



Charakterizace nanočástic pomocí rozptylu světla

Bakalářská práce

Studijní program:

B3901 Aplikované vědy v inženýrství

Studijní obor:

Aplikované vědy v inženýrství

Autor práce:

Václav Kurel

Vedoucí práce:

Ing. Štěpán Kunc, Ph.D.

Katedra fyziky





Zadání bakalářské práce

Charakterizace nanočástic pomocí rozptylu světla

Jméno a příjmení: **Václav Kurel**
Osobní číslo: M18000226
Studijní program: B3901 Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Aplikované vědy v inženýrství
Zadávací katedra: Katedra fyziky
Akademický rok: 2020/2021

Zásady pro vypracování:

1. Teorie rozptylu světla.
2. Popis metod charakterizujících velikosti nanočástic pomocí rozptylu světla (DLS, SLS)
3. Měření velikosti nanočástic pomocí rozptylu světla
4. Vyhodnocení naměřených dat v prostředí MATLAB
5. Kvalitativní a kvantitativní analýza velikosti nanočástic z naměřených dat

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:
Jazyk práce:

dle potřeby
30-40 stran
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] Saleh, B. E. A., Teich, M. C. : Základy fotoniky I,II,III,IV MATFYZPRESS, Praha 1994-95
- [2] Malý P., Optika , Karolinum, 2008, ISBN: 9788024613420
- [3] Malacara, D. Optical Shop Testing (3rd Edition) , John Wiley & Sons, 2007, ISBN: 978-0-471-48404-2
- [4] Časopisecká literatura dle zadání vedoucího BP

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

Datum zadání práce: 9. října 2020
Předpokládaný termín odevzdání: 17. května 2021

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

L.S.

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

V Liberci dne 9. října 2020

Prohlášení

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

Jsem si vědom toho, že na mou bakalářskou 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 bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li bakalářskou 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 bakalářská 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.

9. května 2021

Václav Kurel

Poděkování

Chtěl bych poděkovat především Ing. Štěpánu Kuncovi, Ph.D. za cenné rady a pomoc s vypracováním této práce, Ing. Mateuszovi Fialkowskému, Ph.D. za poskytnutí neznámého vzorku částic ZnO, Ing. Nikiforovi Asatianimu za přípravu vzorků pro měření na naší aparatuře DLS. Dále bych chtěl poděkovat rodině, která mě podporuje po dobu mého studia, a všem dalším, co se na této práci podíleli.

Abstrakt

Bakalářská práce se zabývá charakterizací velikosti nanočástic pomocí metod, které jsou založené na rozptylu světla. Teoretická část vysvětluje základní jevy a principy metod charakterizace nanočástic, zejména metodu DLS (Dynamic Light Scattering). Praktická část se zabývá měřením velikosti nanočástic pomocí dynamického rozptylu světla (DLS), vyhodnocení naměřených dat v programu MATLAB a následné kvantitativní a kvalitativní analýze velikosti nanočástic z naměřených dat.

Klíčová slova: rozptyl světla, DLS, Brownův pohyb, korelace, nanočástice

Abstract

Bachelor thesis deals with the characterization of nanoparticles size using methods, which are based on light scattering. The theoretical part explains the basic phenomena and principles of methods for characterization of nanoparticles, mainly method DLS (Dynamic light scattering). The practical part deals with measuring the size of nanoparticles using dynamic light scattering (DLS), evaluation of measured data in MATLAB and subsequent quantitative and qualitative analysis of nanoparticle size from measured data.

Key words: light scattering, DLS, Brownian motion, correlation, nanoparticle

Obsah

| | |
|---|----|
| Úvod | 14 |
| 1 Teoretická část | 15 |
| 1.1 Světlo | 15 |
| 1.2 Rozptyl světla..... | 18 |
| 1.3 Difuze částic..... | 22 |
| 1.3.1 Faktory ovlivňující rychlost difúze | 24 |
| 1.4 Brownův pohyb..... | 24 |
| 1.5 Nanočástice | 25 |
| 1.6 Metody charakterizace velikosti nanočástic..... | 26 |
| 1.6.1 Diskové centrifugy (DC)..... | 26 |
| 1.6.2 Analýza sledování nanočástic (NTA) | 26 |
| 1.6.3 Laditelné odporové snímání pulzu (TRPS)..... | 27 |
| 1.6.4 Mikroskopie atomárních sil (AFM) | 27 |
| 1.6.5 Elektronová mikroskopie | 27 |
| 1.6.6 Statický rozptyl světla (SLS)..... | 28 |
| 1.7 Dynamický rozptyl světla (DLS) | 29 |
| 1.7.1 Zdroj světla pro metodu DLS..... | 30 |
| 1.7.2 Popis metody DLS | 30 |
| 1.7.3 Korelace a modelování..... | 31 |
| 1.7.4 Obecný postup metody DLS | 39 |
| 1.7.5 Monomodální rozdělení | 40 |
| 2 Experimentální část..... | 43 |
| 2.1 Sestavení aparatury | 43 |
| 2.2 Měření etalonů | 44 |
| 2.2.1 Experimentální pracovní postup metody DLS | 45 |
| 2.2.2 Vyhodnocení naměřených dat v programu MATLAB..... | 47 |
| 2.2.3 Měření etalonu Sigma200nm | 47 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.3 | Měření šumů aparatury DLS | 50 |
| 2.4 | Vliv typu polarizace dopadajícího světla z laseru na měření | 52 |
| 2.5 | Měření koncentrační řady pro etalon Sigma200nm | 54 |
| 2.5.1 | Vliv intenzity světla na měření koncentrační řady etalonu Sigma200 | 56 |
| 2.5.2 | Měření koncentrační řady s odlišným nastavením parametrů | 58 |
| 2.5.3 | Měření koncentrační řady s odlišným nastavením frekvenčního filtru detektoru | 59 |
| 2.6 | Měření neznámého vzorku částic ZnO | 61 |
| 2.7 | Diskuze měření na naší aparatuře DLS | 63 |
| | Závěr | 66 |
| | Použitá literatura | 68 |
| | Příloha A – kód pro vyhodnocení měření na naší aparatuře DLS | 7 |

Seznam obrázků

| | |
|--|----|
| Obrázek 1.1: Druhy polarizace světla. | 17 |
| Obrázek 1.2: Rayleighův rozptyl světla. | 20 |
| Obrázek 1.3: Vypočtené úhlové závislosti rozptýlené intenzity z Mieovy teorie rozptylu světla. | 21 |
| Obrázek 1.4: Rozdíl mezi metodami SLS a DLS. | 29 |
| Obrázek 1.5: Interference konstruktivní a destruktivní. | 31 |
| Obrázek 1.6: Znázornění naměřené intenzity fluktuací rozptýleného světla v závislosti na čase a normovaná korelace pro malé a velké částice. | 32 |
| Obrázek 1.7: Normovaná korelační funkce v závislosti na $\ln(\tau)$ | 33 |
| Obrázek 1.8: Typická korelační funkce metody DLS se znázorněním konstant B a β . . | 35 |
| Obrázek 1.9: Průběh monomodální korelační funkce g_2 pro menší a větší částice. | 38 |
| Obrázek 1.10: Typický průběh bimodálního rozdělení. | 39 |
| Obrázek 2.1: Obecné schéma metody DLS. | 43 |
| Obrázek 2.2: Schéma naší aparatury DLS. | 44 |
| Obrázek 2.3: Ukázka zpracování naměřených fluktuací pro etalon Sigma200nm, $c = 0,01$ % na naší aparatuře DLS. | 48 |
| Obrázek 2.4: Zachycení možných šumů pro DAQ, DAQ a zakrytý detektor, DAQ a nezakrytý detektor se světlem. | 51 |
| Obrázek 2.5: Ukázka jednoho měření vzorku vody. | 52 |
| Obrázek 2.6: Znázornění jednoduchého a několikanásobného rozptylu světla ve vzorku. | 54 |
| Obrázek 2.7: Fotografie koncentrační řady etalonu Sigma200nm. | 55 |

Seznam grafů

| | |
|---|----|
| Graf 1.1: Naměřené fluktuace optické intenzity etalonu (částice o velikosti 200 nm) z našeho měření a znázornění časového posunutí τ | 36 |
| Graf 1.2: Normovaná korelační funkce $g_2(\tau)$ etalonu (200 nm, hmotnostní koncentrace 0,01 % částic ve vodě), typický průběh našeho měření. | 36 |
| Graf 1.3: Normovaná korelační funkce $g_2\tau$ v semilogaritmickém měřítku vzhledem k časové ose x pro etalon Sigma200nm z měření na naší aparatuře DLS. | 42 |
| Graf 1.4: Data korelace a CUMULANT namodelování pro etalon Sigma200nm. | 42 |
| Graf 2.1: Ukázka korelačních dat z měření na přístroji Zetasizer Nano ZS pro etalon Sigma200nm, $c = 0,01$ % | 49 |
| Graf 2.2: Ukázka rozložení velikosti hydrodynamického průměru částic v závislosti na intenzitě z měření na Zetasizeru Nano ZS pro etalon Sigma200nm, $c = 0,01$ % | 50 |
| Graf 2.3: Vliv polarizace na hydrodynamický průměr částice $d(H)$ a na detekované napětí fluktuací U pro etalon Sigma200nm, hmotnostní koncentrace $c = 0,001$ %, intenzita laseru $I_l = 48$ mW. | 53 |
| Graf 2.4: Závislost průměrného detekovaného napětí fluktuací rozptýleného světla na koncentrační řadě etalonu Sigma200nm při konstantní intenzitě světla z laseru 10 mW. | 56 |
| Graf 2.5: Vliv intenzity světla z laseru a průměrného detekovaného napětí na koncentrační řadu etalonu Sigma200nm. | 57 |
| Graf 2.6: Vliv intenzity světla z laseru na koncentraci částic ve vzorku a výpočet $d(H)$ | 58 |
| Graf 2.7: Měření koncentrační řady s nastavením konstantní intenzity laseru a se stálým průměrným detekovaným napětím fluktuací. | 59 |
| Graf 2.8: Měření koncentrační řady při nastavení frekvenčního filtru na detektoru postupně dolní propust (DP) 10,30,100Hz. | 60 |
| Graf 2.9: Měření koncentrační řady bez zobrazení nízkých koncentrací při nastavení frekvenčního filtru na detektoru postupně dolní propust (DP) 10,30,100Hz. | 61 |
| Graf 2.10: Graf vlivu intenzity laseru při měření neznámého vzorku částic ZnO a porovnání s naměřenou hodnotou z přístroje Zetasizer. | 62 |

Seznam zkratek

| | |
|-------------|---|
| \vec{B} | magnetická indukce [T] |
| \vec{E} | elektrická intenzita [Vm^{-1}] |
| E_f | energie fotonu [J] |
| I_l | výkon laseru [W] |
| J_{p_x} | tok hybnosti x -složky [kgm^{-1}] |
| N_A | Avogadrova konstanta [mol^{-1}] |
| T_p | celkový čas autokorelace [s] |
| V_v | rozsah napětí snímané detektorem [V] |
| c_0 | rychlost světla ve vakuu [ms^{-1}] |
| $g_1(\tau)$ | korelační funkce elektrického pole |
| $g_2(\tau)$ | korelační funkce optické intenzity |
| n_v | index lomu kapaliny, ve které jsou částice [-] |
| \vec{r} | vektor polohy [m] |
| Δ | Laplaceův operátor |
| Δx | změna polohy [m] |
| DC | Disková centrifuga |
| DLS | Dynamický rozptyl světla (angl. Dynamic Light Scattering) |
| h | Planckova konstanta [Js] ($h = 6,63 * 10^{-34} Js$) [4] |
| Obr. | Obrázek |
| SLS | Statický rozptyl světla (angl. Static Light Scattering) |
| D | Difúzní translační koeficient [$m^2 s^{-1}$] |
| DP | dolní propust na detektoru |
| F | síla [N] |

| | |
|-----------------------|--|
| <i>HP</i> | horní propust na detektoru |
| <i>I</i> | optická intenzita [Wcm^{-2}] |
| <i>J</i> | tok [$m^{-2}s^{-1}$] |
| <i>N</i> | hustota částic [m^{-3}] |
| <i>PDI</i> | polydisperzní koeficient |
| <i>PM</i> | počet měření [-] |
| <i>Pol</i> | typ polarizace – vertikální pokud není uvedeno jinak |
| <i>R</i> | ohnisková vzdálenost čočky [<i>m</i>] |
| <i>R</i> | univerzální plynová konstanta [$Jmol^{-1}K^{-1}$] |
| <i>S</i> | plocha [m^2] |
| <i>T</i> | absolutní teplota [<i>K</i>] |
| <i>U</i> | průměrné detekované napětí fluktuací [<i>V</i>] |
| <i>ZnO</i> | chemický vzorec pro Oxid zinečnatý |
| <i>c</i> | hmotnostní koncentrace částic v kapalině [w/w %] |
| <i>c_{pr}</i> | rychlost světla v daném prostředí [ms^{-1}] |
| <i>d(H)</i> | hydrodynamický průměr [<i>ms</i>] |
| <i>e</i> | elementární náboj [<i>C</i>] |
| <i>f</i> | koeficient vnitřního tření tekutiny |
| <i>g(τ)</i> | korelační funkce |
| <i>k</i> | Boltzmanova konstanta [JK^{-1}] ($k = 1,3807 * 10^{-23}JK^{-1}$) [2] |
| <i>n</i> | index lomu prostředí [-] |
| <i>t</i> | čas [<i>s</i>] |
| <i>u</i> | vlnová funkce |
| <i>v</i> | rychlost [ms^{-1}] |
| <i>z</i> | vzdálenost od osy [<i>m</i>] |

| | |
|-----------|---|
| δ | konstanta poklesu |
| η | dynamická viskozita [$kgm^{-1}s^{-1}$] |
| θ | úhel, pod kterým detekujeme fluktuace rozptylu světla na vzorku [rad] |
| κ | koeficient tepelné konduktivity [$JK^{-1}m^{-1}s^{-1}$] |
| λ | vlnová délka [m] |
| μ | molární vodivost [m^2mols^{-1}] |
| τ | krátké časový posunutí [s] |
| ν | frekvence [Hz] |
| φ | fáze vlny [rad] |

Úvod

Pro vývoj v oboru nanotechnologie je velice důležité charakterizovat částice, které jsou v disperzi. Charakterizace částic, která je v této práci řešena, znamená stanovení a rozdělení velikosti částic ve vzorku. Je celá řada metod pro popis velikosti nanočástic, avšak metoda DLS (Dynamic Light Scattering), která je založena na dynamickém rozptylu světla, nám poskytuje ideální možnost zjišťovat velikost nanočástic ve velkém pracovním rozsahu (typicky od jednoho nanometru až po několik mikrometrů v závislosti na vybavení a podmínkách laboratoře). Výhodou této metody je rychlý, jednoduchý a neinvazivní průběh měření. Získané informace o změně velikosti částice v čase nám slouží pro další posouzení vhodnosti použitého disperzního prostředí, či určit správný poměr koncentrace disperze. Jedna z mnoha aplikací je pak v oblasti medicíny. V současné době, kdy se stále objevují nové typy onemocnění, je potřeba neustále vymýšlet nová léčiva. Léčiva s nanočásticemi se dají využít například v podobě kapslí či krytů ran.

První část práce popisuje základní poznatky týkající se teorie rozptylu světla, nanočástice a metody pro charakterizaci velikosti nanočástic. Dále jsou vysvětleny základní principy metody DLS (Brownův pohyb, difuze, Rayleighův rozptyl) a její vyhodnocení (korelace, modelování).

