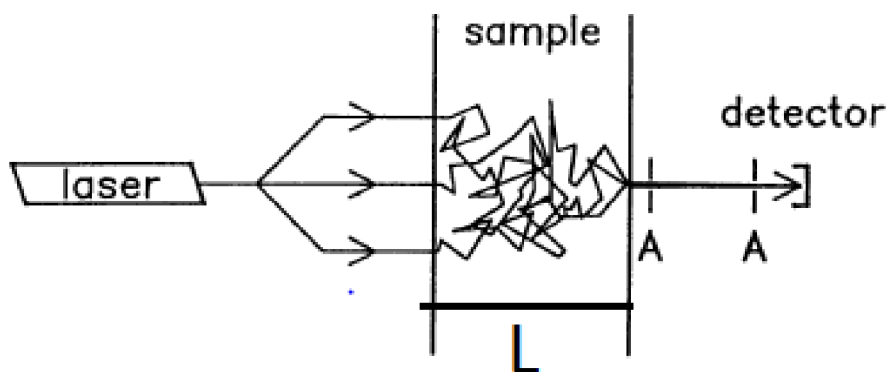
Metoda DWS má zpravidla dvě možnosti geometrického uspořádání aparatury. Jedná se o snímání rozptýleného světla v dopředném směru nebo ve zpětném směru. Obrázek 1.10 zachycuje typické uspořádání metody DWS, kde se rozptýlené světlo snímá detektorem buď v dopředném směru, nebo ve zpětném směru rozptylu světla.



Obrázek 1.10: Typické uspořádání metody DWS. Laserové světlo jde přes regulaci intenzity a expandér svazku na vzorek. Rozptýlené světlo se snímá detektorem buď v dopředném, nebo ve zpětném směru rozptylu světla. [18]

1.6.1 Dopředný rozptyl

Snímání rozptýleného světla v dopředném směru (transmisní geometrie) je jednodušší na interpretaci než geometrie zpětného rozptylu, protože všechny možné cesty vzorkem jsou delší ve srovnání se střední volnou dráhou fotonů l^* , a proto jsou přesně popsány v rámci aproximace fotonové difúze. Při transmisní geometrii světlo dopadá na jednu stranu vzorku o tloušťce L a je detekováno na straně druhé (Obrázek 1.11). Dopadající světlo může být zaostřeno do určitého bodu nebo rozšířeno tak, aby osvítlo část nebo celou stranu plochy vzorku, na kterou světlo dopadá (dopadající plocha). Ve vzorku částic v disperzi, které se pohybují zcela náhodně Brownovým pohybem, považujeme za zdroj difúzní intenzity uvnitř vzorku vzdálenost z_0 . Dopadající plochu považujeme jako $z = 0$. Očekáváme, že vzdálenost difúzní intenzity uvnitř vzorku $z_0 \cong l^*$, vzdálenost, na které se světlo šíří náhodně. Obrázek 1.11 zachycuje uspořádání měření metody DWS v dopředném směru detekce několikanásobného rozptylu. [19] [20]



Obrázek 1.11: Uspořádání metody DWS dopředný rozptyl. [19]

V dopředném směru může být $g_1(\tau)$ reprezentována matematickou rovnicí, která platí, pokud $\tau \ll \tau_0$ a $L \gg l^*$ takto (Rovnice 18):

Rovnice 18 DWS dopředný směr - matematické vyjádření $g_1(\tau)$ pro podmínky $t \ll \tau_0$ a $L \gg l^*$

$$g_1(\tau) = \frac{\left(\frac{L}{l^*} + \frac{4}{3}\right) \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_0}}}{\left(1 + \frac{8\tau}{3\tau_0}\right) \sinh\left(\frac{L}{l^*} \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_0}}\right) + \frac{4}{3} \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_0}} \cosh\left(\frac{L}{l^*} \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_0}}\right)} \quad (18)$$

, kde L je tloušťka měřené kyvety vzorku a τ_0 je doba významného poklesu korelace. [19]

Exponenciální autokorelační funkce $g_1(\tau)$ viz Rovnice 18 je popsána pomocí jedné charakteristické doby poklesu autokorelace, $\tau_0 = \frac{1}{k_0^2 D}$, kde D je translační difúzní koeficient, který je popsán Einstein-Stokesovým vztahem (Rovnice 8). Hydrodynamický průměr částic se pak vypočte dosazením do těchto vztahů dle Rovnice 19:

Rovnice 19 Výpočet hydrodynamického průměru částic pro metodu DWS

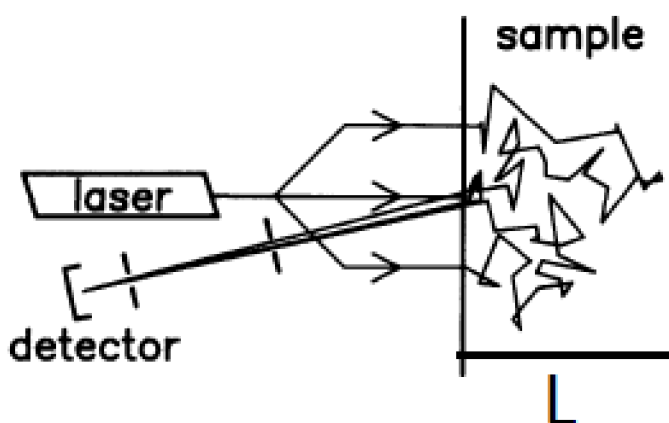
$$d_h = \frac{kT k_0^2 \tau_0}{3\pi\eta} \quad (19)$$

, kde d_h je hydrodynamický průměr, $k_0 = \frac{2\pi n}{\lambda}$ je optické vlnové číslo, τ_0 je charakteristická doba poklesu autokorelace, k je Boltzmanova konstanta, T je teplota, η je dynamická viskozita.

Měření metodou DWS v dopředném směru rozptylu má dle Mieovy teorie vyšší intenzitu, není závislá na typu polarizace a je jednodušší na snímání detektorem skrz geometrické uspořádání aparatury v laboratoři. Vyhodnocení avšak bývá složitější, je třeba určit střední volnou dráhu fotonů l^* – udává vzdálenost, kterou musejí fotony urazit, než se jejich směr šíření stane náhodným procesem.

1.6.2 Zpětný rozptyl

Snímání rozptýleného světla ve zpětném směru (geometrie zpětného rozptylu) je výhodné zejména u monitorování průmyslových procesů, protože vyžaduje přístup ke vzorku pouze z jedné strany. Oproti transmisní geometrii nevyžaduje nezávislou znalost střední volné dráhy fotonů l^* pro interpretaci autokorelační funkce. U geometrie zpětného rozptylu je obvykle laserový paprsek roztažen tak, že rovnoměrně osvětluje oblast dopadající plochy. Tloušťka vzorku je L . Ta je mnohem širší než je střední volná dráha fotonů l^* . Světlo je snímáno z velmi malé oblasti ve zpětném směru od dopadající plochy (Obrázek 1.12). Stejně jako u transmisní geometrie se dopadající plocha považuje za $z = 0$ a zdroj difúzní intenzity za vzdálenost z_0 . Tuto vzdálenost z_0 očekáváme uvnitř vzorku řádově stejnou jako l^* . Na rozdíl od transmisní geometrie, u geometrie zpětného rozptylu závisí na přesné volbě z_0 vzhledem k rozdělení velikostí délek možných cest (zejména těch kratších délek). Obrázek 1.12 zachycuje uspořádání měření metody DWS ve zpětném směru detekce několikanásobného rozptylu. [19]



Obrázek 1.12: Typické uspořádání aparatury metody DWS zpětný rozptyl. [19]

Ve zpětném směru může být $g_1(\tau)$ reprezentována matematickou rovnicí Rovnice 20:

Rovnice 20 Matematické vyjádření $g_1(\tau)$ DWS zpětný rozptyl

$$g_1(\tau) = \frac{\sinh \left[\sqrt{\frac{6\tau}{\tau_0}} \left(\frac{L}{l^*} - \frac{z_0}{l^*} \right) \right] + \frac{2}{3} \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_0}} \cosh \left[\sqrt{\frac{6\tau}{\tau_0}} \left(\frac{L}{l^*} - \frac{z_0}{l^*} \right) \right]}{\left(1 + \frac{8\tau}{3\tau_0} \right) \sinh \left(\frac{L}{l^*} \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_0}} \right) + \frac{4}{3} \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_0}} \cosh \left(\frac{L}{l^*} \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_0}} \right)} \quad (20)$$

Pokud platí podmínka $L \gg l^*$, pak pro zpětný rozptyl se matematické vyjádření $g_1(\tau)$ zkrátí na Rovnice 21:

Rovnice 21 Matematické vyjádření $g_1(\tau)$ DWS zpětný rozptyl za podmínky $L \gg l^*$

$$g_1(\tau) = e^{-\gamma \sqrt{\frac{6\tau}{\tau_0}}} \quad (21)$$

$$\gamma = \frac{z_0}{l^*} + \frac{2}{3}$$

, kde τ_0 je charakteristická doba poklesu autokorelace, z_0 je vzdálenost zdroje difúzní intenzity, l^* je střední volná dráha fotonů, γ je parametr nazývaný γ – Faktor. [19]

γ – Faktor

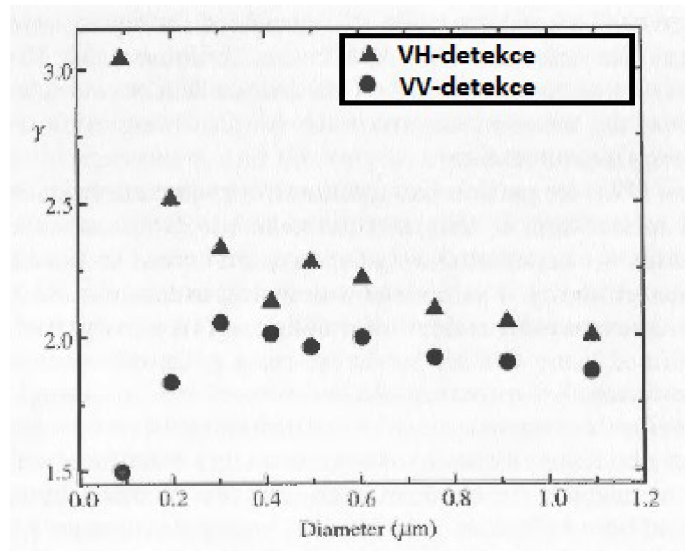
Znalost γ – Faktoru je předpokladem pro stanovení charakteristické doby poklesu autokorelace τ_0 , a tedy hydrodynamického průměru částic d_h . Výpočet γ – Faktoru je obtížný, protože vyžaduje znalosti o procesech rozptylu nízkého řádu (krátké cesty světla vzorkem) v blízkosti povrchu vzorku. Jeho teoretický výpočet doposud nebyl veřejně publikován. [20] Jeho hodnota závisí na znalosti velikosti částic a samotné polarizaci detekce (detekce VH a VV viz dále). Tato závislost je způsobena tím, že pro jednoduchý rozptyl světla je stav polarizace téměř zachován, zatímco několikanásobně rozptýlené světlo je částečně depolarizováno. [18]

Detekce z hlediska polarizace světla může být VH (vzájemně kolmé lineární polarizace) nebo VV (vzájemně rovnoběžné lineární polarizace). Detekce VH: vertikální – horizontální znamená, že dopadající světlo na vzorek je vertikálně lineárně polarizované a před detekcí několikanásobného rozptylu se vybere polarizace horizontální. VV: vertikální – vertikální znamená, že dopadající

světlo na vzorek je opět vertikálně lineárně polarizované a před detekcí několikanásobného rozptylu se vybere polarizace vertikální. Detekcí VH se vybere převážně několikanásobně rozptýlené světlo. Detekcí VV se vybere světlo od několikanásobného i jednoduchého rozptylu. [17]

γ – Faktor je určen experimentálně pro určitý rozptyl velikostí a jeho empirická hodnota s rozumnou aproximací s přesností 20% dle publikace [20] může být:

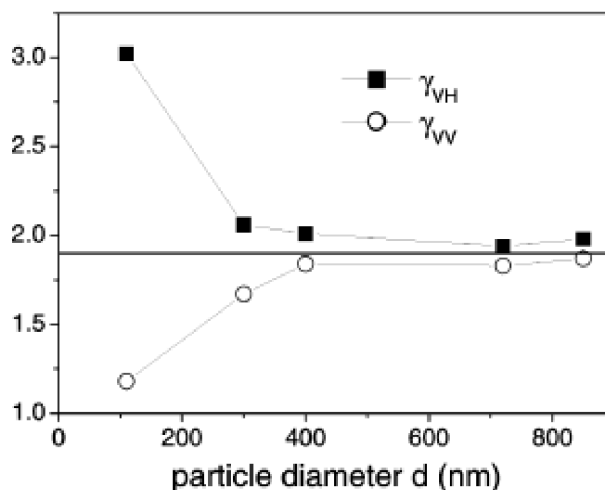
$$\gamma \cong 2,1 \pm 0,2 [20]$$



Obrázek 1.13: Hodnoty γ – Faktoru pro VH a VV detekci dle publikace [20].

Hodnota γ – Faktoru dle jiné publikace [18], která popisuje spíše praktický přístup k metodě DWS, může být:

$$\gamma \cong 1,9 \pm 0,03 [18]$$



Obrázek 1.14: Hodnoty γ – Faktoru pro VH a VV detekci dle publikace [18].

Hodnota γ – Faktoru reflektuje příspěvek krátkých cest světla vzorkem (rozptyly nízkého řádu, respektive málo rozptylových událostí), které jsou nežádoucí pro difúzní aproximaci. Mění se s polarizací detekovaného rozptýleného světla ve srovnání s dopadajícím světlem (viz Obrázek 1.13 a Obrázek 1.14). U VV detekce je příspěvek kratších cest světla vzorkem výraznější než u VH detekce, proto hodnota γ – Faktoru diverguje zejména u malých částic, kde je šance většího příspěvku kratších cest. Menší částice také lépe dodržují polarizační rovinu, proto je také difúzní režim více závislý na polarizaci. Hodnota γ – Faktoru také mírně závisí na reálném nastavení aparatury (úhel detekce, kyveta vzorku, povrchové odrazy). [18] [20]

Hydrodynamický průměr částic v disperzi se vypočte dle Rovnice 19.

1.7 Metoda MSDWS

MSDWS („Multispeple diffusing wave spectroscopy“) je technika pro efektivní měření autokorelačních funkcí zprůměrovaných intenzit rozptýleného světla z částic v disperzi. Tato metoda využívá CCD kameru jako vícebodový světlený detektor. [21]

Metody DLS, DWS detekují jeden skvrnitý vzor („single speckle“) v čase z hlediska interference rozptýlených světelných vln. Tyto metody jsou limitovány zejména dlouhými časy měření pro získání kvalitní autokorelační funkce, protože při měření je třeba zachytit více fluktuací intenzity rozptýleného světla (alespoň desetinásobek), přičemž větší částice respektive vysoké viskozity mají dlouhý rozsah jedné fluktuace (až v řádu sekund – viz odhad časového rozsahu fluktuace v kapitole Metoda DLS).

Obecně je třeba u metod DLS, DWS průměrování detekované fluktuace intenzity rozptýleného světla v čase pro získání autokorelační funkce optické intenzity $g_2(\tau)$. Metoda MSDWS využívá způsob, jak se vyhnout průměrování v čase. Používá vícebodový detektor (kamera CCD/CMOS) a průměruje fluktuace intenzity rozptýleného světla v prostoru. Každý pixel kamery musí detekovat odlišný speckl (skvrnitý vzor), aby zachytil nekorelované signály. To je možné dosáhnout úpravou velikostí emitujícího místa nebo vzdáleností kamery od vzorku. Je třeba připomenout, že laserové speckle (skvrnité vzory) jsou z definice prostorovou korelací intenzity světla. Signál z kamery je tak pohybující se skvrnitý vzor. Průměrování v čase je tak nahrazeno průměrováním v pixelech pro výpočet autokorelační funkce $g_2(\tau)$. Výhody metody MSDWS jsou jednodušší nastavení, teoretické snížení odstupu signálu do šumu, celkově nižší cena v přepočtu na jednotlivé pixely kamery z hlediska detektorů. Nevýhody jsou obvykle nižší citlivost pixelových senzorů, kamery jsou pomalejší než lavinové fotodiody. [22] Metodou MSDWS se dále budeme zabývat během dalšího zkoumání.

2 Experimentální část

Experimentální část této práce se zabývá měřením velikosti nanočástic pomocí optické metody DWS. Nejprve je ukázána aparatura metody DWS, popsány jednotlivé komponenty aparatury, poté jsou proměřeny etalony částic, u kterých je jisté, jakou mají částice velikost. Dále je ukázáno zpracování naměřených dat v programu MATLAB a jejich vyhodnocení. Také je ukázán vliv zvoleného laserového zdroje, typu detekce z hlediska polarizace a koncentrace vzorku částic v disperzi na měření metodou DWS. Dále je provedeno měření hodnoty γ – Faktoru a jeho vliv na určení velikosti částic. Porovnání metody DWS a DLS. Na závěr je diskuze nad provedeným měřením metodou DWS.

Obecné schéma metody DWS je znázorněno na Obrázek 1.12, kde je laser, kyveta se vzorkem částic v disperzi, detektor zachycující několikanásobné rozptýlené světlo ve zpětném směru a připojený počítač pro zpracování naměřených fluktuací intenzity rozptýleného světla.

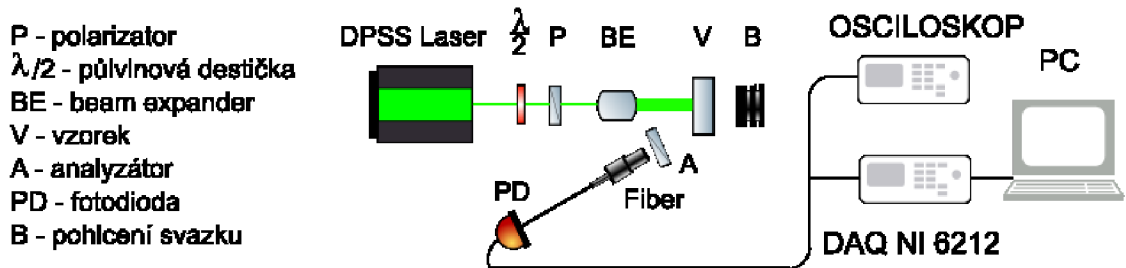
2.1 Sestavení aparatury

Na základě teorie jsme sestavili aparaturu metody DWS ve zpětném směru. Jedná se o otevřený optický systém pro měření vzorku s částicemi v disperzi. Měření proběhlo v optické laboratoři katedry Fyziky na Technické univerzitě v Liberci. Tato laboratoř je vybavena speciálním optickým stolem, který je odolný vůči vnějším vlivům včetně vibrací a zároveň se na něj dají uchytit veškeré potřebné komponenty. U snímání zpětného směru rozptylu má několikanásobný rozptyl světla nižší intenzitu. Je třeba svazek z laseru roztáhnout, aby osvětlil větší část vzorku pro lepší detekci několikanásobného rozptylu. Dále skrz nízkou intenzitu detekce a geometrii snímání ve zpětném směru je lepší vést několikanásobně rozptýlené světlo k detektoru pomocí optického vlákna.

Obrázek 2.1 ukazuje schéma sestavy aparatury metody DWS v laboratoři. Nejprve se zvolil zdroj světla – laser. Za tento laser se dal regulátor intenzity světla z laseru, složený z půl vlnové desičky, dále polarizátor a beam expander, aby se paprsek z laseru rozšířil a osvětlil větší část vzorku. Vzorek v kyvetě jsme dali na podložku s držátkem a ve zpětném směru rozptylu jsme umístili co neblíže druhý polarizátor (analyzátor) a optické vlákno. Toto vlákno jsme navedli do detektoru pro snímání fluktuací intenzity několikanásobně rozptýleného světla na částicích vzorku. Dále jsme na detektor připojili osciloskop pro rychlé pozorování signálu a to propojili přes kartu na

počítač pro sběr dat. Převodu z analogového detektoru na digitální kartu a počítač se softwa-rem Labview (jednoduše sběr dat) říkáme zkratkou DAQ (Data acquisition). Data byla vyhodno-cována v softwarovém prostředí MATLAB.

Aparatura DWS



Obrázek 2.1: Schéma realizované aparatury DWS – zpětný rozptyl

Realizované schéma aparatury DWS v laboratoři KFY na optickém stole se skládá z těchto kom-ponent (viz Obrázek 2.2):

Laser:

diodově čerpaný pevnolátkový laser DPSS od firmy LASOS; typ GLK 3250 TS; vlnová délka $\lambda = 532 \text{ nm}$; maximální výkon 50 mW

diodově čerpaný pevnolátkový laser od firmy COBOLT; typ 06-MLD (modulovatelný); vlnová délka $\lambda = 633 \text{ nm}$; maximální výkon 80 mW

Detektor:

detektor 200 kHz Optical Receivers model 2001; DC výstupní napětí 2 V; maximální zisk 10^4 ; výkon ekvivalentního šumu $1 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$

detektor 400 kHz Photoreceiver model LCA-S-400K-SI od firmy FEMTO, maximální zisk 10^7 V/A ; výkon ekvivalentního šumu $120 \text{ fW}/\sqrt{\text{Hz}}$

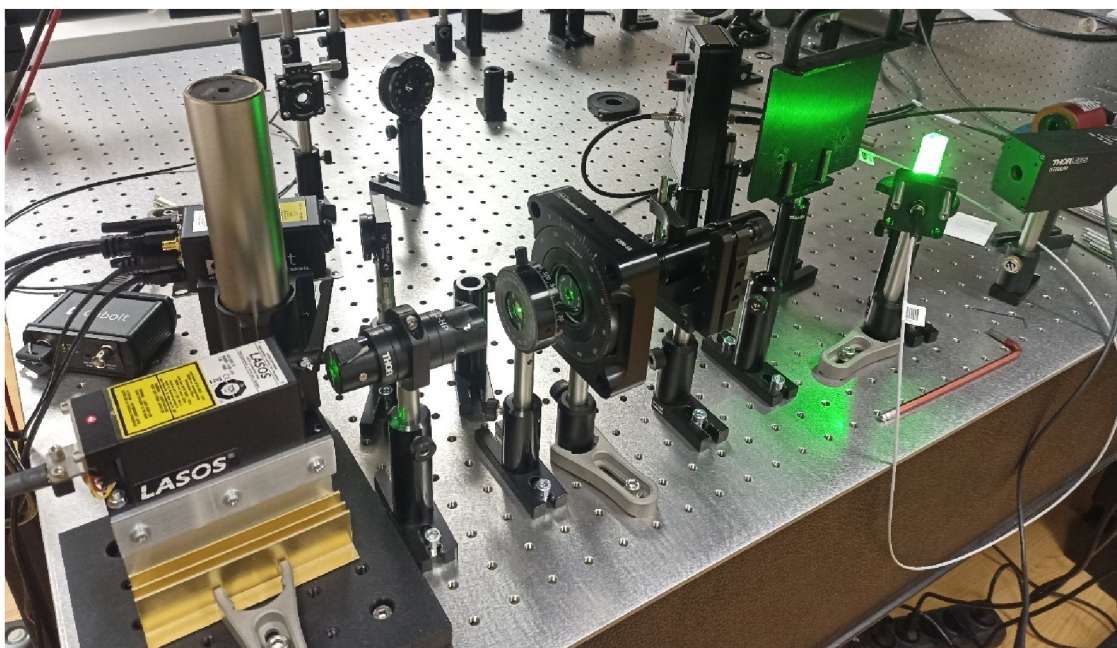
Osciloskop:

osciloskop RTM3K-COM4 Rohde&Schwarz

Karta:

NI USB 6212 BNC

+ propojovací kabely, optické komponenty a držáky (součástí optické laboratoře KFY)



Obrázek 2.2: Fotografie aparatury DWS v laboratoři KFY

2.2 Měření etalonů částic

Po sestavení aparatury metody DWS bylo potřeba nastavit a vyladit všechny potřebné parametry a vlivy na měření pomocí etalonů částic, u kterých je známá velikost částic v disperzi a jejich koncentrace od výrobce.

2.2.1 Experimentální pracovní postup metody DWS

Na základě teorie, zkušeností v laboratoři a z realizace metody DLS v rámci bakalářské práce [3] se při měření etalonů částic ustálil následný pracovní postup pro měření vzorku částic v disperzi v kvetě pomocí metody DWS:

1. Zjistit informace o vzorku a zjistit/změřit tyto parametry: T – teplota v laboratoři; η – dynamická viskozita; n_v – index lomu tekutiny, ve které jsou částice dispergovány.
2. Nastavit intenzitu světla z laseru – I_l
3. Nastavit polarizátor na vertikální lineární polarizaci světla dopadající na vzorek.

4. Vybrat typ detekce nastavením analyzátoru na vertikální či horizontální lineární polarizaci rozptýleného světla ve zpětném směru, které je vedeno do detektoru – Typ_{det} (VH, VV)
5. Nastavit počet vzorků a vzorkovací frekvenci DAQ v PC – N_{sample}, f_{sample}
 $\left(\frac{f_{sample}}{N_{sample}}\right)$ určuje délku času měření).
6. Pomocí detektoru zaznamenat fluktuace intenzity několikanásobně rozptýleného světla.
7. Provést sekvenci 10-20 měření s krokem 0,5s pro dané nastavení – $N_{měření}$.
8. Vyhodnotit naměřená data v programu MATLAB:
 - a. Načíst naměřené fluktuace intenzity několikanásobně rozptýleného světla v čase t . Detektor měří napětí U [V].
 - b. Fluktuace intenzity převést pomocí autokorelace na autokorelační funkci optické intenzity $g_2(\tau)$, která představuje rychlost Brownova pohybu.
 - c. Normalizovat tuto autokorelační funkci $g_2(\tau)$.
 - d. Odříznout nízko-frekvenční šum, který je způsobený nepřesnostmi měření (např. prachové částice ve vzduchu, šum detektoru).
 - e. Namodelovat funkci $g_2(\tau)$ pomocí lineární aproximace $\ln(g_2(\tau)) = -b\sqrt{\tau}$ pro získání hodnoty směrnice b .
 - f. Ze vztahu funkční závislosti autokorelační funkce určit hodnotu doby významného poklesu autokorelace τ_0 , pomocí kterého se dle teorie vypočte výsledná velikost částice d_h .
 - g. Z více měření jednoho vzorku při stejných parametrech získat průměrnou hodnotu velikosti částice a směrodatnou odchylku pro určení chyby měření d_h .