Druhá experimentální část práce představuje sestavení aparatury pro měření velikosti nanočástic pomocí metody DLS a vyhodnocení naměřených dat v programu MATLAB pomocí korelace a modelování. Dále je proměřen etalon Sigma200nm (vzorek částic o známé velikosti), vliv polarizace a intenzity laserového světla, koncentrace disperze vzorku při měření metodou DLS a neznámý vzorek částic Oxidu zinečnatého (ZnO). Pro ověření výsledků měření na naší aparatuře DLS je k dispozici porovnání s komerčním přístrojem Zetasizer Nano od firmy Malvern.

Cílem této práce je sestavit otevřený systém pro měření velikosti nanočástic pomocí metody DLS. Zároveň se snažíme ukázat vliv polarizace a intenzity dopadajícího světla na vzorek s částicemi a vliv koncentrace disperze vzorku na výslednou velikost částice zjištěnou pomocí metody DLS. Dále vyhodnocujeme měření etalonu Sigma200nm a neznámého vzorku částic ZnO a porovnááme výsledky z naší aparatury DLS s komerčním přístrojem Zetasizer Nano.

Motivací k sestavení otevřené vlastní aparatury DLS je možnost změny parametrů (metody DLS nebo zkoumaného vzorku částic) dle potřeb daného měření. Otevřená aparatura DLS umožňuje přiložit na vzorek částic vnější elektrické pole, měnit teplotu vzorku v průběhu měření či přidat kombinaci dalších přístrojů pro lepší měření velikosti částic.

1 Teoretická část

Teoretická část této bakalářské práce si klade za cíl seznámit čtenáře se základními jevy, které jsou důležité pro pochopení metody DLS (Dynamický rozptyl světla). Je zde nastíněna problematika rozptylu světla, metody charakterizace nanočástic. Zejména jsou zde vysvětleny principy metody DLS a její vyhodnocení.

1.1 Světlo

Metoda DLS je optická metoda pro určení velikosti částic ve vzorku, proto je potřeba nejprve vysvětlit základní poznatky a jevy o světle.

Světlo zkoumá věda, která se nazývá Optika. Optika se zabývá elektromagnetickými vlnami, které jsou viditelné lidským okem a vlnami ze spektrální oblasti ultrafialové a infračervené.

Dle učebnice [1] je šíření světla speciální případ elektromagnetických vln, které jsou popsány vlnovou rovnicí plynoucí z Maxwellových rovnic. Elektrické pole je popsáno pomocí vektorové veličiny, která se nazývá elektrická intenzita \vec{E} v jednotkách $[NC^{-1}]$ respektive $[Vm^{-1}]$. Elektrická intenzita je definována jako síla, působící na jednotkový náboj. Magnetické pole je popsáno pomocí vektorové veličiny, která se nazývá magnetická indukce \vec{B} v jednotkách $[T]$. Magnetická indukce vyjadřuje silové účinky magnetického pole na pohybující se nabitou částici.

Matematically je optická vlna popsána vlnovou funkcí $u(\vec{r}, t)$, která je reálnou funkcí polohy $\vec{r}(x, y, z)$ a času t . Vlnová rovnice je popsána dle vztahu:

$$\Delta u - \frac{1}{c_{pr}^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = 0 \quad (1)$$

, kde Δ je Laplaceův operátor (součet druhých parciálních derivací podle složek x, y, z), u vlnová funkce, c_{pr} rychlost světla v daném prostředí a t čas. Protože je vlnová rovnice lineární, platí princip superpozice, tj. jednotlivé vlnové funkce se sčítají.

Při popisu se často používá optická intenzita $I(\vec{r}, t)$, která je definována dle učebnice [2] jako optický výkon na jednotku plochy a popisuje jí vztah:

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

, kde I je optická intenzita, u je vlnová funkce a operace $\langle \dots \rangle$ je střední hodnota přes časový interval.

Rychlost postupu světelných vln ve vakuu se značí c_0 . Homogenní transparentní prostředí je popsáno dle [2] konstantou n , která se nazývá index lomu a vypočte se dle vztahu:

$$n = \frac{c_0}{c_{pr}} \quad (3)$$

, kde n je index lomu, c_0 je rychlost světla ve vakuu a c_{pr} je rychlost světla v daném prostředí.

Další veličinou důležitou pro popis světla je vlnová délka λ , která dle [1] udává vzdálenost dvou nejbližších bodů postupného vlnění, kmitající ve fázi. Vypočte se dle vztahu:

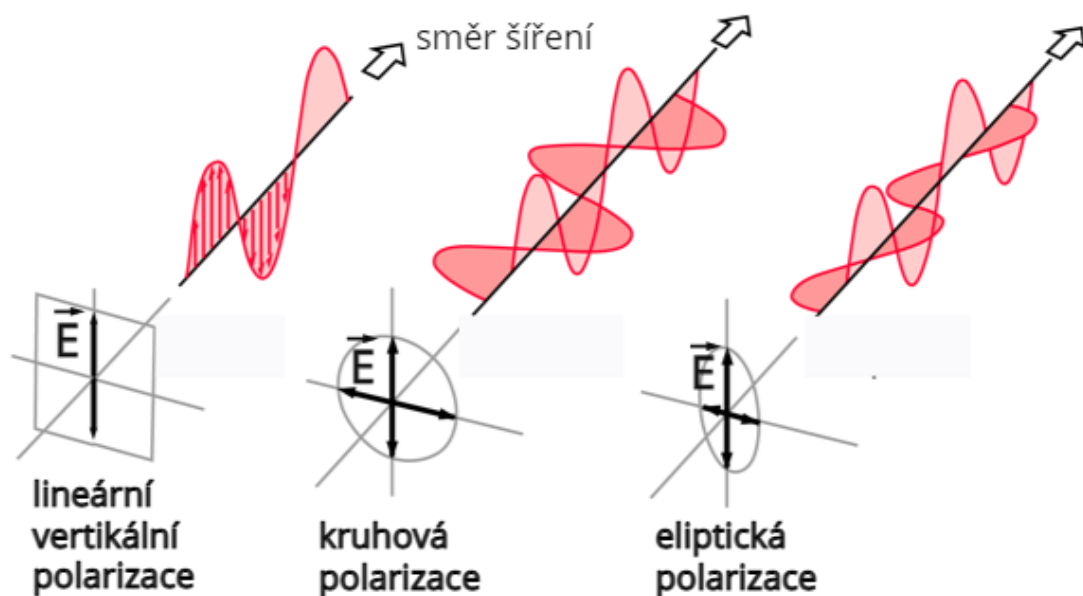
$$\lambda = \frac{c_{pr}}{\nu} \quad (4)$$

, kde λ je vlnová délka, c_{pr} je rychlost šíření světla v daném prostředí a ν je frekvence dané vlny.

Polarizace světla je vlastnost příčného elektromagnetického vlnění, popisující chaotičnost světa. Pro metodu DLS je vliv a typ polarizace světla velmi zásadní pro správné měření rozptylu světla na částicích. Vyšetření polarizace je vztaženo k rovině, která protíná světelné vlny kolmo ke směru jejich šíření. Obecně je světlo nepolarizované, má nahodilý směr elektrické i magnetické složky vlnění v rovině kolmé na směr šíření světla. Elektrická složka vlnění je popsána vektorem \vec{E} - elektrická intenzita. Magnetická složka vlnění je popsána vektorem \vec{B} - magnetická indukce. Protože elektrická intenzita a magnetická indukce jsou na sebe kolmé při šíření vlny, využijeme k popisu polarizace pouze vektor elektrické intenzity \vec{E} .

Pokud křivka, kterou vektor \vec{E} opisuje v rovině kolmé na směr šíření, je obecně elipsa, speciálně kružnice či přímka, pak se jedná o světlo polarizované. Polarizace se dá dosáhnout pomocí např. odrazu, lomu, absorpce. Tedy obě složky elektromagnetického vlnění mají stálý směr. Lineárně polarizované světlo má dva extrémy. Horizontálně polarizované znamená rovnoběžně s rovinou rozptylu, vertikálně polarizované znamená kolmo s rovinou rozptylu. Více je rozebráno v publikaci [3].

Na obrázku 1.1 (Obr.) jsou zachycené druhy polarizace. Pro metodu DLS je důležitá lineární polarizace ve vertikálním směru.



Obrázek 1.1: Druhy polarizace světla. Černé šipky značí vektor elektrické intenzity \vec{E} ve 2D zobrazení a růžově je označen průběh šíření vln ve 3D. [4]

Interference světla dle učebnice [3] popisuje vzájemné ovlivňování světelných vln. Skládáním dvou monochromatických vln sice dle principu superpozice bude výsledná vlnová funkce rovna součtu vlnových funkcí jednotlivých vln, avšak to neplatí pro intenzitu. Pro intenzitu výsledné vlny platí interferenční rovnice dle vztahu:

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

, kde I je výsledná optická intenzita, I_1 je intenzita první vlny, I_2 je intenzita druhé vlny a φ_1, φ_2 jsou fáze první respektive druhé vlny. Pro DLS je tento vztah důležitý, protože tato metoda analyzuje výslednou intenzitu rozptýleného světla.

Difrakce světla je dle učebnice [2] jev, kdy se světlo nešíří přímočaře, ale za překážkami se „ohýbá“. Termín difrakce se používá pro situace, kdy lze aproximovat daný jev interakcí světelného vlnění s dvourozměrným (2D) objektem větším, než je vlnová délka světla. Difrakci lze vyšetřovat v různých stupních aproximace rozložení intenzity elektromagnetického pole při průchodu elektromagnetických vln v okolí překážek. Dvě důležité aproximace jsou Fresnelova a Fraunhoferova difrakce.

Rozptyl světla dle profesora Komrsky [5] popisuje situaci, kdy dochází k interakci světelného vlnění s dvourozměrným či třírozměrným (3D) objektem. Termín rozptyl je tedy nejobecnější a používá se zejména pro situace, kdy jde o interakci záření s 3D objektem. Proto se pro metodu DLS používá termín rozptyl světla, protože částice je považována za 3D objekt.

K vysvětlení téměř všech jevů, které jsou nám dosud v optice známé, se používá pro popis Kvantová optika. Zde je popsáno dle učebnice [1] světlo 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_{pr} , která je nižší. Zároveň má foton vlnový charakter, který určuje možnosti jeho lokalizace v prostoru a podle nichž interferuje a difraktuje. Energie fotonu je kvantována dle vztahu:

$$E_f = h\nu \quad (6)$$

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

1.2 Rozptyl světla

Metoda DLS je založena na teorii rozptylu světla a pro pochopení základních principů je potřeba alespoň nastínit tuto problematiku. Při interakci světla s látkou je světlo částečně odraženo, poté se šíří v látce a po částečném odrazu na zadním rozhraní mezi látkou a okolím prochází dál.

Při šíření světla látkou může docházet k jeho rozptylu a dokonce k zeslabování absorpcí. Při interakci světla s látkou mohou tedy nastávat různé jevy, kterými jsou odraz, lom, absorpce. Tyto jevy charakterizuje rychlost šíření světla a dají se popsat komplexním indexem lomu. Z Maxwellových rovnic je odvozený vztah pro index lomu:

$$\hat{n} = \sqrt{\hat{\epsilon}_r \hat{\mu}_r} \quad (7)$$

, kde \hat{n} je komplexní index lomu, $\hat{\epsilon}_r$ je komplexní relativní permitivita a $\hat{\mu}_r$ je komplexní relativní permeabilita. Relativní permitivita popisuje elektrické vlastnosti látky a relativní permeabilita popisuje magnetické vlastnosti látky.

Rozptyl světla je tedy projev interakce záření s látkou, při němž světlo mění svůj směr šíření látkou, ve které se index lomu mění na vzdálenostech menších než vlnová délka daného světla. Při průchodu světla hmotným prostředím vyvolá v částicích polarizaci. Více je tato problematika rozebrána v učebnici [2].

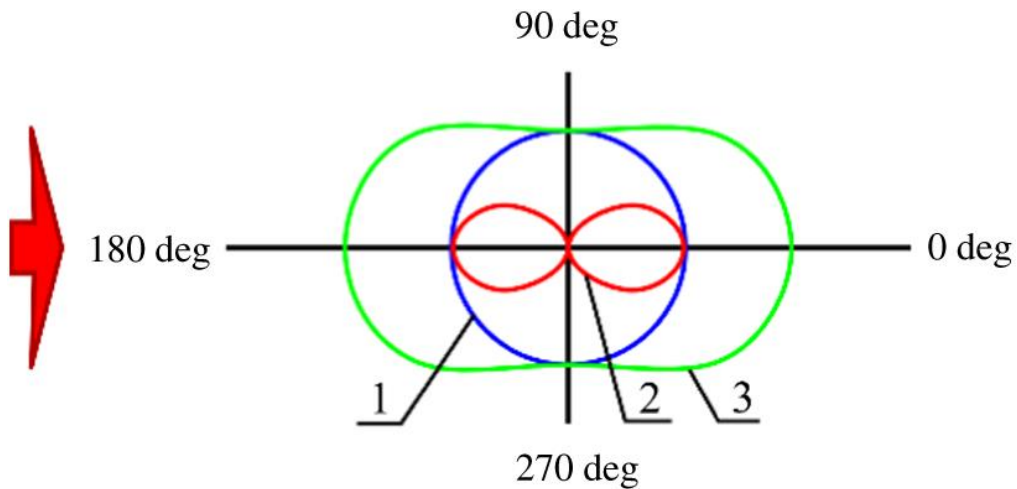
Rayleighův rozptyl nám vysvětluje rozptyl světla na sférických částicích, které jsou podstatně menší, než je vlnová délka světla. Dle Rayleighovi teorie v publikaci [6] se částice chovají jako oscilující dipóly, které rozptylují pohlcenou světelnou energii izotropně v rovině rozptylu světla.

Pokud jsou částice malé v porovnání s vlnovou délkou laseru: průměr částice $d \ll \frac{\lambda}{\pi n}$, kde λ je vlnová délka použitého světla, n je relativní index lomu prostředí, v kterém se světlo rozptyluje a d je poloměr částice na které se světlo rozptyluje, potom rozptyl osvětlené částice vertikálně polarizovaným laserem bude izotropní v rovině polarizace rozptylu.

Rayleighova aproximace nám říká, že intenzita rozptýleného světla je úměrná $I \approx d^6$ a také $I \approx \frac{1}{\lambda^4}$, kde d je průměr částice a λ je vlnová délka laseru. To znamená, že světlo krátkých vlnových délek je rozptylováno více než světlo delších vlnových délek. Také tato závislost na vlnové délce odpovídá výkonové závislosti vyzařování kmitajícího elektrického dipólu, kterým je možné malou rozptylující částici modelovat. Úhlové rozdělení rozptýleného světla je citlivé na polarizaci a izotropii dané látky.

Znázornění izotropie Rayleighova rozptylu pro nepolarizované dopadající světlo, lineárně polarizované dopadající světlo vertikálně a horizontálně je zachyceno na Obr. 1.2. Je patrné, že ideální izotropie rozptylu (kruhového tvaru) je dosaženo, pokud dopadající světlo je vertikálně lineárně

polarizované (číslo 1 na Obr. 1.2). Naopak horizontální polarizace vykazuje menší rozptylovou intenzitu světla a je nesymetrická (číslo 2 na Obr. 1.2).



Obrázek 1.2: Rayleighův rozptyl světla. 1 – vertikální polarizace; 2 – horizontální polarizace; 3 – nepolarizované světlo. [7]

Rayleighův rozptyl je limitován velikostí částic a vlnovou délkou použitého světla, proto se používá obecnější Mieova teorie rozptylu světla. Více rozebráno v publikaci [7].