Nastavované parametry na aparatuře DWS:

I_l	výkon světla z laseru dopadající na vzorek
Typ_{det}	typ detekce z hlediska lineární polarizace (VH, VV)
V_v	rozsah napětí snímané detektorem
U	průměrné detekované napětí fluktuací
f_{sample}	vzorkovací frekvence
N_{sample}	počet vzorků
$N_{měření}$	počet měření

Nastavované parametry v programu MATLAB:

λ	vlnová délka laseru
n_v	index lomu disperzního prostředí, ve které jsou částice
T	teplota v laboratoři
η	dynamická viskozita disperzního prostředí, ve které jsou částice

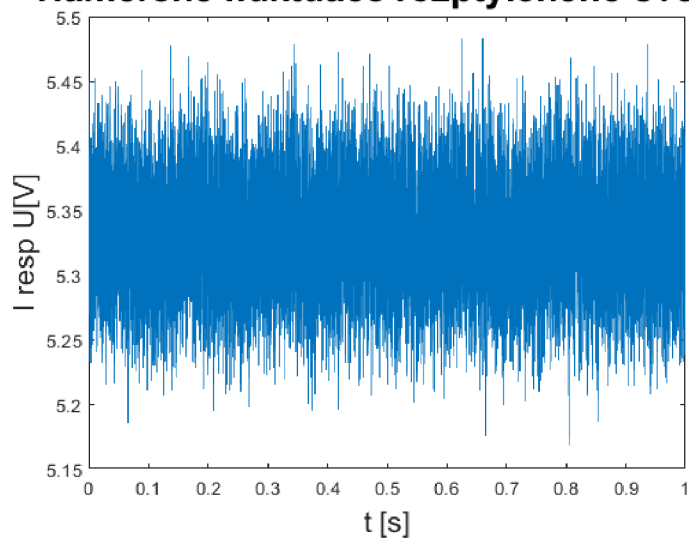
Nastavované parametry v programu MATLAB jsou dány zejména vlastnostmi vzorku s částicemi, které měříme. Nastavované parametry na naší aparatuře DWS jsme měnili tak, abychom dosáhli co nejlepších výsledků při měření. Výkon světla z laseru (I_l) jsme měnili pomocí regulátoru z půl vlnové destičky a hodnotu intenzity světla z laseru jsme změřili na wattmetru. Tento parametr má vliv na velikost detekovaného napětí fluktuací rozptýleného světla od částic. Průměrné detekované napětí fluktuací (U) jsme regulovali pomocí výkonu světla z laseru. Při měření se ukázalo, že je vhodné mít maximální intenzitu světla z laseru. Typ detekce z hlediska lineární polarizace (Typ_{det}) jsme nastavovali pomocí polarizátoru a analyzátoru (VV, VH). Počet měření ($N_{měření}$) jsme volili tak, abychom měli dostatečnou statistiku měření a zároveň bylo možné rychlé vyhodnocení.

2.2.2 Vyhodnocení naměřených dat

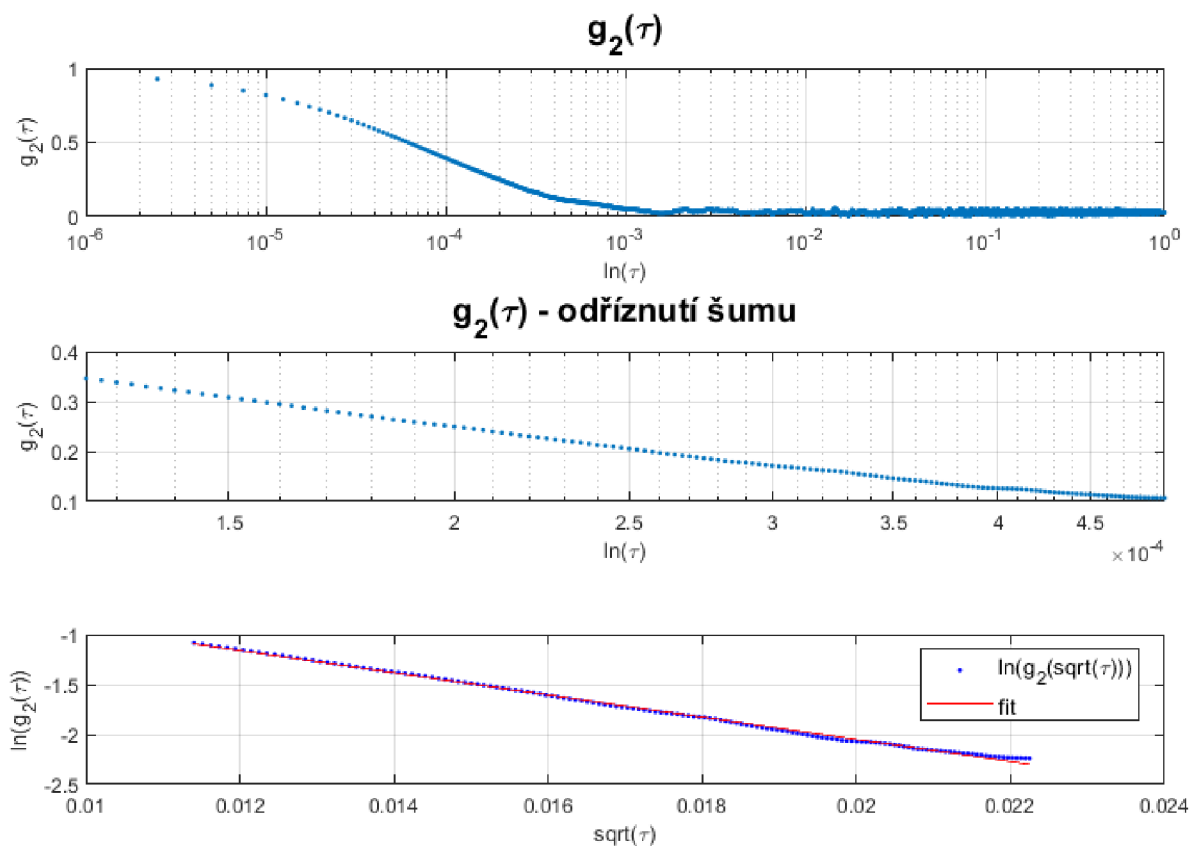
Naměřená data, fluktuace intenzity několikanásobně rozptýleného světla, byla vyhodnocována v počítači pomocí programovacího softwaru (programu) MATLAB. Tento software byl zvolen pro jednoduché zpracování naměřených dat. V programu MATLAB jsou již některé robustní funkce a numerické metody implementovány (například funkce *autocorr()*). Pro naše potřeby je zde vhodné grafické znázornění dat. Samotný kód programu s vyhodnocovacími skripty je s komentářem v příloze – viz Příloha A.

Vyhodnocení dat probíhá podobně jako u metody DLS. Z naměřených dat (fluktuace intenzity několikanásobného rozptýleného světla z laseru viz Graf 2.1) se provede autokorelační funkce optické intenzity $g_2(\tau)$. Ta je zatížena šumem a je třeba jej odříznout. Následně je třeba proložit autokorelační data funkční závislostí, abychom získali potřebný parametr τ_0 (doba významného poklesu autokorelace) pro výpočet hydrodynamického průměru částic d_h . (viz Graf 2.2)

Naměřené fluktuační rozptýleného světla



Graf 2.1: Naměřená data (fluktuační rozptýleného světla) s použitím zeleného laseru LASOS pro etalon částic 503nm, koncentrace částic v disperzi 1%, VH detekce.



Graf 2.2: Vyhodnocení naměřených dat s použitím zeleného laseru LASOS pro etalon částic 503nm, koncentrace částic v disperzi 1%, VH detekce – autokorelace, odříznutí šumu, proložení funkční závislosti.

Vykreslení $\ln(g_2(\tau))$ v závislosti na $\sqrt{\tau}$ by dle teorie měla být závislost přibližně lineárně klesající přímkou, proto se $y = \ln(g_2(\tau))$ v závislosti na $x = \sqrt{\tau}$ proloží funkční závislostí přímkou se směrnici b , tedy:

$$\begin{aligned} y &= -bx, \text{respektive} \\ \ln(g_2(\tau)) &= -b\sqrt{\tau} \end{aligned} \quad (22)$$

Pokud vyjdeme z difúzní aproximace dle teorie metody DWS pro zpětný rozptyl (viz Rovnice 21) a ze Siegertova vztahu pro převod mezi autokorelační funkcí $g_2(\tau)$ optické intenzity a autokorelační funkcí $g_1(\tau)$ elektrického pole (viz Rovnice 11):

$$\begin{aligned} g_1(\tau) &= e^{-\gamma\sqrt{\frac{6\tau}{\tau_0}}} \\ \gamma &= \frac{z_0}{l^*} + \frac{2}{3} \end{aligned}$$

, pak směrnici b můžeme vyjádřit jako:

$$b = \gamma \sqrt{\frac{6}{\tau_0}} \quad (23)$$

Ze znalosti hodnoty směrnice b a γ – Faktoru lze určit dobu významného poklesu autokorelace τ_0 :

$$\tau_0 = \frac{6\gamma^2}{b^2} \quad (24)$$

Ze znalosti hodnoty doby významného poklesu autokorelace τ_0 lze vypočítat hydrodynamický průměr částic d_h takto:

$$d_h = \frac{kT k_0^2 \tau_0}{3\pi\eta} \quad (25)$$

Vlnové číslo k_0 je definováno:

$$k_0 = \frac{2\pi n_{solvent}}{\lambda} \quad (26)$$

Ve vztahu pro výpočet hydrodynamický průměr částic d_h se vyskytují tyto veličiny:

k – Boltzmanova konstanta,

T – teplota v laboratoři,

k_0 – vlnové číslo,

τ_0 – doba významného poklesu autokorelace,

η – viskozita disperzního prostředí,

$n_{solvent}$ – index lomu disperzního prostředí,

λ – vlnová délka laseru. [20]

Z těchto veličin je jediná neznámá τ_0 – doba významného poklesu autokorelace, kterou musíme určit z naměřených dat. Při určení τ_0 pomocí autokorelace a proložení dat funkční závislosti je důležité znát hodnotu γ – Faktoru, která nebyla teoreticky uspokojivě určena, protože pro její výpočet je vyžadována samotná znalost velikosti částic. [18–20] Dle teorie by měla být rozumná aproximace γ – Faktoru hodnota 2,1 [20], respektive 1,9 [18], v závislosti na typu detekce z hlediska polarizace, velikosti měřených částic, reálném nastavení aparatury. Protože při měření aparaturou DWS jsme měli k dispozici etalony částic v disperzi o známé velikosti a koncentraci, pokusili jsme se při vyhodnocení měření etalonů vyzkoumat vhodnou velikost a vliv hodnoty γ – Faktoru pro naši aparaturu DWS.

2.3 Měření γ – Faktoru

Z praktického měření v laboratoři se ukázalo, že metoda DWS je velmi citlivá na určení parametru γ – Faktoru při vyhodnocení naměřených dat, konkrétně při aproximaci autokorelační funkce funkční závislostí. Proto jsme změřili hodnoty γ – Faktoru při měření etalonů částic, u kterých je známá velikost částic daná výrobcem.

Měření hodnoty γ – Faktoru proběhlo na etalonech částic 200nm, 503nm, 2000nm. K dispozici jsme měli tyto etalony částic v disperzi:

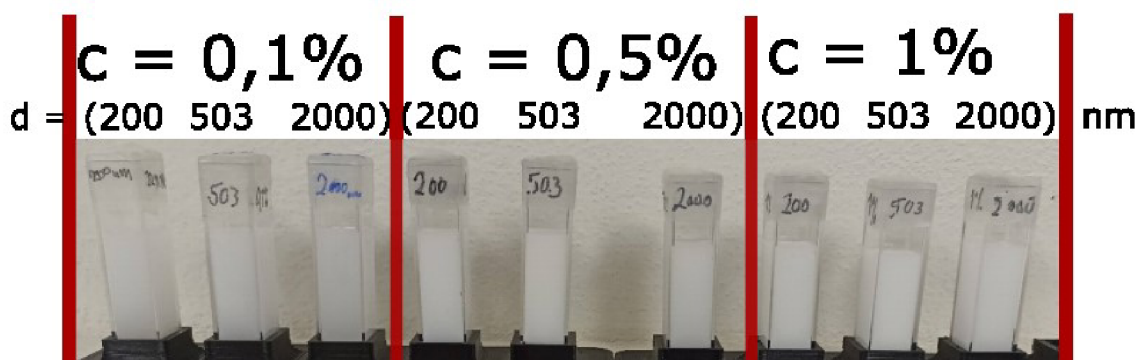
200nm polystyrenové monodisperzní částice o hmotnostní koncentraci 2% od firmy SIGMA-ALDRICH

503nm polystyrenové monodisperzní částice o hmotnostní koncentraci 10-13% od firmy Bangs Laboratories, Inc.

2000nm polystyrenové monodisperzní částice o hmotnostní koncentraci 2% od firmy SIGMA-ALDRICH

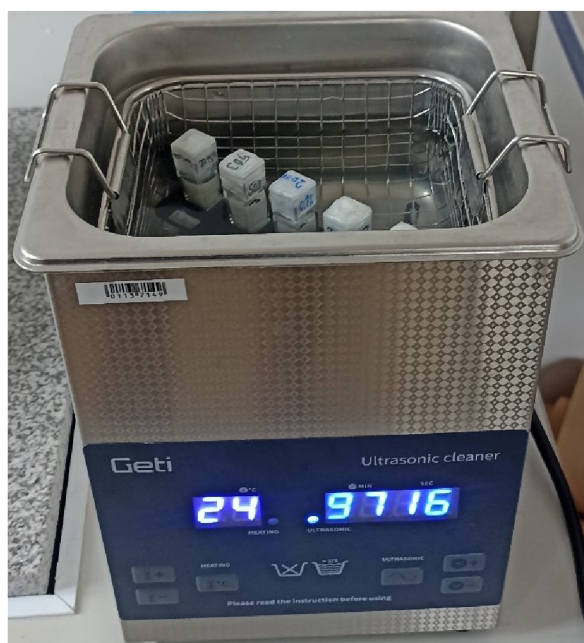
(1000nm polystyrenové monodisperzní částice obarvené modře o hmotnostní koncentraci 2,6% od firmy Polysciences, Inc.) – pozn. Nepodařilo se naměřit dostatečný signál rozptýleného světla

Rozředěním původní koncentrace od výrobce jsme získali hmotnostní koncentrace 0,1%, 0,5% a 1% částic v disperzi pro velikosti částic 200nm, 503nm, 2000nm. Obrázek 2.3 ukazuje fotografii etalonů částic v disperzi v kyvetě, které jsme měřili v laboratoři na naší aparatuře DWS.



Obrázek 2.3: Etalony částic 200nm, 503nm, 2000nm o hmotnostních koncentracích 0,1%, 0,5%, 1% v kyvetě, které jsme měřili na naší aparatuře DWS.

Protože se jedná o vysoké koncentrace a zejména větší částice (2000nm) mají tendenci sedimentovat, bylo potřeba před každým měřením rozmíchat vzorky etalonů částic. Rozmíchání proběhlo v chemické laboratoři KFY v ultrazvukové čističce Ultrasonic cleaner od firmy Geti, která je založená na kavitačním efektu způsobeném vysokofrekvenčním vibračním signálem ultrazvukových vln v tekutině (viz Obrázek 2.4). [23]

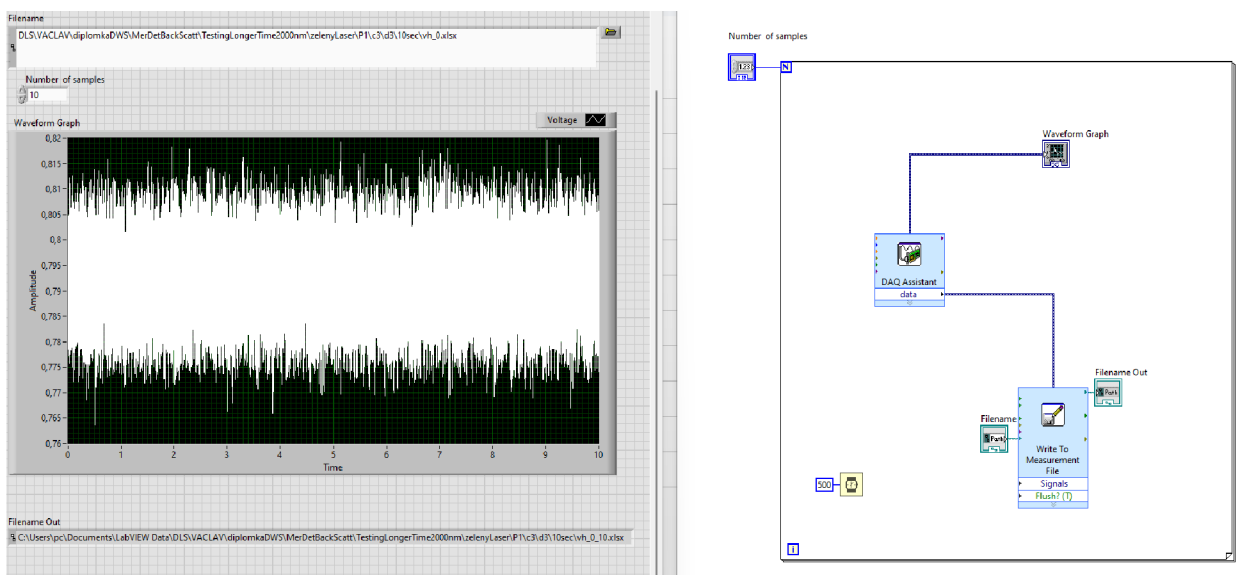


Obrázek 2.4: Etalony částic rozmíchávané v ultrazvukové čističce před měřením na aparatuře DWS.

Před samotným měřením jsme tedy částice vždy rozmíchali na ultrazvukové čističce pro potlačení sedimentace a shlukování částic. Kyvety se vzorky jsme očistili, abychom snížili přítomnost prachu, který se projevuje jako šum. Prachové částice jsou vzhledem k velikostem našich vzorků spíše větší částice, které zhoršují chybu měření. Také je důležité připomenout, že přítomnost prachu a většího šumu světla z okolí je nevýhodou otevřeného systému v laboratoři. Měřením těchto etalonů částic 200nm, 503nm, 2000nm o hmotnostních koncentracích 0,1%, 0,5%, 1% částic v disperzi jsme vyhodnotili do grafu hodnoty γ – Faktoru pro různá nastavení naší aparatury DWS. Dolní koncentrace byla zvolena 0,1%, protože na této koncentraci jsme skončili měření koncentrační řady částic v disperzi pomocí metody DLS, kde již docházelo k chybám měření z důvodu detekce několikanásobného rozptylu, který je u metody DLS nežádoucí. Plánem bylo pokračovat využitím otevřeného systému aparatury DLS a rozšířit metodu DLS o metodu DWS pro měření při vysokých koncentracích částic (viz bakalářská práce [3]).

Horní koncentrace byla zvolena 1%, neboť přibližně s touto hodnotou měřili v odborné literatuře, a z hlediska potenciálových a hydrodynamických interakcí se dá tento efekt považovat za zanedbatelný. Je potřeba upozornit, že metoda DWS měří náhodný Brownův pohyb částic, proto jsou jevy jako je sedimentace či potenciálové a hydrodynamické interakce částic nežádoucí (nejedná se o náhodné jevy). Vyšší koncentrace jsme již nemohli vyzkoušet, neboť etalony částic jsou drahé a prodávají se již v určitých koncentracích, při kterých bychom nemohli mít dostatečné množství vzorku v kyvetě.

Měřili jsme se zeleným laserem od firmy LASOS a červeným laserem od firmy COBOLT. Zelený laser od firmy LASOS má sice nižší maximální výkon, ale je stabilnější oproti červenému laseru od firmy COBOLT. Sběr dat jsme zautomatizovali v softwaru Labview, abychom získali dostatečnou statistiku počtu měření $N_{\text{měření}}$ (viz Obrázek 2.5). Krok smyčky mezi jednotlivým měřením byl nastaven na 0,5s.



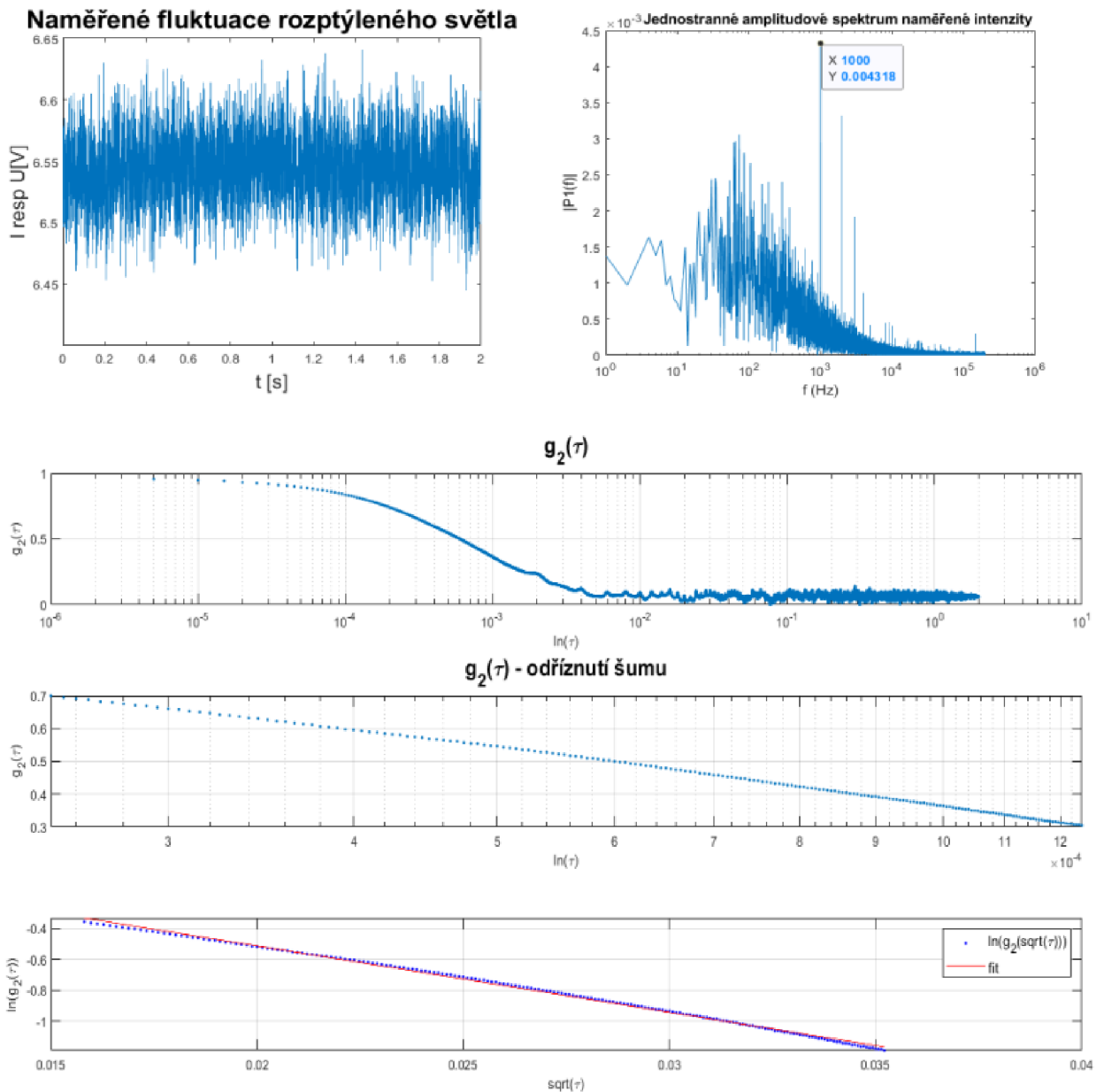
Obrázek 2.5: Automatizovaný sběr dat pro statistiku N měření v Labview. Krok smyčky mezi jednotlivým měřením je 0,5s.

Naměřená data jsme vyhodnocovali v programu MATLAB, kde jsme upravili vyhodnocovací skripty na výpočet γ – Faktoru ze znalosti velikosti částic d_h a ostatních parametrů. Ukázku vyhodnocení naměřených dat zachycuje Obrázek 2.6 pro 1% částice 503nm s použitím červeného laseru COBOLT a Obrázek 2.7 pro 1% částice 503nm s použitím zeleného laseru LASOS.