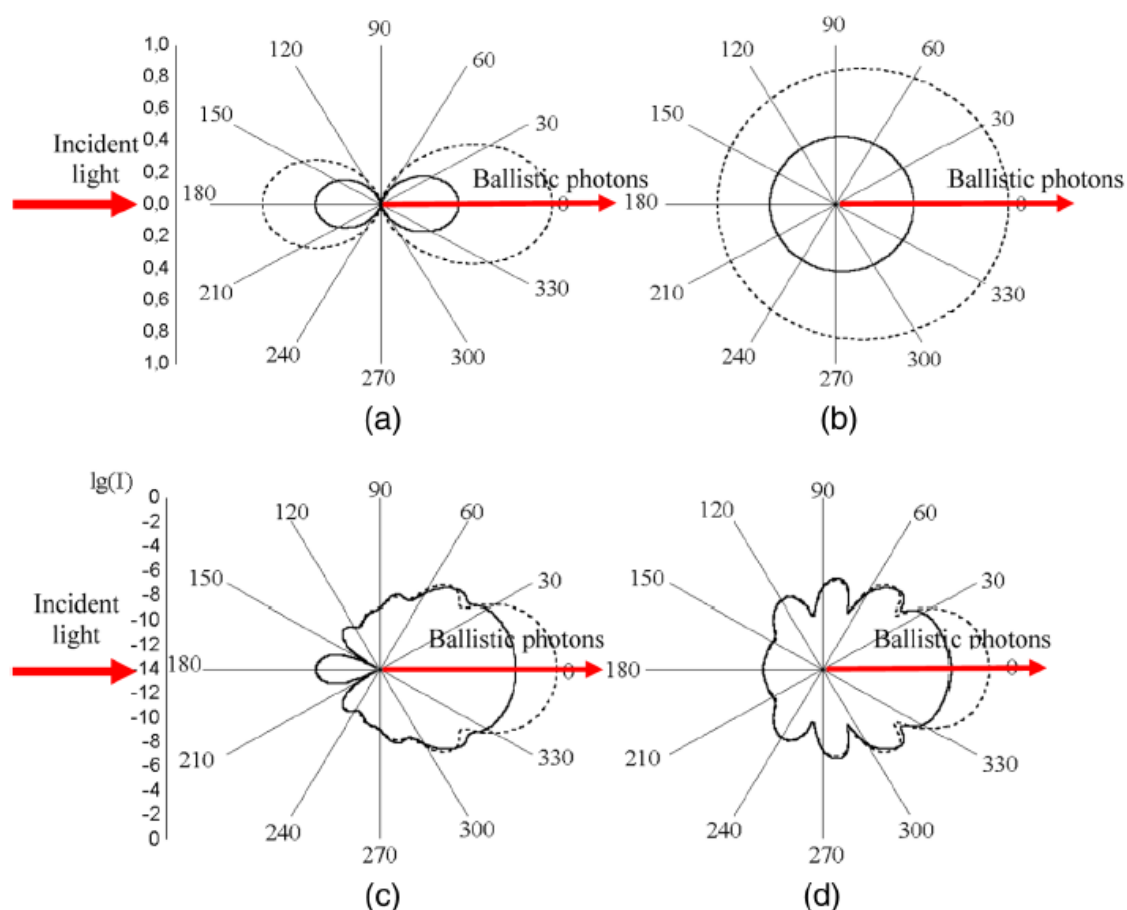
Mieův rozptyl světla je dle publikace [8] obecnější, avšak má složitější matematický popis, který většinou vyžaduje numerické řešení. Popisuje rozptyl světla na sférických částicích. Vychází z řešení Maxwellových rovnic pro homogenní sféru. Pokud je velikost částic zhruba ekvivalentní vlnové délce světla, jsou pozorovány komplexní funkce maxim a minim s ohledem na velikost úhlu rozptylu.

Obecně index lomu daného materiálu je komplexní funkcí vlnové délky $\hat{n}(\lambda)$. Imaginární část indexu lomu materiálu vyjadřuje ztráty světla v důsledku absorpce. Mieova teorie přináší fázovou funkci, ze které se dá vypočítat absorpce, rozptyl a faktor anizotropie rozptylu.

Je důležité podotknout, že tato teorie uvažuje částice pravidelných tvarů, avšak výsledky jsou stále užitečné i pro nepravidelný tvar. Částice, které mají nepravidelný tvar, se mohou chovat jinak, než popisuje Mieova teorie, proto je potřeba při popisu rozptylu světla brát v potaz možný tvar částice. Tento vliv se dá odstranit, pokud použijeme již polarizované světlo, které dopadá na částici.

Na Obr. 1.3 je ukázán rozptyl světla na sférických částicích velikosti 20 nm [Obr. 1.3 a), b)] a 500 nm [Obr. 1.3 c), d)], přičemž ideální tvar (co nejvíce souměrný) má rozptyl světla při vertikální lineární polarizaci [Obr. 1.3 b), d)] dopadajícího světla na částici. Tečkované čáry ukazují úhlové rozdělení rozptýleného světla pro nezávislé (náhodně rozdělené) částice a plné čáry jsou pro uspořádané částice, pro které hraje interference rozptylových oblastí významnou roli. Celkový rozptyl světla je potlačen kvůli interferenci mezi rozptylovými oblastmi mimo fázi od jednotlivých částic. U malých částic je takové potlačení rozptylových fází téměř izotropní a u velkých částic je většinou potlačení rozptylových fází při dopředném rozptylu.

Ve výsledku se pro všechny případy (velké i malé částice) stává rozptylující světlo více souměrné do všech úhlů (menší změna rozptylové intenzity) pro vertikální lineární polarizaci. Je důležité si uvědomit, že na Obr. 1.3 u velkých částic [Obr. 1.3 c), d)] je osa pro rozptýlenou intenzitu v logaritmickém měřítku. Více je Mieova teorie popsána v publikaci [7].



Obrázek 1.3: Vypočtené úhlové závislosti rozptýlené intenzity z Mieovy teorie rozptylu světla pro a) malá sférická částice (20 nm) horizontálně polarizovaná b) malá sférická částice (20nm) vertikálně polarizovaná c) velká sférická částice (500nm) horizontálně polarizovaná d) velká sférická částice (500nm) vertikálně polarizovaná; tečkované čáry ukazují výpočty pro nezávislé (náhodně rozdělené) částice, plné čáry pro uspořádané částice; vlnová délka použitého světla $\lambda = 633 \text{ nm}$; relativní index lomu prostředí rozptylu $n = 1,105$ (počítáno I. L. Maksimova) [7]

1.3 Difuze částic

V kinematice tekutin dle publikace profesora Atkinse [9] velikost částice charakterizuje fyzikální veličina, která se nazývá hydrodynamický průměr $d(H)$ [m]. Hydrodynamický průměr částice obecného tvaru je ekvivalentní průměr sférické částice se stejným translačním difuzním koeficientem D .

Pro odvození základního vztahu metody DLS, pomocí kterého se dá popsat souvislost translačního difuzního koeficientu s hydrodynamickým průměrem částice, je potřeba vysvětlit pohyb částic v prostoru. Difuze částic znamená proces, při kterém se samovolně rozptylují částice v prostoru. Látky mají tu vlastnost, že se snaží přecházet z prostředí s vyšší koncentrací do prostředí s nižší koncentrací. Pohyb tekutiny se měří veličinou, která se nazývá tok hmoty J v jednotkách $m^{-2}s^{-1}$. Jedná se o množství hmoty (v našem případě tekutiny), která projde plochou S za časový interval Δt . Tok hmoty difundující paralelně k ose z je dán vztahem, který se nazývá První Fickův zákon:

$$J = -D \frac{dN}{dz} \quad (8)$$

, kde J je tok hmoty [$m^{-2}s^{-1}$], D je difuzní koeficient [m^2s^{-1}], N je hustota částic [m^{-3}].

Pro tok hybnosti x -složky ve směru osy z platí vztah:

$$J_{p_x} = -\eta \frac{dv_x}{dz} \quad (9)$$

, kde J_{p_x} je tok hybnosti x -složky [kgm^{-1}], v_x rychlost kapaliny, která je kolmá na směr šíření kapaliny [ms^{-1}] a η je dynamická viskozita kapaliny [$kgm^{-1}s^{-1}$]. Viskozita nám charakterizuje vnitřní tření. Závisí zejména na přitažlivých silách mezi částicemi přímo úměrně.

Přestože pohyb iontů je do značné míry náhodný, přítomnost elektrického pole ovlivní jejich pohyb (chaotický pohyb částic se vzájemně vyruší) a tím dokážeme řešit driftovou rychlost iontů. Driftová rychlost v_d , která značí kolektivní pohyb částic, je dána vztahem:

$$v_d = \frac{DF}{RT} \quad (10)$$

, kde v_d je driftová rychlost částic [ms^{-1}], D je difuzní koeficient [m^2s^{-1}], F je síla působící na částici [N], R je univerzální plynová konstanta [$Jmol^{-1}K^{-1}$] a T je teplota v [K]. Zároveň driftová rychlost iontů je $v_d = \mu \vec{E}$ (μ je molární vodivost [m^2mols^{-1}] a \vec{E} je elektrická intenzita [Vm^{-1}]) při empirické síle $F' = N_A e z \vec{E}$ (N_A je Avogadrova konstanta [mol^{-1}], e je elementární náboj [C], z je vzdálenost ve směru osy z [m]). Pokud použijeme pro iontovou sílu vztah $F = N_A e$, pak po substituci $F' = N_A e z \vec{E} = F z \vec{E}$ dostáváme rovnost driftové rychlosti $v_d = \mu \vec{E} = \frac{DFz\vec{E}}{RT}$ a pro molární vodivost dostaneme výsledný vztah, který se nazývá Einsteinův vztah:

$$\mu = \frac{zDF}{RT} \quad (11)$$

, kde μ je molární vodivost [m^2mols^{-1}], z je vzdálenost od osy z [m], D je difuzní koeficient [m^2s^{-1}], F je síla působící na částici [N], R je univerzální plynová konstanta [$Jmol^{-1}K^{-1}$] a T je teplota v [K]. Tento vztah dává do souvislosti molární vodivost elektrolytu a difuzní koeficient iontů. Pro molární vodivost platí také vztah $\mu = \frac{ze}{f}$ (z je vzdálenost od osy z [m], e je elementární náboj [C] a f je koeficient vnitřního tření tekutiny). Einsteinův vztah lze také zapsat ve tvaru $\mu = \frac{zDe}{kT}$ (z je vzdálenost od osy z [m], D je difuzní koeficient [m^2s^{-1}], e je elementární náboj [C], k je Boltzmanova konstanta [JK^{-1}], T je teplota [K]). Porovnáním těchto dvou vztahů dostaneme Stokesovu-Einsteinovu rovnici:

$$D = \frac{kT}{f} \quad (12)$$

Pokud je třecí síla popsána Stokesovým zákonem, kde koeficient vnitřního tření $f = 3\pi\eta d(H)$ (η je dynamická viskozita [$kgm^{-1}s^{-1}$], $d(H)$ je hydrodynamický průměr [m]), pak dostáváme vztah pro translační difuzní koeficient:

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d(H)} \quad (13)$$

, kde D je translační difuzní 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]. Hydrodynamický průměr značí ekvivalentní průměr koule se stejným translačním difuzním koeficientem nepravidelné částice. Podrobněji vysvětleno v publikaci [9].

1.3.1 Faktory ovlivňující rychlost difúze

Ionty v médiu a celková iontová koncentrace mohou ovlivnit difúzní rychlost částice změnou tloušťky dvojité elektrické vrstvy, která se nazývá Debyeova délka (K^{-1} , typická vzdálenost v plazmatu, ve které je potenciál bodového náboje odstíněn v poměru $\frac{1}{e}$ dle definice z učebnice [10]). Tedy disperze s nižší vodivostí vytvoří větší dvojvrstvu iontů okolo částice, sníží rychlost difúze, což má za následek zvětšení hydrodynamického průměru. Naopak disperze s vyšší vodivostí vytvoří menší elektrickou dvojvrstvu a tím sníží hydrodynamický průměr. Při měření je potřeba potlačit elektrickou dvojvrstvu, aby byl zachován stejný hydrodynamický průměr, jako je očekávaný.

Povrchová struktura částice ovlivní rychlost difúze tak, že pokud vyčnívá absorbovaná polymerní vrstva do disperze, sníží rychlost difúze více, než když polymer leží naplocho na povrchu disperze.

Nesférické částice mají hydrodynamický průměr sférické částice, které mají ekvivalentní rychlost difúze. Podrobněji je tato problematika rozebrána v publikaci [11].

1.4 Brownův pohyb

Metoda DLS měří rychlost Brownova pohybu, jedná se tedy o základní pilíř teorie metody DLS. Brownův pohyb je dle publikace [11] náhodný pohyb částic v tekutině způsobený nárazy částic do molekul dispergovaného prostředí, které částice obklopují. Čím větší je částice, tím pomalejší je Brownův pohyb. Menší částice jsou odstřeleny do větší vzdálenosti s vyšší rychlostí. Abychom mohli změřit střední rychlost Brownova pohybu, je důležité znát viskozitu kapaliny, která je přímo úměrná její teplotě.

Rychlost Brownova pohybu je definována vlastností kapaliny, které se říká translační difuzní koeficient. Translační difuzní koeficient D je tenzor, který udává míru pohyblivosti molekul v dané látce, jednotkou je m^2s^{-1} . Velikost částice se vypočte ze Stokesovy-Einsteinovy rovnice:

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

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

Hydrodynamický průměr je průměr koule, která má stejný translační difúzní koeficient jako zkoumaná částice. Translační difúzní koeficient nezávisí pouze na velikosti jádra částice, ale také na povrchové struktuře, koncentraci a typ iontů v daném prostředí. Více je Brownův pohyb popsán v publikaci [12].

1.5 Nanočástice

Termínem nanočástice se pro naše účely (měření velikosti průměru částic metodou DLS) myslí pevné částice, které jsou velice malé (v řádech nanometrů). Metoda DLS sice nevyžaduje empirický model částice, ale je potřeba pro ověření správnosti funkce DLS aparatury použít takové částice, o kterých jsme si jisti jejich velikostí (etalony).

Při měření metodou DLS jsou zkoumané částice rozptýlené v tekutině (disperze). Soustava obsahující alespoň dva druhy hmoty, přičemž jeden druh je rozptýlen ve formě jemných částic, se nazývá disperze. Jedním z mnoha dělení disperze (pro naše účely podstatné) je z hlediska rozdělení velikosti částic na monodisperzní a polydisperzní systém. Monodisperzní systém má rozptýlené částice stejně velké, respektive má úzké rozmezí velikostí částic, při kterém odchylka od střední hodnoty velikosti částic nepřesáhne 10%. Polydisperzní systém obsahuje částice mnoha různých velikostí. Více je disperze popsána v publikaci [13].

Dle publikace [14] jsou vhodným etalonem při měření metodou DLS polymerní latexové kuličky. Tyto polymerní latexové nanočástice jsou k dispozici jako monodisperzní, téměř dokonalé koule. Koule je jediný tvar částice, který se dá jednoznačně popsat jedním parametrem – průměrem, což odstraňuje jakoukoliv nejistotu ohledně výpočtu střední velikosti částic. Další výhodou polymerního latexu je podobná hustota jako voda, proto částice menší jak 1 mikrometr zůstanou během měření v suspenzi a mohou být skladovány při pokojové teplotě až několik měsíců.

Dle standardu ISO 13321 (publikace [15]) je vhodné přidat chlorid sodný (10mmol/l NaCl) do vody, v které jsou částice, aby došlo k potlačení vlivu elektrické dvojvrstvy.