V jednostranném amplitudovém spektru naměřené fluktuace intenzity rozptýleného světla při měření s červeným laserem COBOLT se vyskytuje výrazný šum na frekvenci 1kHz, který je

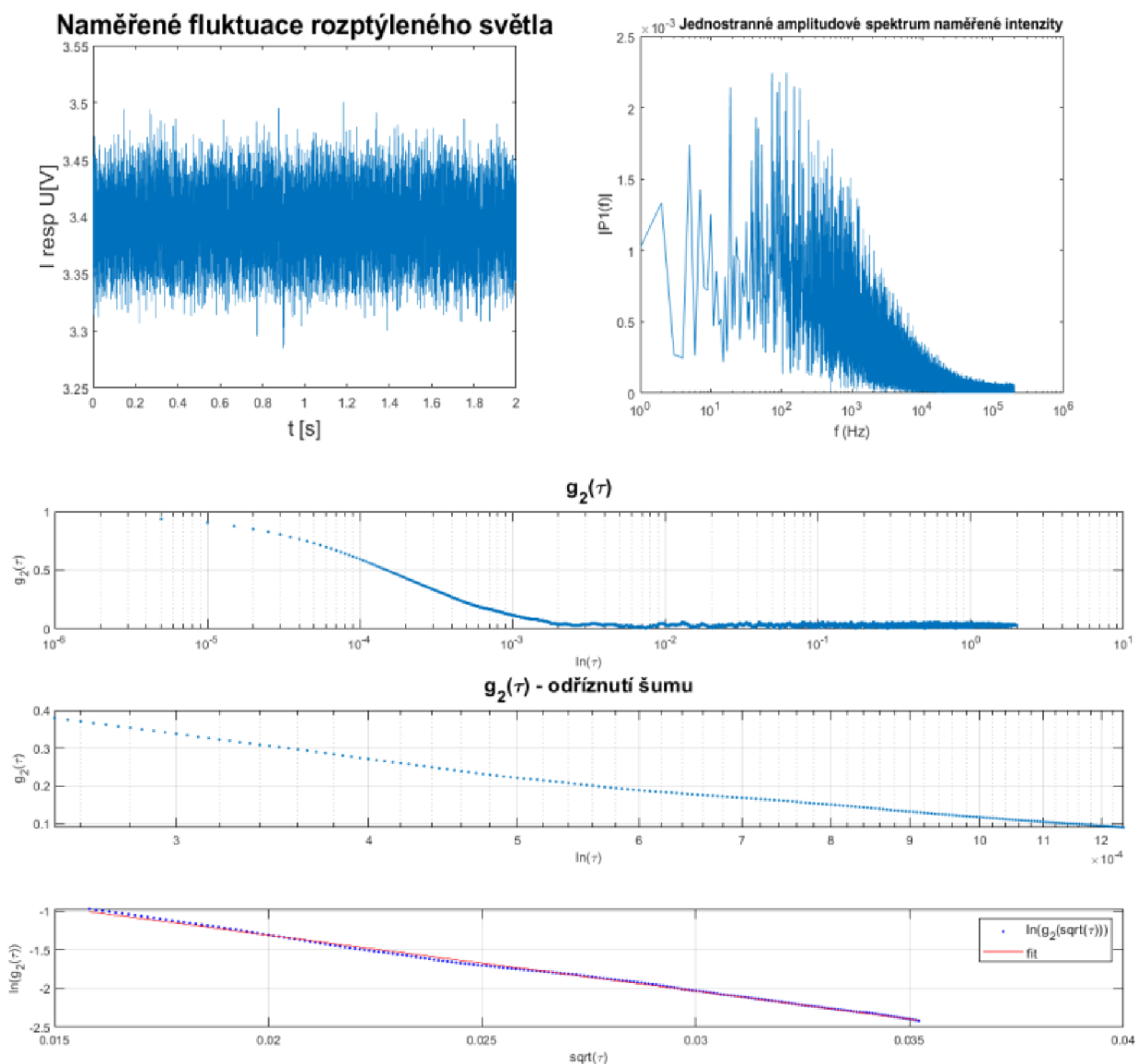
nechtěný. Tento šum je pravděpodobně způsobený zdrojem laseru. Tento výrazný šum na frekvenci 1kHz se nevyskytuje u zeleného laseru LASOS. Zelený laser LASOS pro naše měření je tedy stabilnější než červený laser COBOLT.

Ukázka zpracování dat pro 1% částice 503nm s použitím červeného laseru COBOLT (výrazný šum na 1kHz)



Obrázek 2.6: Ukázka zpracování dat pro 1% částice 503nm s použitím červeného laseru COBOLT, který má výrazný šum na 1kHz (viz jednostranné amplitudové spektrum naměřené intenzity). Typ detekce VH.

Ukázka zpracování dat pro 1% částice 503nm s použitím zeleného laseru LASOS (nižší šum)



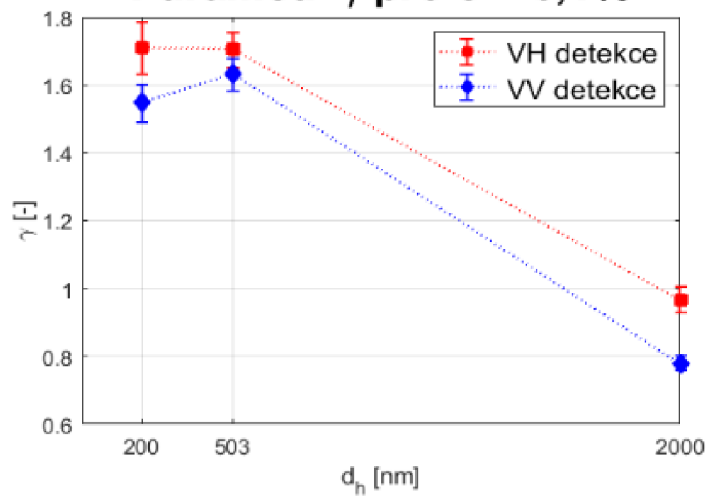
Obrázek 2.7: Ukázka zpracování dat pro 1% částice 503nm s použitím zeleného laseru LASOS, který má nižší šum. Typ detekce VH.

Výsledky určení γ – Faktoru pro naši aparaturu DWS jsou vyneseny do grafů pro oba typy detekce z hlediska polarizace ($Typ_{det} = VH$ a VV) pro všechny koncentrace a velikosti etalonů (viz Graf 2.3 pro zelený laser od firmy LASOS pro statistiku $N_{měření} = 20$ a Graf 2.4 pro červený laser od firmy COBOLT pro statistiku $N_{měření} = 20$). Uvedené chybové úsečky, respektive chyba měření, je statistická absolutní chyba přímého měření z $N_{měření}$. Intenzita světla z laseru I_l byla zvolena maximální, abychom byli schopni detekovat dostatečnou intenzitu rozptýleného světla vedeného optickým vláknem do detektoru. Průměrné detekované napětí U se

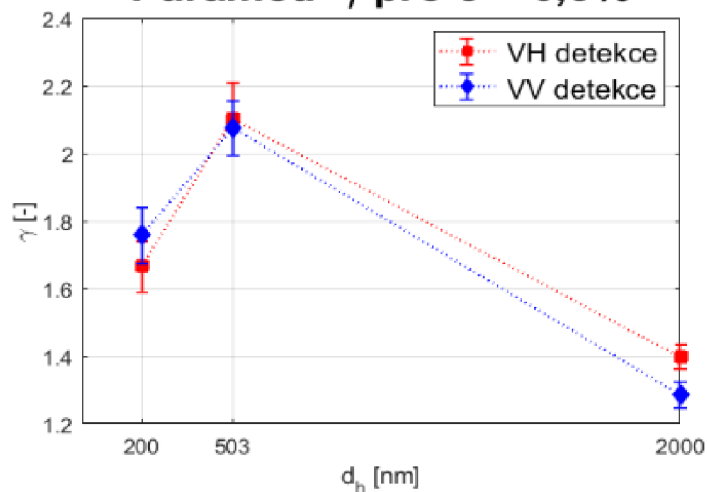
pohybovalo od $1V$ do $8V$, proto jsme při měření zvolili na kartě DAQ rozsah snímaného napětí $V_p = \pm 10V$. Vzorkovací frekvenci f_{sample} jsme zvolili na kartě DAQ maximální, tedy $f_{sample} = 400kHz$. Počet vzorků v rámci sběru dat na kartě DAQ byl nastaven na $N_{sample} = 400\,000 = 400k$, tedy délka jednoho měření byla $t_{měření} = 1s$. Tuto délku jednoho měření jsme zvolili tak, abychom byli schopni v rozumném čase proměřit všechny vzorky a zároveň měnit a ladit parametry aparatury DWS. Obecně měření s většími částicemi vede dle teorie na delší časy měření fluktuací. Měření s delšími časy měření pro vzorek etalonu $2000nm$ částic jsme se pokusili následně, viz kapitola Měření vlivu délky měření pro 1% etalon $2000nm$.

Parametry měření γ - Faktoru: N = 20, zelený laser LASOS

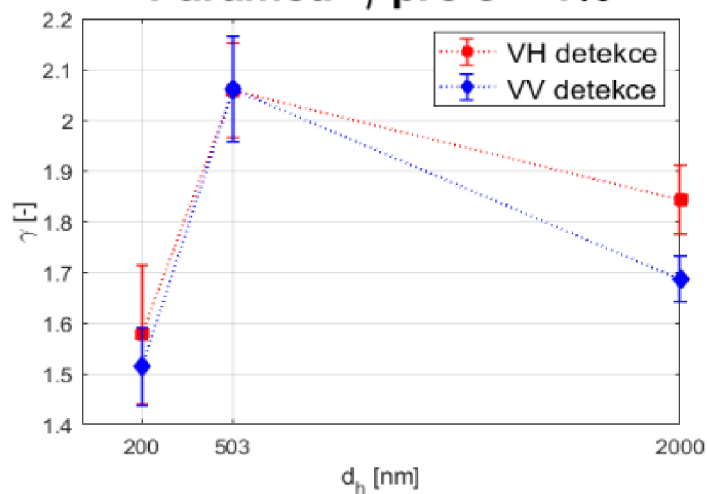
Parametr γ pro c = 0,1%



Parametr γ pro c = 0,5%



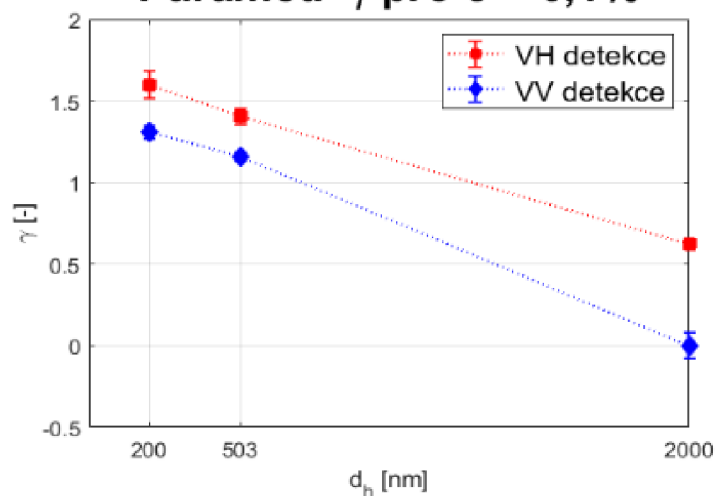
Parametr γ pro c = 1%



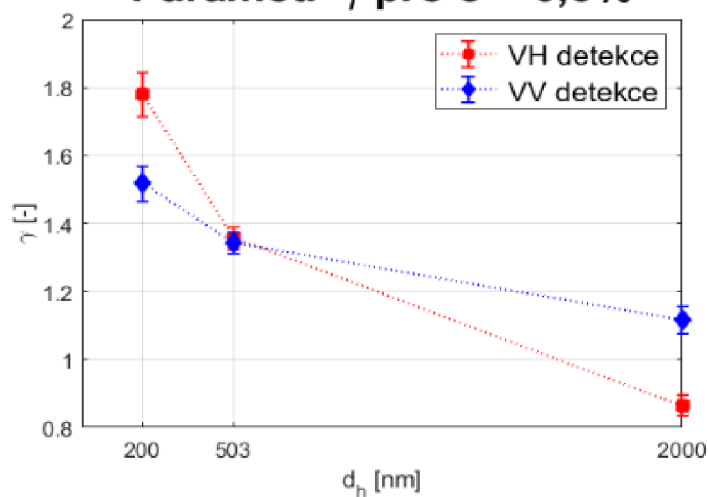
Graf 2.3: Měření γ - Faktoru pro $N_{\text{měření}} = 20$ se zeleným laserem LASOS.

Parametry měření γ - Faktoru: N = 20, červený laser COBOLT

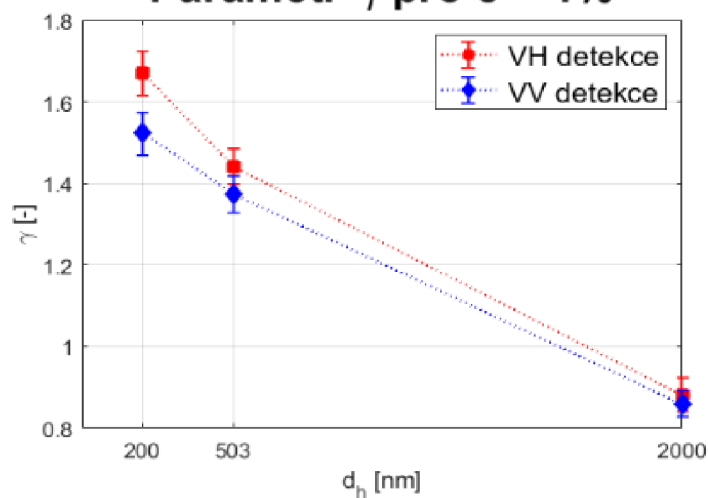
Parametr γ pro c = 0,1%



Parametr γ pro c = 0,5%



Parametr γ pro c = 1%



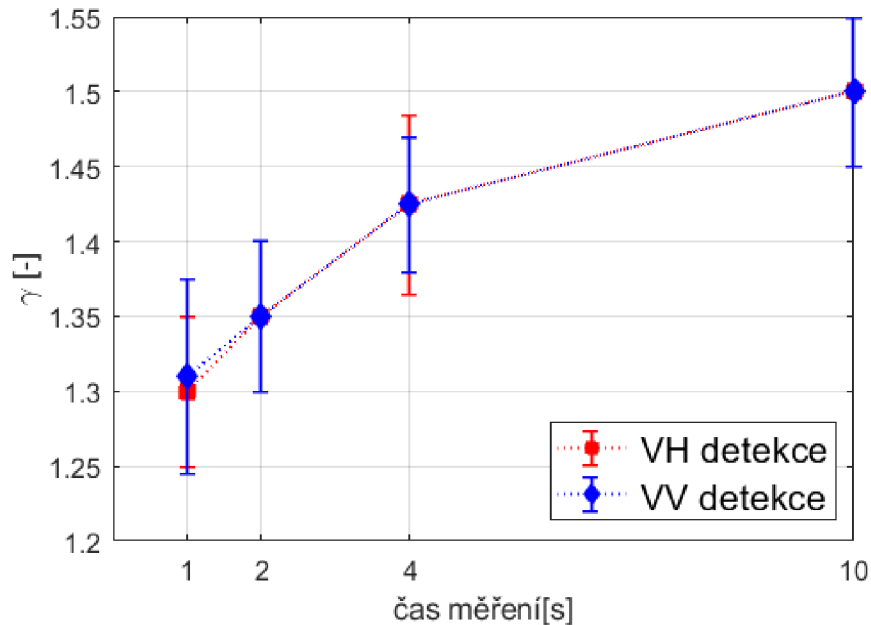
Graf 2.4: Měření γ - Faktoru pro $N_{\text{měření}} = 20$ s červeným laserem COBOLT.

Z výsledků měření hodnoty γ – Faktoru je patrné, že vhodnější je použít stabilnější zelený laser LASOS, než červený laser COBOLT, který je méně stabilní a objevuje se šum na frekvenci 1kHz, což vede k nižším hodnotám a větším odchylkám hodnoty γ – Faktoru. Pro koncentrace 0,1% částic v disperzi jsme nejspíše na hranici detekce mezi jednoduchým a několikanásobným rozptylem, proto jsou výsledky určení γ – Faktoru odlišené od hodnoty popsané v teorii a při našem měření se hodnoty velmi liší. Koncentrace 0,1% je tedy přechodovým režimem mezi metodou DLS a DWS z hlediska koncentrace částic v disperzi. Hmotnostní koncentrace 1% částic v disperzi je vhodnější a vykazuje stabilnější hodnoty γ – Faktoru. Pro částice 503nm je hodnota γ – Faktoru nejvíce stabilní a dosahuje hodnoty kolem 2 dle teorie. Pro 2000nm částice jsme již za hranicí velikosti, která je z hlediska γ – Faktoru probírána v literatuře, kde byla popsána empirická hodnota γ – Faktoru. Naše data i data z odborné literatury naznačují, že hodnota γ – Faktoru má tendenci klesat s velikostí částic. Oproti teorii se naše výsledky liší zejména u malých 200nm částic, kde by mělo docházet k odlišné hodnotě γ – Faktoru pro VH a VV detekci oproti průměrné hodnotě 2 (viz Obrázek 1.13).

2.4 Měření vlivu délky měření pro 1% etalon 2000nm

Dle teorie by měl rozsah fluktuace intenzity rozptýleného světla pro větší částice vést na delší dobu měření. Vyzkoušeli jsme pro vzorek částic 2000nm o hmotnostní koncentraci 1% měřit delší časy snímání fluktuací intenzity rozptýleného světla. Časy měření jsme nastavili pomocí počtu snímaných vzorků a vzorkovací frekvence na kartě DAQ (počet snímaných vzorků: vzorkovací frekvence, tedy $N_{sample} : f_{sample}$). Nastavení DAQ bylo pro 1 sekundu 400k: 400kHz, pro 2 sekundy 800k: 400kHz, pro 4 sekundy 800k: 200kHz, pro 10 sekund 1000k: 100kHz. Počet měření jsme nastavili na $N_{měření} = 20$. Pro delší časy měření bylo potřeba snížit vzorkovací frekvenci, abychom byli schopni vyhodnotit naměřená data z důvodu velkého množství dat (naš vyhodnocovací skript v programu MATLAB dokáže načíst maximálně 1 milion hodnot). Výsledky vedli na vyšší hodnoty γ – Faktoru jak pro VV, tak pro VH detekci při delších časech měření a vedli k ustálenější hodnotě (viz Graf 2.5). Je důležité poznamenat, že delší časy měření byli současně docíleny snížením vzorkovací frekvence. V takovýchto případech, kdy měření vede na delší časy, se spíše využívá metoda MSDWS, která průměruje fluktuace intenzity v prostoru pomocí vícebodového detektor (CCD/CMOS kamery) a sníží tak celkový čas měření.

Parametr γ pro $c = 1\%$ $d_h = 2000nm$

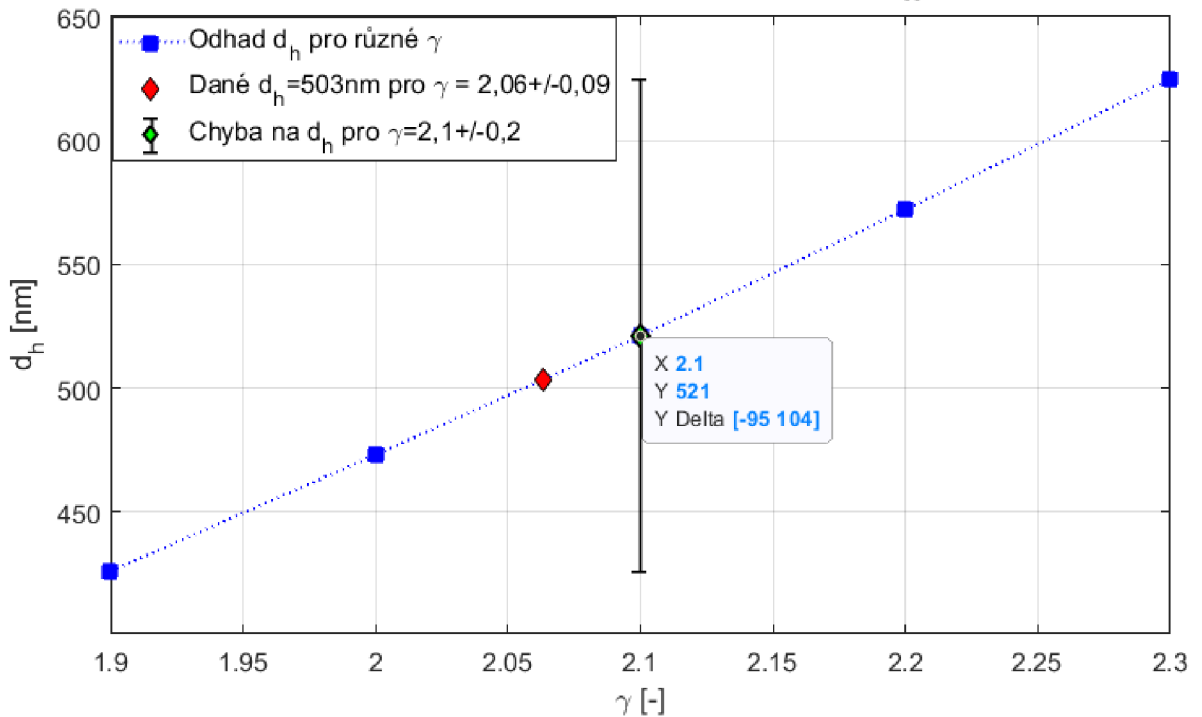


Graf 2.5: Vliv délky měření pro 1% etalon 2000nm částic při určení hodnoty γ – Faktoru. Nastavení DAQ ($N_{sample} : f_{sample}$) – pro 1 sekundu 400k: 400kHz, pro 2 sekundy 800k: 400kHz, pro 4 sekundy 800k: 200kHz, pro 10 sekund 1000k: 100kHz.

2.5 Simulace vlivu hodnoty γ – Faktoru na určení velikosti částic

Udělalí jsme simulaci vlivu hodnoty γ – Faktoru na určení velikosti částic d_h . Použili jsme data z měření pro VH detekci, zelený laser LASOS, 1% částice 503nm, která by měla dle teorie být nejvhodnější. Nami vypočtená hodnota pro částice $d_h = 503nm$ byla $\gamma = 2,06 \pm 0,09$. Chyba při hodnotě $\gamma = 2,1 \pm 0,2$ dle teorie na určení velikosti částic vyšla $d_h = 521_{-95}^{+104}nm$. Tedy pokud například zvýšíme přibližně hodnotu γ o 10%, zvýší se určená velikost d_h přibližně o 20% (viz Graf 2.6). Simulaci výpočtu jsme opakovali i pro jiná nastavení měření a potvrdilo se, že vliv hodnoty γ – Faktoru na určení velikosti částic d_h kolem hodnoty 500nm je takový, že pokud zvýšíme hodnotu γ , zvýší se hodnota d_h dvojnásobně. Měření velikosti částic metodou DWS ve zpětném směru je tedy velice citlivé na hodnotu parametru γ – Faktoru.

Simulace vlivu γ - Faktoru na určení d_h data z měření pro VH detekci, zelený laser, $d_h = 503\text{nm}$, $c = 1\%$



Graf 2.6: Simulace vlivu hodnoty γ – Faktoru na určení velikosti částic d_h . Použitá data z měření pro VH detekci, zelený laser LASOS, 1% částice 503nm. Námí vypočtená hodnota pro částice $d_h = 503\text{nm}$ byla $\gamma = 2,06 \pm 0,09$. Chyba při hodnotě $\gamma = 2,1 \pm 0,2$ na určení velikosti částic vyšla $d_h = 521_{-95}^{+104}\text{nm}$. Tedy pokud například zvýšíme přibližně hodnotu γ o 10%, zvýší se pak velikost d_h přibližně o 20%.

2.6 Porovnání metod DWS a DLS

Metoda DWS, kterou jsme se nyní zabývali, vyházi z metody DLS, kterou jsme se zabývali v bakalářské práci [3]. Základní rozdíl je, že metoda DLS snímá jednoduchý dynamický rozptyl světla od jedné částice pod určitým úhlem, zatímco metoda DWS snímá několikanásobný rozptyl světla (mnoho rozptylových událostí na částicích) buď ve zpětném, nebo dopředném směru. To koreponduje s požadavkem na nízké koncentrace částic u metody DLS a vysoké koncentrace u metody DWS. Obě metody vyžadují, aby částice byly v disperzi a pohybovali se zcela náhodným Brownovým pohybem (difúzní aproximace). U metody DWS jsou třeba větší výkony laseru, protože je vzorek vysoce koncentrovaný a chceme detekovat několikanásobně rozptýlené světlo (hodně rozptylových událostí), které je depolarizované. Také je u naší aparatury DWS navíc analyzátor a optické vlákno, které snižuje detekovanou intenzitu rozptýleného světla. U metody DLS očekáváme pohyby srovnatelné s vlnovou délkou světla (jedna rozptylová událost), u metody

DWS očekáváme pohyby menší jak vlnová délka světla, protože chceme detekovat několikanásobně rozptýlené světlo (mnoho rozptylových událostí). Metoda DWS je z hlediska měření velikosti částic popsána pro detekci ve zpětném směru, kde není třeba znát střední volnou dráhu fotonů l^* . Je však třeba znát hodnotu γ – Faktoru, která reflektuje příspěvek krátkých cest světla vzorkem, kde neplatí difúzní aproximace. Zlepšení metody DWS ve zpětném směru při měření velikosti částic by mohla být jedině lepší aproximace než difúzní, protože vždy bude určitý příspěvek krátkých cest světla vzorkem (málo rozptylových událostí).

Metoda DLS se běžně používá pro charakterizaci velikosti nanočástic a určení polydispezity. Metoda DWS je spíše analytická technika používaná k měření mikro-reologie, viskozity nebo ke sledování průběhu změn nějakého procesu, kterému je rozuměno. Protože v industriálních aplikacích se většinou částice v disperzi vyskytují ve vyšších koncentracích, dají se tyto metody současně použít například pro charakterizaci nanočástic při výrobním procesu tak, že se nejprve rozředí koncentrace a použije se metoda DLS k měření velikosti částic v různých fázích zpracování a poté se využije metoda DWS k monitorování procesu při vyšších koncentracích. [20] V porovnání s komerčními přístroji, je metoda DLS hojně používána k měření velikosti částic v rozsahu od jednoho nanometru až po několik mikrometrů [24], zatímco metoda DWS je obecně méně využívána a její aplikace je spíše k měření reologie a viskozity vzorků. Možnost rozšíření o aplikaci metody DWS ve zpětném směru k měření velikosti částic v rozsahu od 100nm až po 1 μ m nabízí například výrobce LS Instruments [25].

2.7 Diskuze měření na realizované aparatuře DWS

V laboratoři jsme sestavili aparaturu pro měření metodou DWS. Jedná se o otevřený systém, kde lze upravovat jednotlivé komponenty a nastavovat různé parametry pro další měření a zkoumání. Vycházeli jsme z teorie metody DWS, DLS a z praktické zkušenosti při realizaci metody DLS v laboratoři, která je popsána v bakalářské práci [3].

Měření proběhlo pomocí etalonů částic, u kterých je známá velikost částic v disperzi a jejich koncentrace od výrobce. K dispozici jsme měli etalony 200nm, 503nm, 2000nm částic o hmotnostní koncentraci 0,1%, 0,5%, 1% částic v disperzi. Na dolní koncentraci 0,1% jsme skončili měření částic v disperzi pomocí metody DLS, kde již docházelo k chybám měření z důvodu detekce několikanásobného rozptylu, který je nežádoucí. Horní koncentrace 1% byla zvolena na základě teorie, dostupnosti a zanedbatelného efektu potenciálových a hydrodynamických interakcí.