1.6 Metody charakterizace velikosti nanočástic

Metody pro charakterizaci velikosti nanočástic měří buď fyzickou velikost nanočástice (tj. rozhraní tvrdého materiálu), nebo hydrodynamickou velikost (tj. jak se pohybuje v disperzi vrstva tekutiny, která je připojena k nanočástici). Při měření velikosti částice je potřeba brát v potaz i tvar částice. Některé metody aproximují všechny tvary na sféry, kde přiřadí n esférickým částicím efektivní průměr. Kromě velikosti nanočástic je relevantní také znát distribuci (rozložení) velikosti nanočástic, která může indikovat špatnou disperzi nanočástic. Jedním z možných rozdělení metod pro charakterizaci velikosti nanočástic je podle množství zkoumaných částic:

- Metody, které zkoumají celý soubor nanočástic v disperzi (např.: DLS, Diskové centrifugy).
- Metody, které zkoumají jednotlivé nanočástice zvlášť (např.: NTA, TRPS, ATM, elektronová mikroskopie).

Podrobnější popis je v publikaci [16].

1.6.1 Diskové centrifugy (DC)

Tato metoda dle publikace [17] je založena na odstředivé sedimentaci a flotaci (separační proces oddělení dispergovaných částic z kapaliny pomocí mikrobublinek vzduchu). Měří se čas sedimentace zkoumané částice a ta se porovná s časem kalibrační částice. Oproti metodě DLS se diskové centrifugy využívají zejména pro určení distribuce velikosti částic, tedy pro určení hustoty, pokud je známa velikost částice.

1.6.2 Analýza sledování nanočástic (NTA = Nanoparticle Tracking analysis)

Metoda NTA kombinuje mikroskopii rozptylujícího laserového světla a snímání obrazu kamerou s nábojovou vazbou (CCD), která umožňuje vizualizaci a záznam nanočástic v disperzi. Tato me-

toda sleduje a identifikuje jednotlivé nanočástice, které se pohybují Brownovým pohybem, pomocí softwaru NTA. NTA je novější metoda používající identické fyzikální vlastnosti jako metoda DLS, liší se váhou distribuce částic. Podrobněji vysvětleno v publikaci [18].

1.6.3 Laditelné odporové snímání pulzu (TRPS = Tunable Resistive Pulse Sensing)

Tato metoda dle publikace [19] je založena na měření impedance (odporu) nanočástice. V elektrolytu je nanopor (malý otvor o velikosti na úrovni nanometru), který je vzorkován na určitou frekvenci. Částice disperze jsou vedeny nanoporem pomocí kombinace tlaku a napětí a každá částice způsobí odporový pulz nebo signál tzv. „blokádý“, který je detekován a měřen v aplikačním softwaru. Naměřená frekvence neznámé částice je následně porovnána s kalibrační částicí, u které známe velikost, koncentraci a povrchový náboj. Oproti metodě DLS se velikost částice vypočte ze zdánlivého objemu částice, tedy je potřeba znát empiricky získané kalibrační částice.

1.6.4 Mikroskopie atomárních sil (AFM = Atomic Force Microscopy)

Tato metoda je dle publikace [20] založena na měření povrchu vzorku (v pevném stavu), kdy umístěná sonda těsně nad jeho povrchem snímá obraz. Sonda ve tvaru hrotu se pohybuje těsně nad povrchem vzorku a vytváří signál zpětné vazby, který je využíván k vertikálnímu polohování sondy. Mikroskopie AFM mapuje rozložení atomárních sil na povrchu vzorku. Atomární síly přitažlivé či odpudivé jsou vyvolány těsným přiblížením hrotu k povrchu. Tyto síly způsobí ohyb raménka s hrotem a tento ohyb je snímán obvykle laserovou diodou a fotodetektozem. Oproti metodě DLS je nutné vzorek upravit pro použití této metody, protože tato metoda zkoumá pouze strukturu povrchu a blízkých vrstev pod povrchem vzorku.

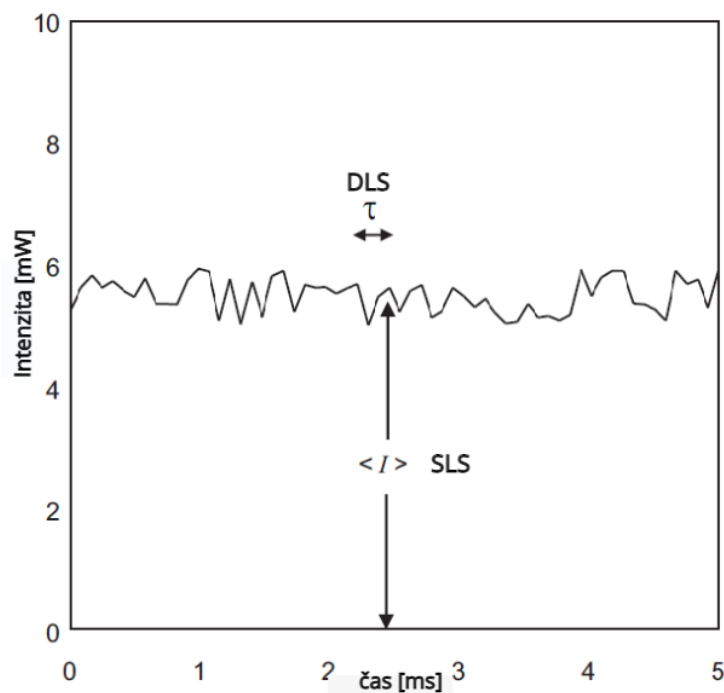
1.6.5 Elektronová mikroskopie

Jedná se o jednu z nejstarších metod charakterizace nanočástic, která dokáže zkoumat celý objem vzorku oproti AFM. Oproti klasickému mikroskopu, který pro zvětšení velmi malých předmětů používá proud fotonů (světlo) a optické čočky, elektronový mikroskop používá proud urychlených elektronů (tzv. elektronová tryska) a speciální cívky (tzv. elektromagnetické čočky), které

upravují chod elektronového proudu. Takováto aparatura musí být ve vakuu, protože na vzduchu by docházelo k pohlcování elektronů. Obraz vzorku, který je vytvořený přes elektronový mikroskop, nelze pozorovat přímo lidským okem, ale například fluorescenčním stínítkem či obrazovkou. Pro záznam tohoto obrazu se používá většinou speciální CCD kamera. Velikost vzorku se odečte pomocí srovnávacího měřítka z obrazu vzorku na stínítku. Omezení odečtu velikosti částic je omezeno na velikost zrn na stínítku. Opět oproti metodě DLS je nutné vzorek speciálně upravit, většinou pomocí tenkého řezu, který se umístí na síťku. Podrobnější popis je v publikaci [21].

1.6.6 Statický rozptyl světla (SLS)

Metoda SLS je založená na teorii rozptylu světla, přičemž intenzita rozptylu světla v různých směrech představuje molekulovou hmotnost částic. Vzorek je ozářen laserovým paprskem světla a intenzita rozptýleného světla je měřena detektorem v co největším možném počtu směrů rozptylu (obvykle 10 až 100 různých směrů), následně jsou naměřené intenzity v každém směru průměrovány v čase (1 s či více). Na základě rozdělení anizotropní intenzity a pomocí vhodné teorie rozptylu lze určit velikost částice. Na rozdíl od metody SLS, metoda DLS měří fluktuace intenzity rozptýleného světla v jednom směru, tyto fluktuace představují difuzní koeficient částice a naměřená data jsou vyhodnocena v časovém rozvoji, průměrují se ve velmi krátkých časových intervalech (obvykle 100 ns). Rozdíl mezi metodami SLS a DLS je lépe patrný na Obr. 1.4. Více o SLS je v publikaci [22].



Obrázek 1.4: Rozdíl mezi metodami SLS a DLS. Světlo rozptýlené na částicích ve vzorku má průměrnou intenzitu $\langle I \rangle$, která zachycuje molární hmotnost částic, zatímco fluktuace intenzity mají charakteristický fluktuační čas τ , který koresponduje s difuzním koeficientem D částice. [22]

1.7 Dynamický rozptyl světla (DLS)

Pro naše potřeby je vhodné zvolit metodu DLS, protože naší snahou je sledovat vývoj částic v čase od cca 100 nm až po několik mikrometrů. DLS resp. Fotonová korelační spektroskopie je metoda pro měření velikosti částic v rozsahu od jednoho nanometru až po několik mikrometrů v závislosti na vybavení a podmínkách laboratoře. DLS měří rychlost kolísání (též fluktuace) intenzity rozptýleného světla, vyplývající z Brownova pohybu. Velikost částic se získává ze vztahu (14) pro hydrodynamický průměr, kde je zapotřebí znát teplotu prostředí, Boltzmannovu konstantu, viskozitu disperze a translační difuzní koeficient, který je vypočten z naměřených dat. Podrobnější popis metody DLS je v učebnici [23].

1.7.1 Zdroj světla pro metodu DLS

Zdroj světla pro metodu DLS musí mít tyto vlastnosti:

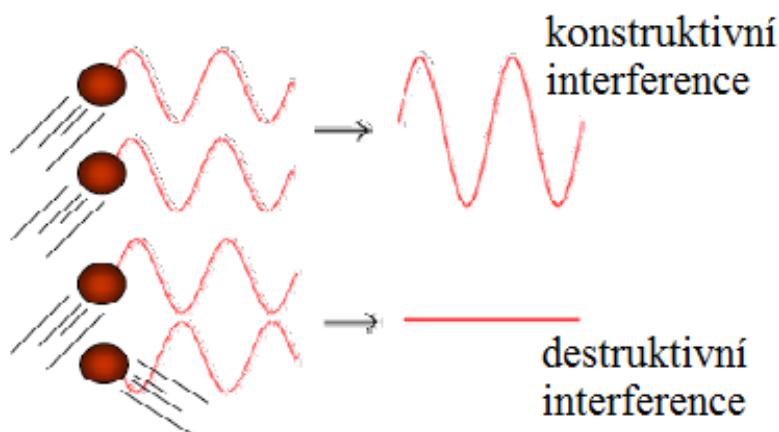
- Monochromaticnost – je potřeba co nejužší vlnová délka světla.
- Koherence – abychom mohli pozorovat interferenci světla a tím fluktuace intenzity.
- Stabilita – abychom měli co nejmenší amplitudový šum.
- Vysoká intenzita – abychom mohli pozorovat fluktuace intenzity i pro nízké koncentrace částic ve vzorku a malé rozměry částic.
- Polarizace – abychom mohli použít vertikálně lineárně polarizované světlo, které je dle teorie nejvíce izotropní v rovině rozptylu.

Ideálním zdrojem světla pro metodu DLS je laser. V laseru dochází k lavinovitě opakovanému procesu stimulované emise a tím k výraznému zesílení záření. Z laseru vychází stabilní, koherentní záření o vysoké intenzitě a značného stupně monochromaticnosti. Pro polarizaci světla stačí použít polarizátor nebo přímo laser, který je polarizovaný. Podrobný popis laseru je v učebnici [24].

1.7.2 Popis metody DLS

Při dynamickém rozptylu světla dle publikace [11] se měří rychlost, při které se částice šíří v důsledku Brownova pohybu. Jedná se o rychlost, při které kolísá intenzita rozptýleného světla při detekci s použitím vhodného optického uspořádání. Pozorovaný signál z rozptýleného světla závisí na fázi rozptýleného světla, které dopadá na detektor. Paprsky spolu interferují, což má za následek snížení či zvýšení detekované intenzity rozptýleného světla. Pokud mají paprsky opačnou fázi, pak se navzájem vyruší a na stínítku bychom viděli tmavé místo. Naopak pokud mají paprsky stejnou fázi, pak se zvýší intenzita a na stínítku bychom viděli světlé místo.

U systému částic procházejících Brownovým pohybem je pozorován skvrnitý vzor, kde je poloha každé skvrny viditelná v neustálém pohybu. Je to proto, že fáze světelných vln, které jsou rozptýleny od pohybujících se částic, se neustále vyvíjí a formuje tak nové vzory. Skvrnitý vzor se pohybuje s pohybující se částicí a vytváří tak „blikání“. Částice se tedy chovají jako „štěrby“, které jsou orientované tak, že se z nich generuje interferenční vzor, jak je patrné na Obr. 1.5.



Obrázek 1.5: Interference konstruktivní a destruktivní. [25]

Rychlost kolísání intenzit závisí na velikosti částice. Malé částice způsobují rychlejší kolísání intenzity než velké částice. Přímé měření spektra frekvencí, která jsou zahrnuta v kolísání intenzity (plynoucí z Brownova pohybu), je možné, ale neefektivní. Proto se používá korelace signálů.

1.7.3 Korelace a modelování

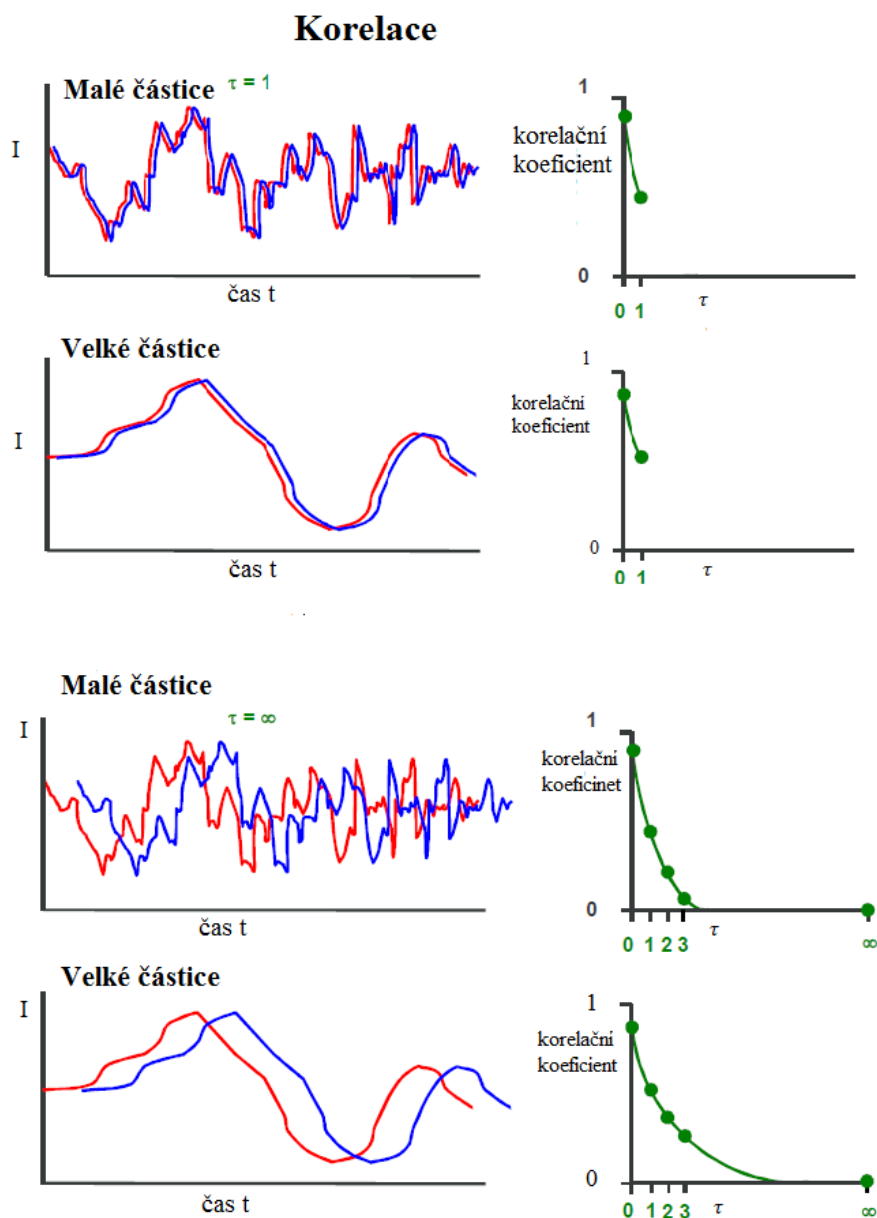
Korelace dle publikace [11] je matematická metoda pro měření stupně podobnosti mezi dvěma signály nebo jedním signálem se sebou samým (autokorelace) v různých časových intervalech. Pokud se intenzita signálu porovnává sama se sebou v delším časovém intervalu, pak pro náhodně kolísavý signál intenzity nebudou nijak spolu souviset, tj. nebude existovat žádná korelace mezi dvěma signály.