Shrnuli jsme experimentální pracovní postup metody DWS na naší aparatuře. Sběr dat (DAQ) byl realizován přes kartu a počítač v softwaru Labview. Následné vyhodnocení naměřených dat probíhalo v programu MATLAB, kde jsme vytvořili vyhodnocovací skripty, které jsou v příloze (viz Příloha A). Při vyhodnocení naměřených fluktuací intenzity rozptýlného světla se nejprve provede autokorelace, odřízne se šum a proloží se autokorelační data funkční závislostí pro určení parametru τ_0 – doby významného poklesu autokorelace. Ze znalosti τ_0 a ostatních veličin lze vypočítat hydrodynamický průměr částic d_h . Při určení τ_0 je důležité znát hodnotu γ – Faktoru, která nebyla teoreticky uspokojivě určena, protože pro její výpočet je vyžadována znalost velikosti částic.

Změřili jsme tak hodnoty γ – Faktoru při měření etalonů částic, u kterých je známá velikost částic daná výrobcem. Měření proběhlo s použitím zeleného laseru LASOS a červeného laseru COBOLT, u kterého se vyskytuje výrazný šum pravděpodobně způsobený zdrojem laseru. Z výsledků měření je patrné, že vhodnější je použít stabilnější zelený laser LASOS. Hmotnostní koncentrace 0,1% částic v disperzi je nejspíše na hranici mezi jednoduchým a několikanásobným rozptylem. Proto jsou výsledky určení γ – Faktoru odlišené od hodnoty popsané v teorii, a jedná se o přechodový režim mezi metodou DLS a DWS z hlediska koncentrace částic v disperzi. Hmotnostní koncentrace 1% částic v disperzi je vhodnější a vykazuje stabilnější hodnoty γ – Faktoru, zejména pro částice 503nm dosahuje hodnoty kolem 2, což je popsáno i v teorii. Pro 2000nm částice jsme již za hranicí, která je z hlediska γ – Faktoru probírána v literatuře, kde byla popsána jeho empirická hodnota. Naše data i data z odborné literatury naznačují, že hodnota γ – Faktoru má tendenci klesat s velikostí částic. Oproti teorii se naše výsledky liší zejména u malých 200nm částic, kde by mělo docházet k odlišné hodnotě γ – Faktoru pro VH a VV detekci oproti průměrné hodnotě 2.

Měření vlivu délky měření pro 1% etalon 2000nm částic vycházelo z teorie, kde se pro větší částice očekává delší rozsah fluktuace intenzity rozptýlného světla a to vede na delší dobu měření. Výsledky vedly na vyšší hodnoty γ – Faktoru jak pro VV, tak pro VH detekci při delších časech měření a zároveň vedly k ustálenější hodnotě. Delší časy měření byli současně docíleny snížením vzorkovací frekvence z důvodu velkého množství dat. V těchto případech, kdy měření vede na delší časy měření, se spíše využívá metoda MSDWS, která průměruje fluktuace intenzity v prostoru pomocí vícebodového detektoru (CCD/CMOS kamery) a sníží tak celkový čas měření.

Simulací vlivu hodnoty γ – Faktoru na určení velikosti částic d_h se ukázalo, že pokud například zvýšíme hodnotu γ , zvýší se hodnota d_h dvojnásobně. Měření velikosti částic pomocí metody DWS ve zpětném směru je tedy velice citlivé na hodnotu parametru γ – Faktoru, která reflektuje příspěvek krátkých cest světla vzorkem, kde neplatí difúzní aproximace.

Porovnali jsme metodu DWS, která snímá několikanásobně rozptýlené světlo ve zpětném nebo dopředném směru, a metodu DLS, která snímá jednoduchý rozptyl světla v jednom směru. Obě metody vyžadují, aby se částice v disperzi pohybovaly náhodným Brownovým pohybem. Obecně metoda DWS vyžaduje vyšší výkony světla z laseru. Metoda DLS je hojně využívána k měření velikosti částic v rozsahu od jednoho nanometru až po několik mikrometrů. Metoda DWS je spíše analytická technika určená k měření mikro-reologie, viskozity nebo k monitorování procesů.

Závěr

Cílem této práce bylo sestavit aparaturu metody DWS ve zpětném směru a realizovat měření velikosti nanočástic pro vysoké koncentrace částic v disperzi, kde metoda DLS již selhává. Posoudit vliv hodnoty γ – Faktoru na určení velikosti částic. Porovnat metody DWS a DLS a zhodnotit možnosti využití.

V experimentální části jsme na základě teorie sestavili aparaturu metody DWS, vytvořili automatizovaný sběr dat v softwaru Labview a vyhodnocovací kód v programu MATLAB pro vyhodnocení naměřených dat a určení hydrodynamického průměru částic ve vzorku. Při měření etalonů částic se ukázalo, že při proložení autokorelačních dat funkční závislostí pro následné určení hydrodynamického průměru částic je metoda DWS velmi citlivá na hodnotu parametru γ – Faktoru a je třeba ji určit empiricky. Rozhodli jsme se tak na základě znalosti velikosti částic etalonů, která je daná výrobcem, měřit hodnotu γ – Faktoru pro různé nastavení aparatury. K dispozici jsme měli etalony 200nm, 503nm, 2000nm částic o hmotnostní koncentraci 0,1%, 0,5%, 1% částic v disperzi. Z výsledků měření parametru γ – Faktoru jsme vyhodnotili jako vhodnější použít stabilnější zelený laser LASOS. Hmotnostní koncentrace 0,1% částic v disperzi, kde jsme končili měření metodou DLS z důvodu chyby měření, je přechodovým režimem mezi metodou DLS a DWS. Hmotnostní koncentrace 1% částic v disperzi je vhodnější a vykazuje stabilnější hodnoty γ – Faktoru, zejména pro částice 503nm dosahuje hodnoty kolem 2, která je popsána v teorii. Pro 2000nm částice jsme již za hranicí, která je probírána v odborné literatuře. Naše data i data z odborné literatury naznačují, že hodnota γ – Faktoru má tendenci klesat s velikostí částic. Oproti teorii se naše výsledky liší zejména u malých 200nm částic, kde by mělo docházet k odlišné hodnotě γ – Faktoru pro VH a VV detekci oproti průměrné hodnotě 2.

Měřili jsme také vliv délky měření pro větší 1% 2000nm částice, kde se dle teorie očekává delší měření. Výsledky vedli na vyšší a ustálenější hodnoty γ – Faktoru pro delší časy měření. V těchto případech, kdy měření vede na delší časy měření, se spíše využívá metoda MSDWS, která průměruje fluktuace intenzity v prostoru pomocí vícebodového detektoru.

Simulací vlivu hodnoty γ – Faktoru na určení velikosti hydrodynamického průměru částic d_h se ukázalo, že pokud zvýšíme hodnotu γ , zvýší se hodnota d_h o dvojnásobek. Měření velikosti částic pomocí metody DWS ve zpětném směru je tedy velice citlivé na hodnotu parametru γ – Faktoru.

Porovnali jsme metody DWS a DLS a zhodnotili možná využití. Metoda DLS je využívána k měření velikosti částic v rozsahu jednoho nanometru až po několik mikrometrů. Metoda DWS je spíše analytická technika určená k měření mikro-reologie, viskozity nebo k monitorování procesů.

Motivací pro sestavení aparatury pro měření metodou DWS nám byla možnost měřit částice v disperzi i pro vysoké koncentrace a navázat tak na metodu DLS, která u vysokých koncentrací selhává. Využili jsme otevřeného systému, kde je možnost změny parametrů dle potřeb daného měření. Možnost dalšího vývoje v návaznosti na tuto práci je měření viskozity metodou DWS nebo realizace metody MSDWS.

Použitá literatura

- [1] NAVE, Rod. *Classification of Polarization* [online]. B.m.: HyperPhysics, nedatováno. Dostupné z: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/phyopt/polclas.html>
- [2] MOORE, Jonathan a Eleonora CERASOLI. *Particle Light Scattering Methods and Applications*. B.m.: National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK
- [3] KUREL, Václav. *Charakterizace nanočástic pomocí rozptylu světla* [online]. Liberec, 2021. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/160483>
- [4] SALEH, Bahaa E. A a Malvin Carl TEICH. *Základy fotoniky: Fundamentals of photonics*. Praha: Matfyzpress, 1996. ISBN 80-85863-00-6.
- [5] MALÝ, Petr. *Optika*. Place of publication not identified: Charles University in Prague, Karolinum Press : Charles University in Prague, Karolinum Press, 2020. ISBN 978-80-246-2793-9.
- [6] BORN, Max a Emil WOLF. *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. 7th expanded ed. Cambridge ; New York: Cambridge University Press, 1999. ISBN 978-0-521-64222-4.
- [7] KOMRSKA, Jiří. Difrakce, rozdělení difrakčních jevů a difrakční integrály. In: [online]. B.m.: Vysoké učení technické v Brně, nedatováno. Dostupné z: <http://physics.fme.vutbr.cz/~komrska/Difrakce/KapD02.pdf>
- [8] TUCHIN, Valery V. Polarized light interaction with tissues. *Journal of Biomedical Optics* [online]. 2016, 21(7), 071114. ISSN 1083-3668. Dostupné z: [doi:10.1117/1.JBO.21.7.071114](https://doi.org/10.1117/1.JBO.21.7.071114)
- [9] MARET, G. a P. E. WOLF. Multiple light scattering from disordered media. The effect of brownian motion of scatterers. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* [online]. 1987, 65(4), 409–413. ISSN 0722-3277, 1434-6036. Dostupné z: [doi:10.1007/BF01303762](https://doi.org/10.1007/BF01303762)
- [10] ZAKHAROV, Pavel a Frank SCHEFFOLD. Advances in dynamic light scattering techniques. In: Alexander A. KOKHANOVSKY, ed. *Light Scattering Reviews 4* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009 [vid. 2023-05-18], s. 433–467. ISBN 978-3-540-74275-3. Dostupné z: [doi:10.1007/978-3-540-74276-0_8](https://doi.org/10.1007/978-3-540-74276-0_8)
- [11] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. Vyd. 5., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 978-80-7080-579-4.
- [12] 14:00-17:00. ISO 22412:2017. *ISO* [online]. [vid. 2023-02-03]. Dostupné z: <https://www.iso.org/standard/65410.html>
- [13] BIKKIN, Halid a Igor I. LYAPILIN. *Non-equilibrium thermodynamics and physical kinetics*. Berlin ; Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 2014. De Gruyter textbook. ISBN 978-3-11-033769-3.
- [14] EINSTEIN, A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik* [online]. 1905, 322(8), 549–560. ISSN 00033804, 15213889. Dostupné z: [doi:10.1002/andp.19053220806](https://doi.org/10.1002/andp.19053220806)

- [15] ØGENDAL, Lars. Light Scattering Demystified. nedatováno, 129.
- [16] *Dynamic Light Scattering (aka QLS, PCS)* [online]. nedatováno. Dostupné z: <https://projects.iq.harvard.edu/files/weitzlab/files/dynamiclightscattering.pdf>
- [17] BADRUDDOZA, Abu Zayed Md a Stephanie V. MACWILLIAMS. *Diffusing wave spectroscopy (DWS) methods applied to double emulsions* [online]. B.m.: Elsevier, 2018. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2018.06.006>
- [18] SCHEFFOLD, Frank. Particle Sizing with Diffusing Wave Spectroscopy. *Journal of Dispersion Science and Technology* [online]. 2002, **23**(5), 591–599. ISSN 0193-2691, 1532-2351. Dostupné z: [doi:10.1081/DIS-120015365](https://doi.org/10.1081/DIS-120015365)
- [19] PINE, D.J., D.A. WEITZ, J.X. ZHU a E. HERBOLZHEIMER. Diffusing-wave spectroscopy: dynamic light scattering in the multiple scattering limit. *Exxon Research and Engineering*. nedatováno, 1990.
- [20] WEITZ, D.A. a D.J. PINE. Diffusing Wave Spectroscopy. In *Dynamic Light Scattering*. Oxford University Press. nedatováno, 1993.
- [21] PINE, D.J. *Multispeckle diffusing-wave spectroscopy: a tool to study slow relaxation and time-dependent dynamics*. B.m.: University of California, Santa Barbara
- [22] BRUNEL, Laurent, Alice BRUN a Patrick SNABRE. Microstructure movements study by dynamic speckle analysis. In: Pierre SLANGEN a Christine CERRUTI, ed. *Speckle06: Speckles, From Grains to Flowers* [online]. 2006, s. 634127 [vid. 2023-05-19]. Dostupné z: [doi:10.1117/12.695493](https://doi.org/10.1117/12.695493)
- [23] *Ultrazvuková čistička Geti GUC 02B 2L nerez* [online]. B.m.: Geti.eu. Dostupné z: <https://www.geti.eu/cs/products/dilna/ultrazvukove-cisticky/ultrazvukova-cisticka-geti-guc-02b-2l-nerez>
- [24] *NanoLab 3D* [online]. Dostupné z: <https://lsinstruments.ch/en/products/nanolab-3d>
- [25] *DWS RheoLab* [online]. Dostupné z: <https://lsinstruments.ch/en/products/dws-rheolab>

Příloha A – kód pro vyhodnocení měření na naší aparatuře DWS

Funkce DWSCreateFit pro vytvoření lineární aproximace s možností vykreslení:

```
function [fitresult, gof] = DWSCreateFit(sqrtt, lng2, varargin)
% DWSCreateFit - Create a fit.
% Syntax:
%   [fitresult, gof] = DWSCreateFit(sqrtt, lng2)
%   [fitresult, gof] = DWSCreateFit(sqrtt, lng2, figureName)
% Inputs:
%   sqrtt - X Input data
%   lng2 - Y Output data
% Optional Input:
%   figureName - Name for the figure (optional)
% Outputs:
%   fitresult - a fit object representing the fit.
%   gof - structure with goodness-of fit info.
% Example:
%   [fitresult, gof] = DWSCreateFit(sqrtt, lng2);
%   [fitresult, gof] = DWSCreateFit(sqrtt, lng2, 'My Figure Name');
%% Fit: 'untitled fit 1'.
[xData, yData] = prepareCurveData( sqrtt, lng2 );
% Set up fittype and options.
ft = fittype( '-b*x+a', 'independent', 'x', 'dependent', 'y' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Display = 'Off';
opts.StartPoint = [0.142305458286586,0.0000001]';
% Fit model to data.
[fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts );
% Parse input arguments
p = inputParser;
addOptional(p, 'figureName', '', @(x) isempty(x) || ischar(x));
parse(p, varargin{:});
figureName = p.Results.figureName;
% Plot fit with data.
if ~isempty(figureName)
    h = plot( fitresult, xData, yData );
    legend( h, 'ln(g_2(sqrt(\tau)))', figureName, 'Location', 'NorthE-
ast', 'FontSize', 10);
    % Label axes
    xlabel( 'sqrt(\tau)', 'FontSize', 10);
    ylabel( 'ln(g_2(\tau))', 'FontSize', 10);
    grid on
end

end
```

Funkce DWScalcDh pro výpočet hydrodynamického průměru částic:

```
function dh = DWScalcDh(gama,b)
% function for calculation of hydrodynamic diameter for method DWS
% input: gama - value of gamma-factor;
%        b - slope, value from fit
% output: dh - hydrodynamic diameter
lamda = 532.5e-9; % wavelength of laser LASOS green
```

```

% lamda = 633e-9; % wavelength of laser COBOLT red
T = 295; % temperature in laboratory
k = 1.380649e-23; % boltzman's constant
es = 0.001; % viscosity
nsolvent = 1.333; % refractive index of solvent (now water)
k0 = (2*pi*nsolvent)./lamda; % wavelenght
tau0 = (6*gama^2)./b^2; % decay autocorr time
dh = (k*T*k0^2*tau0)./(3*pi*es); % hydrodynamic diameter
end

```

Pracovní plocha DWS_workplace pro určení hydrodynamického průměru částic pro jedno měření:

```

% Work- place of DWS method for one measurement
close all,
clear,
clc
% Search for file
[FileName,PathName,FilterIndex]=uigetfile('*.xlsx','Select a fi-
le','C:\Users\MP\Desktop\Diplomka_DWS_Kurel\DP_DWS_Kurel\Name-
rena_DATA\concentration_ver3_20x\zelenyLaser\P1\c3\d2\');
absfilepath=strcat(PathName,FileName); % sets up the file name
% absfilepath = 'C:\Users\MP\Desktop\Diplomka_DWS_Kurel\DP_DWS_Ku-
rel\Namerena_DATA\concentration_ver3_20x\zelenyLaser\P1\c3\d2\vh_0_1';
DATA = xlsread(absfilepath); % data vector
fs = 400e03; % sampling rate
I = DATA(1:end,1); % measured intensity
% t = (0:5e-06:1.9999975)'; % one sec
t = (0:1/fs:(1/fs)*(length(I)-1))';
l = length(I);
% same length
I = I(1:l);
meanI = mean(I);
t=t(1:l);
figure();
plot(t,I);
xlabel('t [s]','FontSize', 16);
ylabel('I resp U[V]','FontSize', 16);
title('Naměřené fluktuace rozptýleného světla','FontSize', 20);
% autocorrelation
% g2 = ifft(fft(I).*conj(fft(I)));
[acf, lags] = autocorr(I,'NumLags',length(I)-1);
g2 = acf;
% normalization
g2 = (g2-min(g2))/(max(g2)-min(g2));
% plot
figure();
ax1 = subplot(3,1,1);
semilogx(t,g2,'.');grid on;
title('g_2(\tau)','FontSize', 15);
xlabel('ln(\tau)','FontSize', 10);
ylabel('g_2(\tau)','FontSize', 10);
% cutting noise
starttr = 50;
endtr = 250;
g2(1:starttr)=0;
g2(endtr:end)=0;
g2(g2==0) = [];
t = t(starttr+1:endtr-1);

```

```

ax2 = subplot(3,1,2);
semilogx(t,g2, '.');grid on;
title('g_2(\tau) - odřiznutí šumu', 'FontSize', 15);
xlabel('ln(\tau)', 'FontSize', 10)
ylabel('g_2(\tau)', 'FontSize', 10)
% linkaxes([ax1,ax2], 'x'); %same x-axis
% linkaxes([ax1,ax2], 'y'); %same y-axis
% Fitting:
% to fit
lng2 = log(g2);
sqrtt = sqrt(t);
ax3 = subplot(3,1,3);
plot(sqrtt, lng2);
title('ln(g_2(sqrt(\tau)))$', 'FontSize', 15);
xlabel('sqrt{\tau}', 'FontSize', 10)
ylabel('ln(g_2(\tau))', 'FontSize', 10)
y = lng2;
x = sqrtt;
% fitting ln(g2) vs sqrt(tau) as linear fit with slope b
figureName = 'fit';
[fitresult, gof] = DWScrateFit(sqrtt, lng2, figureName);
b = fitresult.b;
rsquare = gof.rsquare;
gama = 2.1; %GAMA!!!!
nm = 1e09; % conversion to nanometers
%calculation of hydrodynamic diameter
dh = DWScalcDh(gama,b);
write = sprintf('\n mean(I) = %f \n rsquare = %f \n gama = %f \n d_h
= %d m \n d_h = %3.1f nm', meanI, rsquare, gama, dh, dh*nm);
disp(write)

```

Funkce DWScalcGama pro výpočet γ – Faktoru:

```

function gama = DWScalcGAMA(dh,b)
% calculation for gamma factor for DWS method
% input: dh - hydrodynamic diameter
%       b - slope, value from fit
% output: gama - value of gamma factor
lamda = 532.5e-9; % wavelength of laser LASOS green
% lamda = 633e-9; % wavelength of laser COBOLT red
T = 295; % temperature in laboratory
k = 1.380649e-23; % boltzman's constant
es = 0.001; %dynamic viscosity of 10mM NaCl
nsolvent = 1.3333; % refractive index of solvent (now water)
k0 = (2.*pi.*nsolvent)./lamda; % wavelength
gama = sqrt((dh.*3.*pi.*es.*b.^2)./(k.*T.*k0.^2.*6)); % gamma
end

```

Skript GammaFactor_testing pro načtení a vypočtení γ – Faktoru pro celé měření:

```

% GammaFactor_testing loader for DWS method
close all,
clear,
clc
%Folder
folder_path = "C:\Users\MP\Desktop\Diplomka_DWS_Kurel\DP_DWS_Kurel\Na-
merena_DATA\concentration_ver3_20x\cervenyLaser\";
dh = [200,503,2000]*1e-9; % sample's sizes

```

```

N = 20; %number of measurement
% initialize
gamas = zeros(2,3,length(dh),N);
rsquares = zeros(2,3,length(dh),N);
%loading and calculating
for p = 1:2 % type of detection (1-VH,2-VV)
    for c = 1:3 % concentration (1-0,1%;2-0,5%;3-1%)
        for d = 1:length(dh) % sample's sizes
            file_extension = '.xlsx';
            files_path = fullfile(fol-
der_path,['P',num2str(p)],['\c',num2str(c)],['\d',num2str(d)],'\');
            files_path = string(files_path);
            files = dir(fullfile(files_path, ['*',file_extension]));
            for i = 1:length(files) %loadinf N-measurement
                file_name = files(i).name;
                file_path = fullfile(files_path, file_name);
                data = xlsread(file_path); % loading
                I = data(1:end,1); % measurement intenzity
                t = (0:5e-06:1.9999975)'; % measurement time
                % same length
                I = I(1:length(I));
                t=t(1:length(I));
                %autocorrelation
                % g2 = ifft(fft(I).*conj(fft(I)));
                [acf, lags] = autocorr(I, 'NumLags',length(I)-1);
                g2 = acf;
                %normalization
                g2 = (g2-min(g2))/(max(g2)-min(g2));
                %CUTIING noise
                starttr = 50;
                endtr = 250;
                g2(1:starttr)=0;
                g2(endtr:end)=0;
                g2(g2==0) = [];
                t = t(starttr+1:endtr-1);
                %Fitting:
                lng2 = log(g2);
                sqrtt = sqrt(t);
                [fitresult, gof] = DWScreeFit(sqrtt, lng2);
                rsquare = gof.rsquare;
                rsquares(p,c,d,i) = rsquare;
                b = fitresult.b;
                gamas(p, c, d, i) = DWScalcGAMA(dh(d),b);
            end
        end
    end
end
end

```

Načtení vypočtených hodnot z měření γ – Faktoru a vykreslení výsledků:

```

% Loading calculated gammas from whole measurement and display results
close all,
clear,
clc
% saved data from GammaFactor_testing
gamas = load('data\gamas_zelenyLaser_20x_20230509.mat');
gamas = cat(4,gamas.gamas);
rsquares = load('data\rsquares_zelenyLaser_20x_20230509.mat');
rsquares = cat(4,rsquares.rsquares);
pols = ['VH', 'VV'];

```

```

concs = [0.1, 0.5, 1];
dhs = [200, 503, 2000];
pol = '';
conc = '';
dh = '';
write = '';
meangama = zeros(size(gamas(1:3)));
smod = zeros(size(gamas(1:3)));
pocet = 0;
N = 20;
% parsing and loading
for p = 1:2
    if p==1
        pol = 'VH';
    end
    if p==2
        pol = 'VV';
    end
    for c = 1:3
        if c==1
            conc = 0.1;
        end
        if c==2
            conc = 0.5;
        end
        if c==3
            conc = 1;
        end
        for d = 1:3
            if d==1
                dh = 200;
            end
            if d==2
                dh=503;
            end
            if d==3
                dh = 2000;
            end
            for i = 1:N
                smod(p,c,d) = std(gamas(p,c,d,:));
                if abs(gamas(p,c,d,i) -
mean(gamas(p,c,d,:)) < 3*smod(p,c,d) && rsquares(p,c,d,i) > 0.97
                    pocet = pocet+1;
                    meangama(p,c,d) = mean(gamas(p,c,d,:));
                end
                % write = sprintf('pol: %s c = %f dh =
%f nm gama = %f', pol, conc, dh, gamas(p,c,d,i));
                % display(write)
            end
            % statistical error
            smod(p,c,d) = (smod(p,c,d)/sqrt(N))*2.08;
        end
    end
end
end
%Plot mean gammas with errorbars for each concentration
figure();
x = dhs;
y1 = squeeze(meangama(1,1,:)); %VH
y2 = squeeze(meangama(2,1,:)); %VV
err1 = squeeze(smod(1,1,:));
err2 = squeeze(smod(2,1,:));

```

```

errorbar(x,y1,err1,'ks','MarkerFaceColor','r','MarkerSize',8,'LineStyle',':','Color','r','LineWidth',1.3);
hold on;
errorbar(x,y2,err2,'kd','MarkerFaceColor','b','MarkerSize',8,'LineStyle',':','Color','b','LineWidth',1.3);
legend('VH detekce','VV detekce','FontSize',16);
grid on;
xlabel('d_h [nm]','FontSize',16);
ylabel('\gamma [-]','FontSize',16);
set(gca,'FontSize',12);
set(gca,'XTick',x);
title('Parametr \gamma pro c = 0,1%','FontSize',24);
figure();
x = dhs;
y1 = squeeze(meangama(1,2,:)); %VH
y2 = squeeze(meangama(2,2,:)); %VV
err1 = squeeze(smod(1,2,:));
err2 = squeeze(smod(2,2,:));
errorbar(x,y1,err1,'ks','MarkerFaceColor','r','MarkerSize',8,'LineStyle',':','Color','r','LineWidth',1.3);
hold on;
errorbar(x,y2,err2,'kd','MarkerFaceColor','b','MarkerSize',8,'LineStyle',':','Color','b','LineWidth',1.3);
legend('VH detekce','VV detekce','FontSize',16);
grid on;
xlabel('d_h [nm]','FontSize',16);
ylabel('\gamma [-]','FontSize',16);
set(gca,'FontSize',12);
set(gca,'XTick',x);
title('Parametr \gamma pro c = 0,5%','FontSize',24);
figure();
x = dhs;
y1 = squeeze(meangama(1,3,:)); %VH
y2 = squeeze(meangama(2,3,:)); %VV
err1 = squeeze(smod(1,3,:));
err2 = squeeze(smod(2,3,:));
errorbar(x,y1,err1,'ks','MarkerFaceColor','r','MarkerSize',8,'LineStyle',':','Color','r','LineWidth',1.3);
hold on;
errorbar(x,y2,err2,'kd','MarkerFaceColor','b','MarkerSize',8,'LineStyle',':','Color','b','LineWidth',1.3);
legend('VH detekce','VV detekce','FontSize',16);
grid on;
xlabel('d_h [nm]','FontSize',16);
ylabel('\gamma [-]','FontSize',16);
set(gca,'FontSize',12);
set(gca,'XTick',x);
title('Parametr \gamma pro c = 1%','FontSize',24);

```