Pro jakýkoliv náhodný proces, jako je například difúze, znalost počáteční intenzity signálu neumožňuje předvídat intenzitu signálu v nekonečném čase. Avšak pokud je intenzita v čase t srovnávána s intenzitou v čase $t + \tau$, kde τ je velmi krátké časové posunutí, bude existovat velmi silný vztah mezi intenzitami signálů, tj. signály jsou silně korelované. Protože je signál metody DLS odvozený od náhodného jevu (Brownův pohyb je náhodný), pak pro signály v čase t a $t + 2\tau$ bude také existovat korelace, avšak nebude tak dobrá, jako korelace v čase $t + \tau$. Z toho vyplývá, že korelace se s časem snižuje.

Časový interval τ označuje posunutí signálu v čase. Je velice malý, v řádů nanosekund či mikrosekund. Pro lepší názornost a prezentaci výsledů se udává normovaná korelace. Dokonalá normovaná korelace (porovnání signálu v čase t sám se sebou) má hodnotu 1. Korelační funkce $g(\tau)$

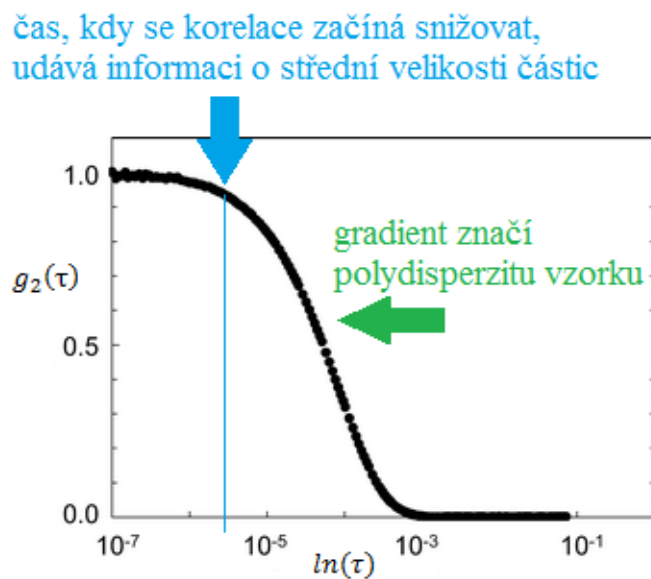
DLS metody, která se porovnává sama sebou (autokorelace), je v závislosti na časovém posunutí klesající funkce, kde po určitém čase je korelace téměř nulová.

Pokud jsou částice velké, signál se bude měnit pomalu a korelace bude přetrvávat delší dobu. Naopak pokud jsou částice malé a pohybují se rychle, pak se korelace sníží rychleji. Na Obr. 1.6 je znázornění intenzity měřených fluktuací rozptýleného světla v závislosti na čase t (vlevo) a průběhu normované korelační funkce $g(\tau)$ pro malé a velké částice v závislosti na časovém posunutí τ (vpravo).



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. [26]

Čas, kdy korelační funkce začne významně klesat, je indikátorem střední velikosti vzorku. Čím rychlejší je pokles korelační funkce, tím vyšší je monodisperzita vzorku. Naopak, čím pomalejší je pokles korelační funkce, tím více je vzorek polydisperzní. Nejčastěji se průběh korelační funkce vykresluje semilogaritmicky v závislosti na čase, tedy na ose x je vyneseno časové posunutí $\ln(\tau)$. Na Obr. 1.7 je ukázán typický průběh normované korelační funkce $g_2(\tau)$ v závislosti na časovém posunutí $\ln(\tau)$. Podrobněji popsáno v publikaci [11].



Obrázek 1.7: Normovaná korelační funkce v závislosti na $\ln(\tau)$. [26]

Dle publikace [25] pohyb částic při ozáření světlem způsobuje fluktuace rozptýleného světla na určité časové škále, kdy se částice pohybují kolem jedné vlnové délky. Platí úměra pro změnu polohy částice a vlnové délky světla, tedy:

$$\Delta x \cong \lambda \quad (15)$$

Z Brownova pohybu částic plyne vztah:

$$(\Delta x)^2 = D\tau_c \quad (16)$$

, kde Δx je změna polohy [m], τ_c je časový rozsah fluktuace a D translační difúzní koeficient [m^2s^{-1}].

Pokud do vztahu (16) dosadíme hodnotu vlnové délky světla z laseru $\lambda = 532,5nm$ a hodnotu difuzního koeficientu pro 200nm částici $D = 2,5 * 10^{-12} m^2s^{-1}$, pak

$$\tau_c \cong \frac{(532,5 * 10^{-9})^2}{2,5 * 10^{-12}} \cong 113 ms.$$

Z těchto vztahů je vidět, že výsledný časový rozsah fluktuace bude velmi malý v řádu [ms].

Změřené fluktuace a pohyb částic se dají popsat dle publikace [22] korelačními funkcemi:

$g_1(\tau)$ – korelační funkce elektrického pole (\vec{E}), která popisuje pohyb částic (co doopravdy částice dělají)

$g_2(\tau)$ – korelační funkce optické intenzity (I), která popisuje měřené fluktuace (co je naměřeno)

Pro optickou intenzitu I platí dle učebnice [1] vztah:

$$I = |\hat{E}|^2 = E * E^* \quad (17)$$

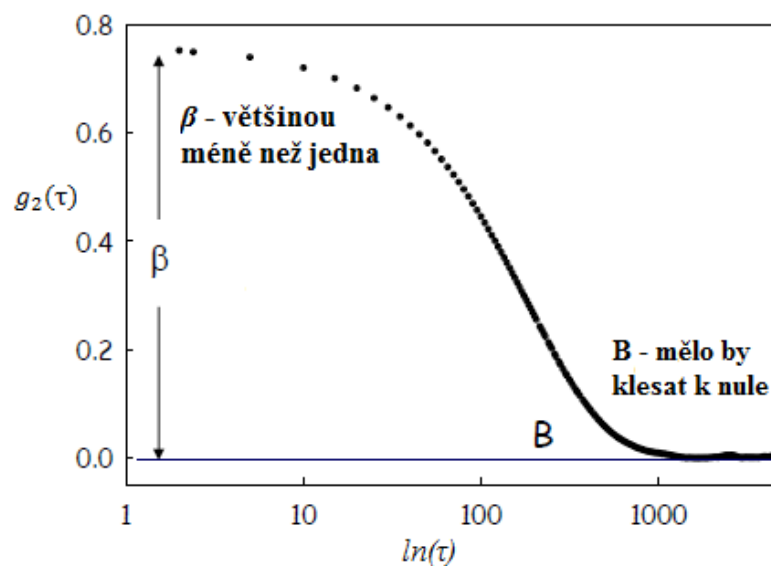
, kde I je optická intenzita, \hat{E} je komplexní vyjádření elektrické intenzity a E^* znamená komplexně sdružená elektrická intenzita.

Závislost mezi měřením intenzity fluktuace a pohybu částice popisuje Siegertův vztah:

$$g_2(\tau) = B[1 + \beta|g_1(\tau)|^2] \quad (18)$$

, kde B a β jsou konstanty. Siegertův vztah dává do souvislosti měřitelné intenzity fluktuací s reálným pohybem částic. Konstanta B představuje průsečík s korelační osou y v nekonečném čase korelace a měla by pro normovanou korelační funkci klesat k nule. Konstanta β představuje průsečík s korelační osou y na začátku a pro normovanou korelační funkci je většinou méně než jedna, protože rozhoduje až druhý člen v korelaci. Dále v textu je pod pojmem korelační funkce myšlena normovaná korelační funkce. Podrobnější popis korelačních funkcí DLS je v publikaci [22].

Na Obr. 1.8 je ukázána typická korelační funkce metody DLS se znázorněním konstant B a β . Na ose x je časové posunutí logaritmičky $\ln(\tau)$ a na ose y korelační funkce $g_2(\tau)$.



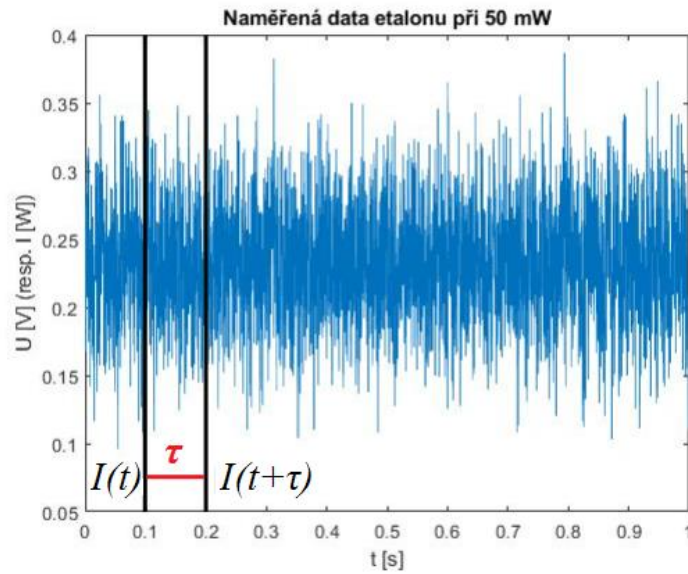
Obrázek 1.8: Typická korelační funkce metody DLS se znázorněním konstant B a β . Na ose x je čas v logaritmickém měřítku a na ose y je korelační funkce měřených fluktuací. [25]

Korelační funkce optické intenzity $g_2(\tau)$ popisuje dle publikace [22] rychlost změny intenzity rozptylu pomocí porovnání intenzity v čase t s intenzitou v čase $t + \tau$ (τ je krátké časové posunutí). Tímto můžeme kvantitativně popsat měření fluktuací rozptýleného světla. Matematicky zapísáno:

$$g_2(\tau) = \frac{1}{T_p} \int_0^{T_p} I(t)I(t + \tau) d\tau \quad (19)$$

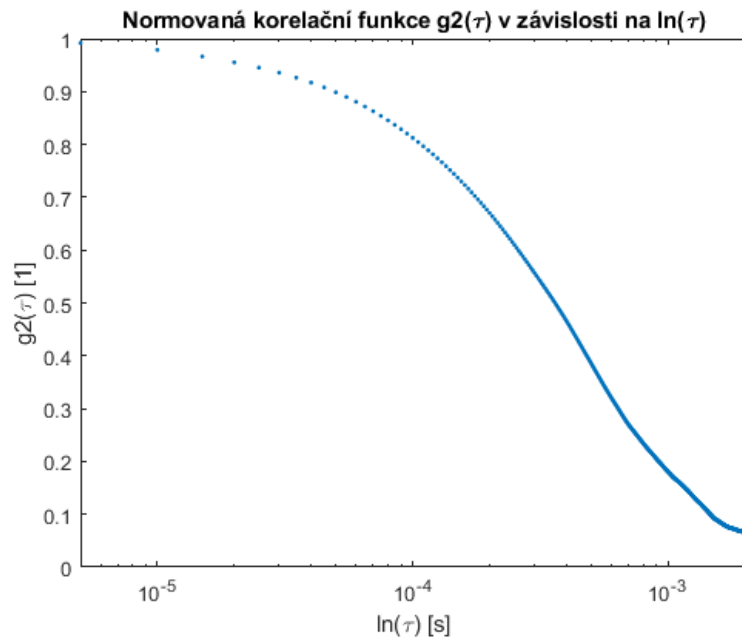
, kde $g_2(\tau)$ je korelační funkce, T_p je celkový čas autokorelace, I je optická intenzita, t je čas a τ je krátké časové posunutí. Většinou korelační funkce $g_2(\tau)$ vykazuje exponenciální časový pokles autokorelace.

Graf 1.1 zachycuje námi naměřené fluktuace rozptýleného světla pro 200nm částice o hmotnostní koncentraci 0,01 % částic ve vodě, použitá intenzita světla laseru 50 mW.



Graf 1.1: Naměřené fluktuace optické intenzity etalonu (částice o velikosti 200 nm) z našeho měření a znázornění časového posunutí τ . Intenzita světla laseru 50 mW.

Graf 1.2 ukazuje typický průběh normované korelační funkce $g_2(\tau)$ v závislosti na $\ln(\tau)$ pro naše měření. Vypočtená velikost průměru částic $d(H) = 206 \text{ nm}$.



Graf 1.2: Normovaná korelační funkce $g_2(\tau)$ etalonu (200 nm, hmotnostní koncentrace 0,01 % částic ve vodě), typický průběh našeho měření. Výsledná velikost částic $d(H) = 206 \text{ nm}$.

Korelační funkce elektrického pole $g_1(\tau)$ popisuje dle publikace [22] pohyb korelovaných částic a matematicky je vyjádřena jako:

$$g_1(\tau) = \frac{1}{T_p} \int_0^{T_p} \vec{E}(t) \vec{E}(t + \tau) dt \quad (20)$$

, kde $g_1(\tau)$ je korelační funkce, T_p je celkový čas autokorelace, \vec{E} je intenzita elektrického pole, t je čas a τ je krátké časové posunutí.

Pro systém, který je popsán Brownovým pohybem, je tato funkce popsána jako:

$$g_1(\tau) = e^{-\delta\tau} \quad (21)$$

, kde δ je konstanta poklesu exponenciální funkce.

Konstanta poklesu δ je odvozena z Brownova pohybu vzhledem k difuznímu koeficientu D takto:

$$\delta = -Dq^2 \quad (22)$$

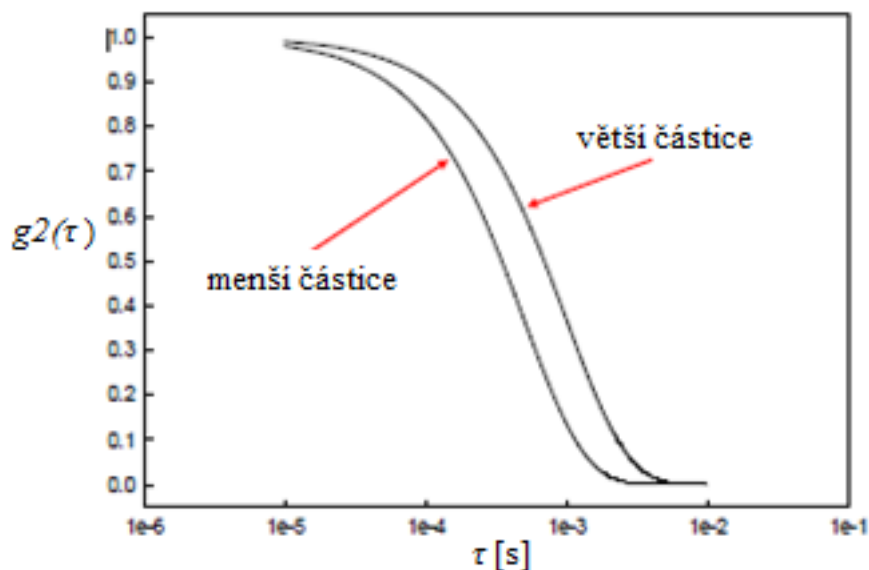
, kde D je translační difuzní koeficient a q^2 reflektuje vzdálenost, kterou částice urazí.

Pro q platí vztah:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (23)$$

, kde n je index lomu dané látky, ve které se částice pohybují (například voda), λ je vlnová délka použitého laseru, θ je úhel, pod jakým snímáme rozptyl světla z laseru na vzorku.

Pak s použitím Einstein-Stokesovy rovnice (13) dokážeme vypočítat z Brownova pohybu hydrodynamický průměr částice ze vztahu (14). Je nutné připomenout, že větší částice difundují pomaleji než menší částice, proto pro větší částice má průběh korelační funkce pomalejší spád (viz Obr. 1.9).



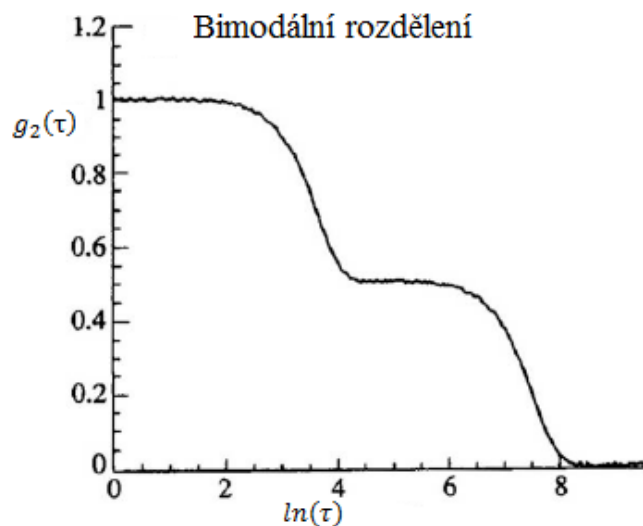
Obrázek 1.9: Průběh monomodální korelační funkce g_2 pro menší a větší částice. Je vidět větší spád funkce g_2 pro menší částice. [25]

Protože naměřená data a z nich korelační funkce zachycují intenzity fluktuací, je potřeba tuto korelační funkci proložit vhodnou spojitou funkcí, tzv. modelování funkce. Existuje více způsobů jak modelovat, abychom získali potřebné parametry pro výpočet funkce $g_1(\tau)$. Podrobně rozebráno v publikaci [27].

Možné způsoby analýzy naměřených dat:

Vyšetření monomodálních rozdělení, tj. LINEARNÍ nebo CUMULANT modelování (modelování zde znamená metodu aproximace naměřených dat, proložení vhodnou křivkou) – zde se dle publikace [27] uvažuje rozdělení, které zachycuje průměrnou velikost všech částic ve vzorku.

Vyšetření nemonomodálních rozdělení, tj. CONTIN regulace nebo exponenciální vzorkování – zde se dle [27] uvažuje rozdělení, které zachycuje velikosti částic, které mají odlišnou velikost. Tato metoda je matematicky a numericky robustnější než metoda CUMULANT a poskytuje detailní tvar rozdělení velikostí částic. Typický průběh bimodálního rozdělení je na Obr. 1.10.



Obrázek 1.10: Typický průběh bimodálního rozdělení. [25]

1.7.4 Obecný postup metody DLS

Nejprve změříme fluktuace intenzity, které jsou dány rozptylem světla na částicích. Dále provedeme autokorelaci (korelace sama se sebou) a dostaneme korelační funkci:

$$g_2(\tau) \cong \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N(\text{large})} I(t_i)I(t_i + \tau) \quad (24)$$

Tento vztah nám říká, že změřené fluktuace intenzity odpovídají váženému součtu intenzit fluktuací jednotlivých částic.

Poté je potřeba normalizovat korelační funkci $g_2(\tau)$:

$$c(\tau) = \frac{g_2(\tau) - B}{B} = \beta e^{-2\delta\tau} \quad (25)$$

Dále víme, že korelační funkce elektrického pole $g_1(\tau)$ může být popsána jako pohyb jednotlivých částic ze vztahu:

$$g_1(\tau) = \sum_i g_i(\delta) e^{-\delta_i \tau} \quad (26)$$

, kde $g(\delta)$ je vážený intenzitní koeficient poklesu, který je spojený s množstvím jednotlivých částic.

Nakonec se vypočte velikost částice ze znalosti těchto veličin:

konstanty poklesu δ – tuto veličinu neznáme a musíme ji získat z měření; 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; takto:

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (27)$$

$$D = \frac{\delta}{q^2} \quad (28)$$

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (29)$$

Tento postup je odvozen z publikace profesora Glattera [23].

1.7.5 Monomodální rozdělení

Pro praktický zisk konstanty poklesu δ dle publikace [11], je potřeba modelovat korelační funkci z naměřených fluktuací intenzity. Částice v monomodálním rozdělení mají průměr s rozdělením kolem střední hodnoty. Pro aproximaci korelační funkce $g_2(\tau)$ optické intenzity je vhodné použít metodu CUMULANT, která je matematicky popsána rovnicí:

$$\ln\left(\frac{g_2(\tau) - B}{B}\right) = \ln\beta - 2\delta\tau + K_2^2\tau^2 \quad (30)$$

, respektive

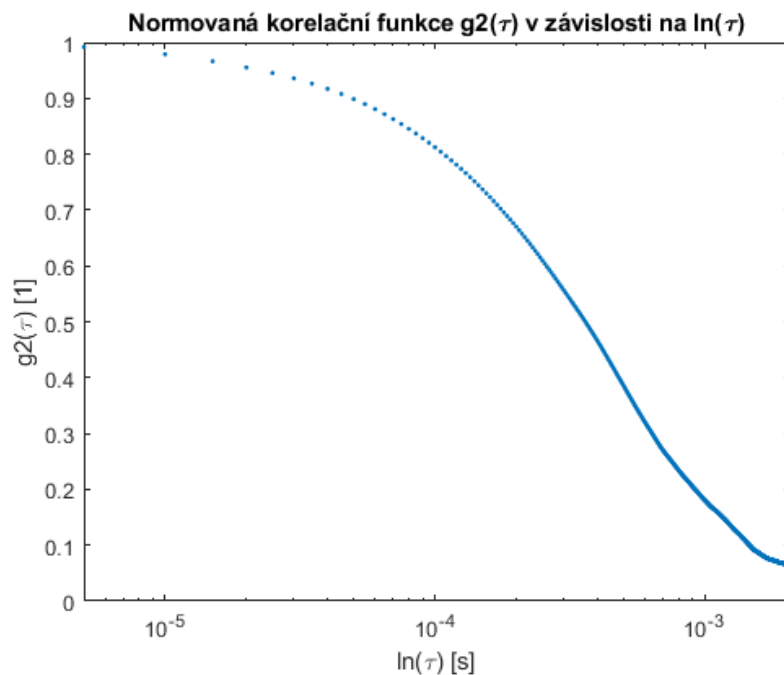
$$\frac{g_2(\tau) - B}{B} = e^{(\ln\beta - 2\delta\tau + K_2^2\tau^2)} \quad (31)$$

, kde po proložení dat korelace touto funkcí je potřeba určit konstantu poklesu δ , pomocí které se vypočte střední hodnota průměru částic, a polydisperzní koeficient PDI , který se získá z konstanty K_2 takto:

$$PDI = \frac{K_2}{\delta^2} \quad (32)$$

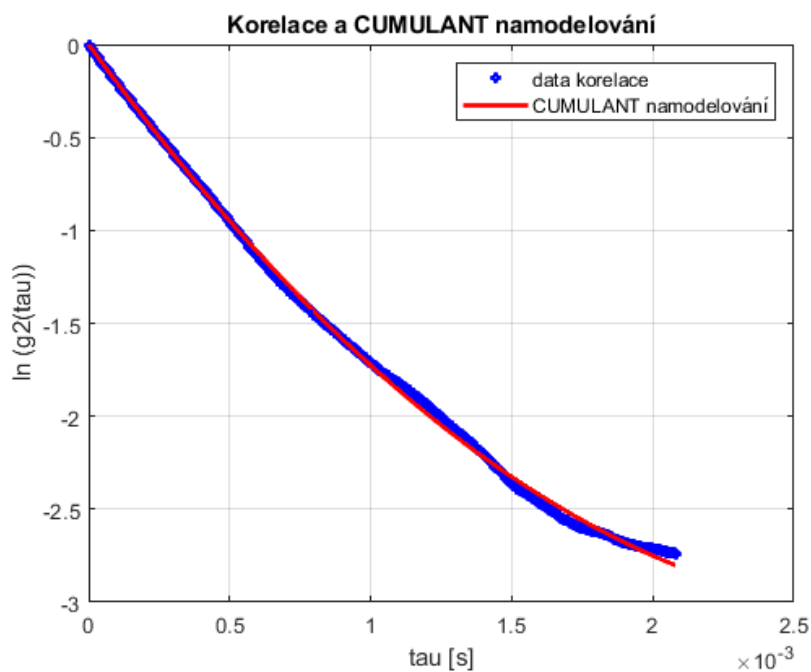
Polydisperzní koeficient PDI souvisí s šířkou Gaussovského rozdělení. Platí, že čím menší je PDI , tím má vzorek vyšší stupeň monodisperzity. Podrobnější popis je v publikaci [11] a [23].

Graf 1.3 ukazuje typický průběh korelační funkce pro etalon Sigma200nm z měření na naší aparatuře DLS. Na ose y je korelační funkce $g_2(\tau)$ a na ose x je časové posunutí v logaritmicím měřítku $\ln(\tau)$.



Graf 1.3: Normovaná korelační funkce $g_2(\tau)$ v semilogaritmickém měřítku vzhledem k časové ose x pro etalon Sigma200nm z měření na naší aparatuře DLS.

Graf 1.4 ukazuje namodelování korelačních dat metodou CUMULANT.



Graf 1.4: Data korelace a CUMULANT namodelování pro etalon Sigma200nm.

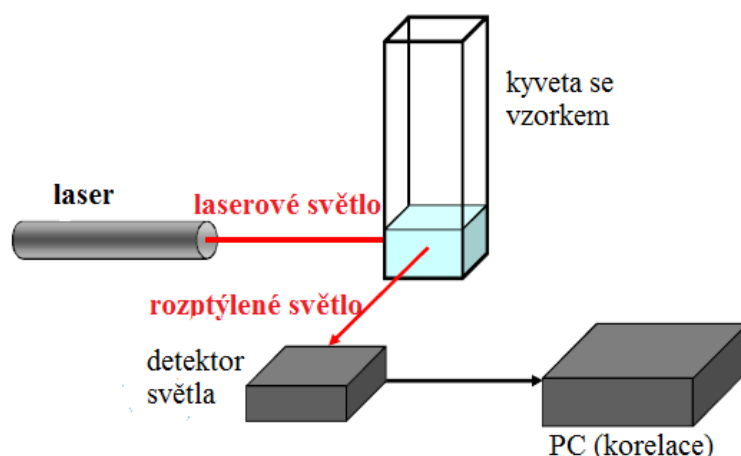
Výsledek námi naměřený: $d(H) = 206 \text{ nm}$; $PDI = 6e-4$.

2 Experimentální část

Experimentální část této práce se zabývá měřením velikosti nanočástic pomocí optické metody DLS. Nejprve je ukázána aparatura metody DLS, popsány jednotlivé komponenty aparatury, poté jsou proměřeny etalony, u kterých je jisté, jakou mají částice velikost. Dále je ukázáno zpracování naměřených dat v programu MATLAB a jejich vyhodnocení. Také je ukázán vliv polarizace, intenzity laserového paprsku a koncentrace vzorku částic v kapalině na měření metodou DLS.

Obecné schéma metody DLS je znázorněno na Obr. 2.1, kde je laser, kyveta se vzorkem částic v kapalině, detektor zachycující rozptýlené světlo pod úhlem 90° a připojený počítač pro zpracování naměřených fluktuací intenzity rozptýleného světla. Úhel snímání rozptýleného světla (θ) je možné volit dle Mieovy teorie různě, avšak nejjednodušší je úhel 90° , jak je na Obr. 2.1.

Obecné schéma metody DLS



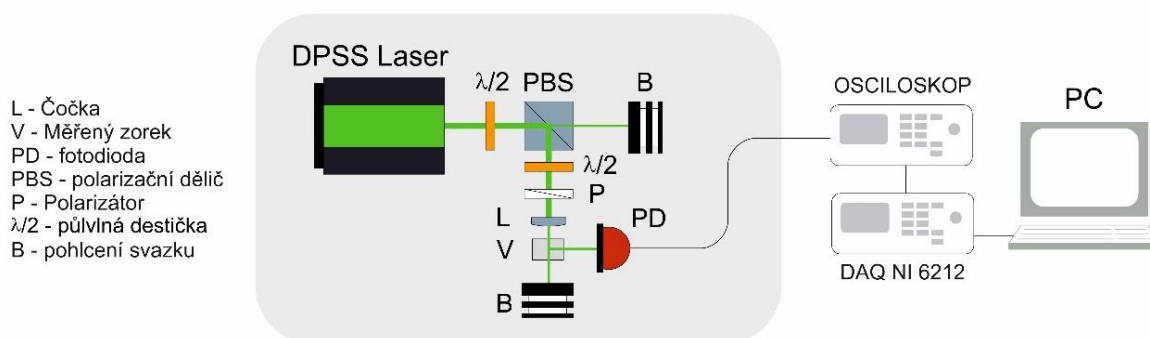
Obrázek 2.1: Obecné schéma metody DLS. [26]

2.1 Sestavení aparatury

Na základě teorie metody DLS jsme sestavili otevřený systém pro měření vzorku s částicemi rozptýlenými v kapalině. Měření proběhlo v optické laboratoři katedry Fyziky na Technické univerzitě v Liberci. Tato laboratoř je vybavena speciálním stolem, který dokáže tlumit vibrace a zároveň se na něj dá uchytit veškerý potřebný materiál. Nejprve jsme zvolili zdroj světla – pevnolátkový Nd:YAG (neodym-yagový) laser DPSS od firmy LASOS; typ GLK 3250 TS; vlnová

délka $\lambda = 532 \text{ nm}$; maximální výkon 50 mW. Za tento laser se dal regulátor intenzity světla z laseru, složený z půl vlnové destičky a polarizovaného děliče svazku, dále polarizátor a spojná čočka, aby se více zúžil paprsek z laseru. Vzorek v kyvetě jsme dali na podložku s držátkem a pod úhlem 90° jsme umístili co neblíže detektor – 200 kHz Optical Receivers model 2001; DC výstupní napětí 2 V; maximální zisk 10^4 ; výkon ekvivalentního šumu $1 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$, pro snímání fluktuací intenzity rozptýleného světla na částicích vzorku. Dále jsme na detektor připojili osciloskop RTM3K-COM4 Rohde&Schwarz pro rychlé pozorování signálu a to propojili přes kartu NI USB 6212 BNC na počítač, kde jsme sbírali data v softwarovém prostředí Labview. Převodu z analogového detektoru na digitální kartu a počítač s Labview, jednoduše sběru dat, říkáme zkratkou DAQ (Data acquisition).

Na Obr. 2.2 je schéma naší aparatury DLS.



Obrázek 2.2: Schéma naší aparatury DLS.

2.2 Měření etalonů

Po sestavení otevřeného systému pro měření metodou DLS bylo potřeba nastavit a vyladit všechny potřebné parametry a vlivy na měření pomocí etalonů, u kterých je známá velikost částic ve vzorku a jejich koncentrace.

2.2.1 Experimentální pracovní postup metody DLS

Na základě teorie a zkušeností v laboratoři při měření etalonu se ustálil takovýto pracovní postup pro měření vzorku, ve kterém jsou rozmíchány částice:

1. Zjistit informace o vzorku a tyto parametry: teplota v laboratoři; dynamická viskozita a index lomu tekutiny v kyvetě, ve které jsou částice dispergovány (většinou voda).
2. Nastavit vertikální polarizaci světla dopadající na vzorek.
3. Nastavit vhodnou intenzitu světla z laseru.
4. Nastavit vzorkovací frekvenci v PC (po testování jsme nechali vzorkování: 200 kHz ku 200 000 vzorků).
5. Pomocí detektoru světla, který je pod úhlem 90° od směru laserového paprsku dopadajícího na vzorek, zaznamenat fluktuace intenzity rozptylu světla.
6. Provést několik měření pro dané nastavení (většinou 5 až 15).
7. Vyhodnotit naměřená data v programu MATLAB:
 - a. Načíst naměřené fluktuace intenzity rozptýleného světla (data z detektoru jsou ve formě napětí U [V]) v čase t .
 - b. Fluktuace intenzity převést pomocí autokorelace na korelační funkci optické intenzity $g_2(\tau)$, která představuje rychlost Brownova pohybu.
 - c. Normalizovat tuto korelační funkci $g_2(\tau)$.
 - d. Odříznout nízko-frekvenční šum, který je způsobený nepřesnostmi měření (např. prachové částice ve vzduchu).
 - e. Namodelovat funkci $g_2(\tau)$ pomocí CUMULANT modelování na funkci elektrického pole $g_1(\tau)$.
 - f. Z předpisu této funkce $g_1(\tau)$ zaznamenat koeficienty, pomocí kterých se dle teorie vypočte výsledná velikost částice $d(H)$ a polydisperzní koeficient PDI .
 - g. Z více měření jednoho vzorku při stejných parametrech získat průměrnou hodnotu velikosti částice a směrodatnou odchylku pro určení chyby měření $d(H)$.
 - h. Stejně tak z více měření jednoho vzorku při stejných parametrech získat průměrnou hodnotu polydisperzního koeficientu PDI a směrodatnou odchylku pro určení chyby PDI .

Nastavované parametry v programu MATLAB:

| | |
|-----------|--|
| λ | vlnová délka laseru |
| n_p | index lomu disperzního prostředí, ve které jsou částice |
| T | teplota v laboratoři |
| θ | úhel, pod kterým detekujeme fluktuace rozptylu světla na vzorku |
| η | dynamická viskozita disperzního prostředí, ve které jsou částice |

Nastavované parametry na aparatuře:

| | |
|-------|--|
| I_l | výkon světla z laseru, který představuje intenzitu světla dopadající na vzorek |
| DP | dolní propust na detektoru |
| HP | horní propust na detektoru |
| R | ohnisková vzdálenost čočky – určuje typ čočky |
| V_p | rozsah napětí snímané detektorem |
| PM | počet měření |
| Pol | typ lineární polarizace – vertikální pokud není uvedeno jinak |
| U | průměrné detekované napětí fluktuací |

Nastavované parametry v programu MATLAB jsou dány zejména vlastnostmi vzorku s částicemi, které měříme. Tedy měnil se index lomu a viskozita v závislosti na disperzním prostředí částic.

Nastavované parametry na naší aparatuře DLS jsme měnili tak, abychom dosáhli co nejlepších výsledků při měření. Výkon světla z laseru 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 jsme regulovali pomocí výkonu světla z laseru. Frekvenční filtr dolní propust jsme nastavovali přímo na detektoru za účelem potlačení nízkých frekvencí představující šum. Typ (natočení) lineární polarizace jsme nastavovali pomocí polarizátoru pro vhodné detekované napětí fluktuací. Počet měření jsme volili tak, abychom měli dostatečnou statistiku měření a zároveň bylo možné rychlé vyhodnocení.

2.2.2 Vyhodnocení naměřených dat v programu MATLAB

Naměřené fluktuace intenzity byli vyhodnocovány v počítači pomocí programu MATLAB. Tento program byl zvolen pro jednoduché zpracování naměřených dat. V tomto programu jsou již některé robustní funkce a numerické metody implementovány a také je zde pro naše potřeby vhodný grafické znázornění dat. Samotný kód programu je s komentářem v příloze – Příloha A.

2.2.3 Měření etalonu Sigma200nm

První testování bylo provedeno na etalonu Sigma200nm. Etalon Sigma200nm je certifikovaný od firmy Sigma-Aldrich ze Švýcarska. Oficiální název etalonu udávaný výrobcem je: Standard velikosti mikročástic založený na polystyrenu, monodisperzní velikost: 200nm.

Test výrobce pro etalon Sigma200nm ze dne 24. 2. 2020 na diskové centrifuze podle NS-standardu – typ měření „CPS DISC CENTRIFUGE DC 24000“ vyšel takto: nominální průměr částic 200nm; kalibrovaný průměr částic $d(H) = (188 \pm 4) \text{ nm}$; složení částic – polystyren; hmotnostní koncentrace $c = 2,2 \%$. Tuto hodnotu jsme považovali za nejpřesnější a porovnávali jsme s ní naše výsledky.

První měření etalonu Sigma200nm bylo pro hmotnostní koncentraci $c = 0,01 \%$ částic ve vodě, vertikální polarizaci dopadajícího světla a intenzitu laseru 2,6 mW. Nastavili jsme vzorkování na 200 kHz ku 200 000 vzorků, takto nastavené vzorkování se osvědčilo a proto jsme již hodnotu vzorkování neměnili. S nastavením vzorkování 200 kHz ku 200 000 vzorků jedno měření trvalo 1 s.

Takto jsme provedli 11 měření, ta jsme vyhodnotili v programu MATLAB a určili výsledný hydrodynamický průměr částic $d(H)$ ve vzorku jako střední hodnotu se směrodatnou odchylkou pro určení nejistoty měření.

Nastavené parametry v programu MATLAB:

$$\lambda = 532,5 \text{ nm}; n_v = 1,333; T = 295 \text{ K}; \theta = \frac{\pi}{2}; \eta = 0,001 \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$$

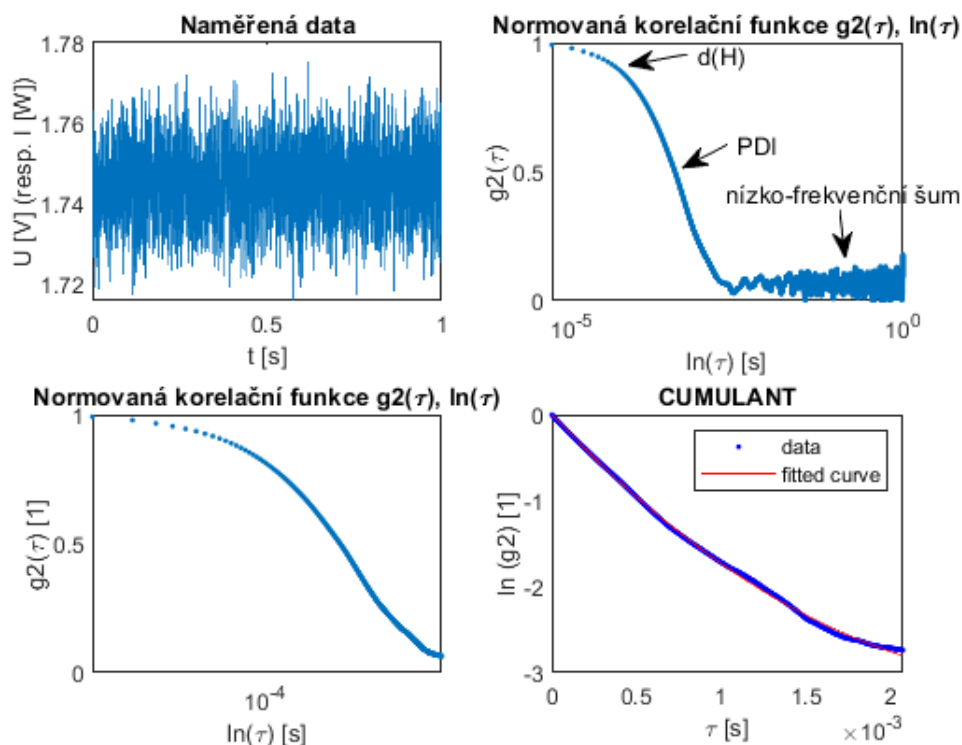
Nastavené parametry na aparatuře:

$$I_l = 2,6 \text{ mW}; DP = 0 \text{ Hz}; HP = 100 \text{ kHz}; R = 75 \text{ mm}; V_v = od - 2 \text{ V do } + 2 \text{ V}; PM = 11; Pol = \text{vertikální}; U = 1,7 \text{ V}$$

Výsledky měření etalonu Sigma200nm, $c = 0,01 \%$, $I_l = 2,6 \text{ mW}$ na naší aparatuře DLS:

$$d(H) = (184 \pm 18) \text{ nm}; PDI = (5,2 \pm 0,6) * 10^{-4}; U = 1,7 \text{ V}$$

Na Obr. 2.3 je ukázáno na jednotlivých grafech průběh zpracování jednoho měření v programu MATLAB na naší aparatuře DLS.



Obrázek 2.3: Ukázka zpracování naměřených fluktuací pro etalon Sigma200nm, $c = 0,01 \%$ na naší aparatuře DLS. Na prvním grafu jsou naměřené fluktuace, na druhém grafu je korelační funkce s nízkofrekvenčním šumem, na třetím grafu je korelační funkce s odříznutým nízkofrekvenčním šumem a na čtvrtém grafu je zachyceno proložení korelační funkce bez šumu CUMULANT namodelováním korelačních dat pro určení velikosti částic $d(H)$. Výsledky: $d(H) = (184 \pm 18) \text{ nm}$; $PDI = (5,2e-04 \pm 0,6e-04)$; $U = 1,7 \text{ V}$.

Citlivost metody DLS při měření naší aparaturou byla kontrolována změřením vzorku na komerčním přístroji Zetasizer Nano ZS od firmy Malvern, který je také založen na metodě DLS a je umístěn v ústavu Nanotechnologií na TUL. Zetasizer Nano je všeobecně považován za standard metody DLS v měření nanočástic. Zetasizer dle publikace [28] měří hydrodynamický průměr a tzv. Z – average, který udává střední hodnotu hydrodynamického průměru váženou intenzitou.

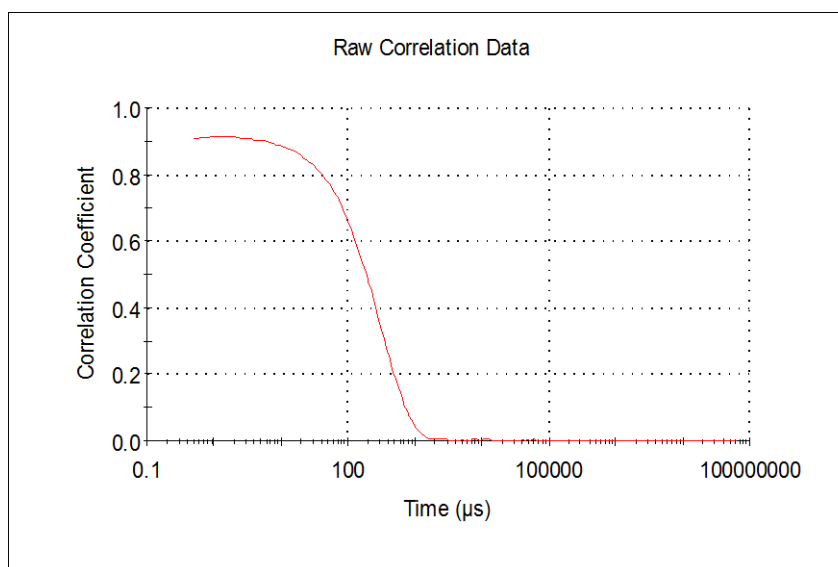
Specifikace Zetasizeru Nano ZS dle výrobce [28]: 633 nm He-Ne (helium-neonový) laser s konstantní intenzitou 4 mW; délka korelačního času 25 ns až 8000 s; rozsah měření 0,3 nm až 10 μm ; snímací úhel $\theta = 13^\circ + 173^\circ$; průměrují se vždy po sobě 3 správná měření jednoho vzorku.

Výsledek měření etalonu Sigma200nm, hmotnostní koncentrace $c = 0,01\%$ na přístroji Zetasizeru Nano ZS:

$$d(H) = (240 \pm 80) \text{ nm}; Z - \text{average} = 209 \text{ nm}; PDI = 0,103$$

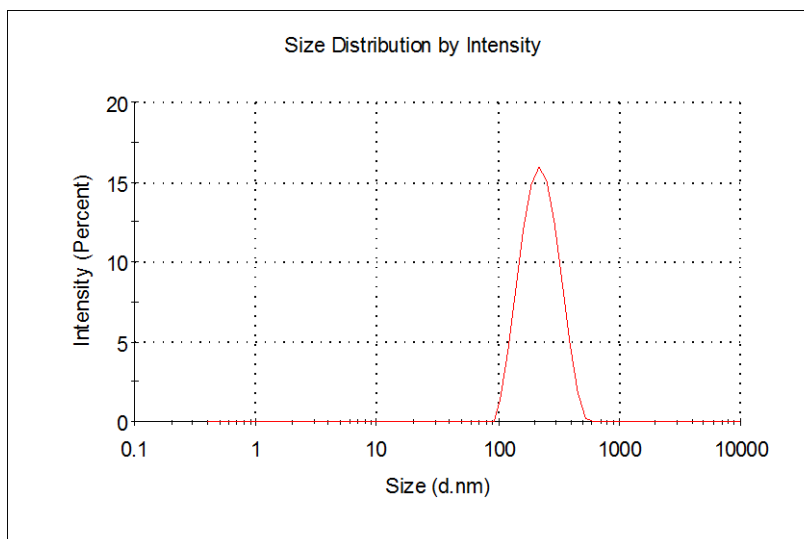
Chyba měření $d(H)$ na Zetasizeru je uváděna výrobcem jako standardní odchylka jednoho měření vzorku. Chyba měření $d(H)$ na naší aparatuře DLS je statistická chyba z 11 po sobě stejných měření jednoho vzorku.

Graf 2.1 ukazuje korelační data z měření na přístroji Zetasizer Nano ZS pro etalon Sigma200nm a hmotnostní koncentraci 0,01%.



Graf 2.1: Ukázka korelačních dat z měření na přístroji Zetasizer Nano ZS pro etalon Sigma200nm, $c = 0,01\%$.

Graf 2.2 ukazuje rozložení hydrodynamického průměru v závislosti na intenzitě z měření na Zetasizer Nano ZS pro etalon Sigma200nm, $c = 0,01\%$.



Graf 2.2: Ukázka rozložení velikosti hydrodynamického průměru částic v závislosti na intenzitě z měření na Zetasizeru Nano ZS pro etalon Sigma200nm, $c = 0,01 \%$. Výsledky: $d(H) = (240 \pm 80) \text{ nm}$; Z-average = 209 nm; PDI = 0,103

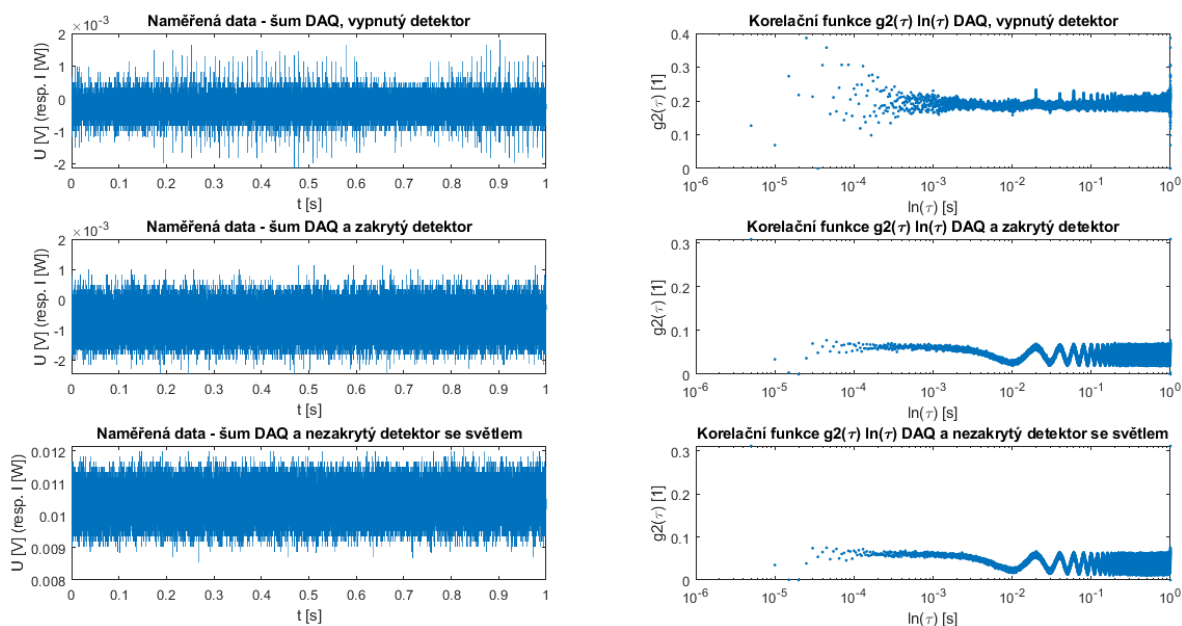
Toto bylo první měření funkčnosti na naší aparatuře DLS jako úvodní test, poté jsme začali zkoumat různé vlivy na samotné měření.

2.3 Měření šumů aparatury DLS

Jako každé měření, i při našem měření na aparatuře DLS vznikal nežádoucí šum při: sběru dat (DAQ), na samotném detektoru (DAQ a zakrytý detektor) a během detekcí fluktuací světla (DAQ a nezakrytý detektor se světlem).

Na Obr. 2.4 jsou uvedeny postupně možné šумы, naměřená data a jejich korelační funkce:

- Šum při sběru dat (DAQ).
- Šum na samotném detektoru světla (zakrytý detektor).
- Šum při detekci fluktuací rozptýleného světla (detektor se světlem).



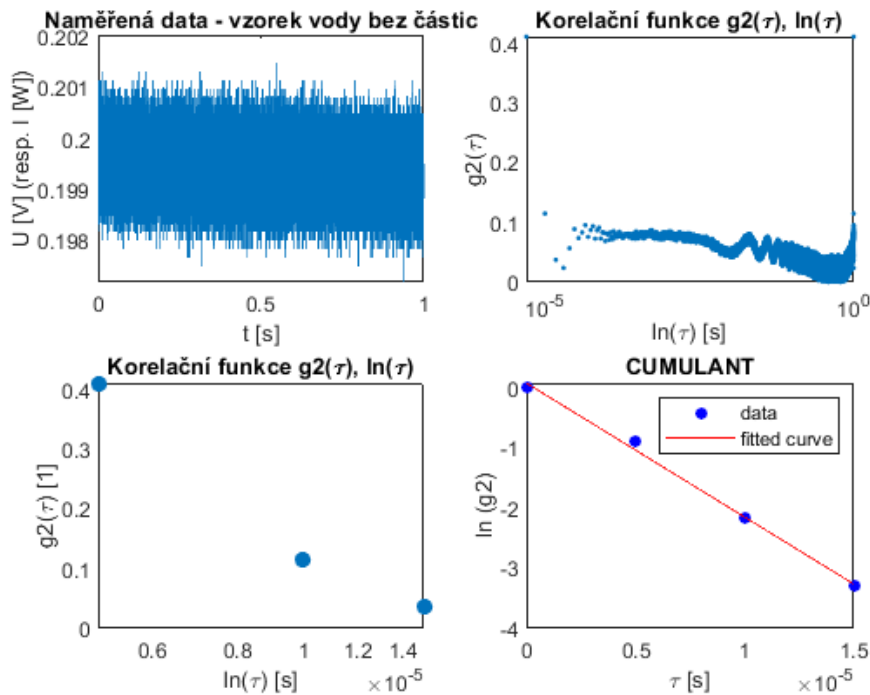
Obrázek 2.4: Zachycení možných šumů pro DAQ (první řádek), DAQ a zakrytý detektor (druhý řádek), DAQ a nezakrytý detektor se světlem (třetí řádek).

Další měření možného šumu již nebylo z pohledu měřících přístrojů, ale z pohledu určení dolní hranice hydrodynamického průměru, který bychom byli schopni z rozptylu světla zachytit. Pokusili jsme se vyhodnotit měření kyvety se vzorkem vody bez částic. Tento signál detekovaných fluktuací byl velmi ovlivněn šumem a do CUMULANT namodelování byli zahrnuti jen 4 body, ale i přesto se podařilo vyhodnotit měření. Výsledek hydrodynamického průměru pro kyvetu s vodou na naší aparatuře DLS:

$$d(H) = (1,9 \pm 0,3) \text{ nm.}$$

Tímto jsme si ověřili možný spodní limit naší aparatury DLS.

Na Obr. 2.5 je ukázka zpracování jednoho měření pro vzorek vody bez částic, hmotnostní koncentrace $c = 0 \%$, intenzita laseru 50 mW. Horní limit naší aparatury DLS, který je dán zejména šumem prachových částic při měření, je diskutován v dalších částech práce.



Obrázek 2.5: Ukázka jednoho měření vzorku vody. Výsledek: $d(H) = (1,9 \pm 0,3)$ nm. Jedná se o možný spodní limit naší aparatury DLS.

Dále jsme proměřili možné nastavení parametrů na naší aparatuře DLS.

2.4 Vliv typu polarizace dopadajícího světla z laseru na měření

Podle teorie rozptylu světla má typ polarizace dopadajícího světla vliv na intenzitu rozptýleného světla do různých úhlů. Při vertikální lineární polarizaci vychází dle Mieovy teorie rozptyl světla do stran nejvíce souměrný. Při měření bylo zjištěno, respektive potvrzeno, že nejlepší je vertikální lineární polarizace dopadajícího světla na vzorek, aby bylo měření co nejpřesnější.

Graf 2.3 ukazuje vliv polarizace na velikost částice a na detekované napětí fluktuací pro etalon Sigma200nm, $d(H) = 188$ nm (výrobce měřil na Diskové centrifuze) s hmotnostní koncentrací $c = 0,001$ % při intenzitě laseru $I_l = 48$ mW.

Nastavené parametry v programu MATLAB:

$$\lambda = 532,5 \text{ nm}; n_v = 1,333; T = 295 \text{ K}; \theta = \frac{\pi}{2}; \eta = 0,001 \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Nastavené parametry na aparatuře:

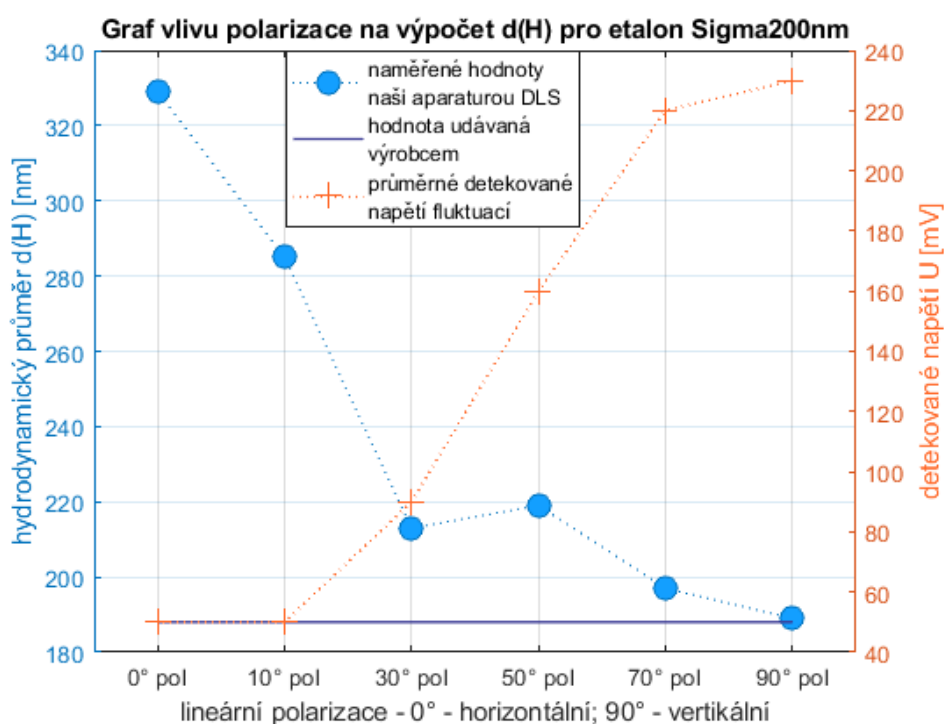
$I_l = 48 \text{ mW}$; $DP = 0 \text{ Hz}$; $HP = 100 \text{ kHz}$; $R = 75 \text{ mm}$; $V_p = od - 2 \text{ V do } + 2 \text{ V}$; $PM = 11$;
 $Pol = \text{různá}$; $U = \text{různé}$

Z grafu 2.3 je patrné, že nejlepší je volit vertikální polarizaci, při které jsme naměřili:

$$d(H) = (189 \pm 20) \text{ nm}$$

, což je s přihlédnutím na odchylku měření stejné jako uvádí výrobce. Rovněž je vidět, že největší detekované napětí fluktuací je pro vertikální lineární polarizaci. Tento vliv se dá očekávat dle Mieovy teorie rozptylu světla viz Obr. 1.3.

Proto jsme při dalších měření volili jen vertikální lineární polarizaci laserového světla, která je ideální pro měření metodou DLS.



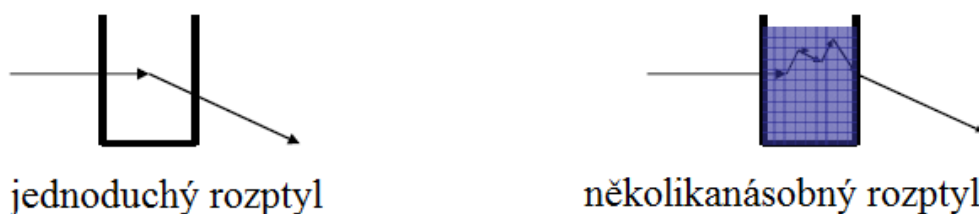
Graf 2.3: Vliv polarizace na hydrodynamický průměr částice d(H) a na detekované napětí fluktuací U pro etalon Sigma200nm, hmotnostní koncentrace $c = 0,001 \%$, intenzita laseru $I_l = 48 \text{ mW}$.

2.5 Měření koncentrační řady pro etalon Sigma200nm

Pro měření DLS metodou je zapotřebí rozředit původní koncentraci částic od výrobce do vody v kyvetě tak, aby docházelo k co možná nejlepšímu rozptylu světla z laseru bez turbulencí a několikanásobného rozptylu ve vzorku. Množství částic ve vodě je charakterizováno hmotnostní koncentrací, kterou značíme c [w/w %].

Několikanásobný rozptyl je nežádoucí jev při měření, kdy dochází zejména u velkých koncentrací k několikanásobnému rozptylu na částicích a tím se zneviditelní fluktuační intenzity rozptylu světla.

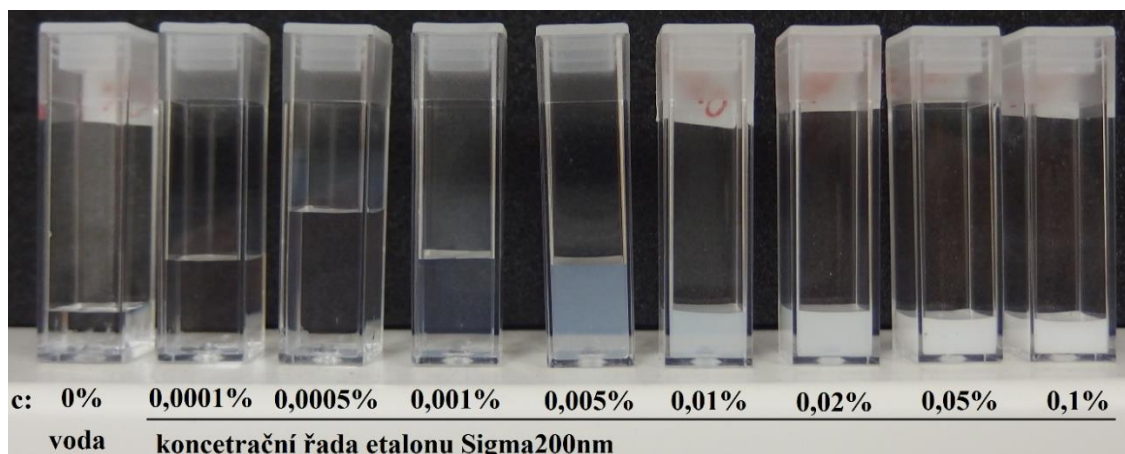
Na Obr. 2.6 je znázorněn rozdíl mezi jednoduchým a několikanásobným rozptylem ve vzorku.



Obrázek 2.6: Znázornění jednoduchého a několikanásobného rozptylu světla ve vzorku, šipka značí laserový paprsek. [25]

Vytvořili jsme koncentrační řadu $c = <0,0001; 0,0005; 0,001; 0,005; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1>$ % z etalonu Sigma200nm rozředěním původní koncentrace od výrobce.

Na Obr. 2.7 je vyfocena koncentrační řada etalonu Sigma200nm, kterou jsme vytvořili. Je patrné, že pro nízké koncentrace částic ve vodě nepozorujeme zbarvení a částice nejsou vidět lidským okem, zato pro vysoké koncentrace je zbarvení do bíla a téměř neprůhledné pro lidské oko.



Obrázek 2.7: Fotografie koncentrační řady etalonu Sigma200nm.

Nastavené parametry v Malabu:

$$\lambda = 532,5 \text{ nm}; n_v = 1,333; T = 295 \text{ K}; \theta = \frac{\pi}{2}; \eta = 0,001 \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Nastavené parametry na aparatuře:

$$I_l = \text{různé}; DP = \text{různé}; HP = 100 \text{ kHz}; R = 75 \text{ mm}; V_p = \text{od} - 2 \text{ V do} + 2 \text{ V}; PM = 11;$$

$$Pol = \text{vertikální}; U = \text{různé}$$

Tyto vzorky etalonu Sigma200nm s různými koncentracemi jsme měřili na naší aparatuře DLS s odlišnými parametry nastavení a porovnávali s výsledky z měření přístrojem Zetasizer Nano ZS.

Ze Zetasizeru jsme měli k dispozici pro porovnání hodnoty etalonu Sigma200nm pro tyto koncentrace:

$$c = 0,005 \% ; d(H) = (200 \pm 100) \text{ nm}; Z - \text{average} = 215 \text{ nm},$$

$$c = 0,01 \% ; d(H) = (240 \pm 80) \text{ nm}; Z - \text{average} = 209 \text{ nm},$$

$$c = 0,1 \% ; d(H) = (200 \pm 40) \text{ nm}; Z - \text{average} = 197 \text{ nm}.$$

Chyba udávaná z výsledků na Zetasizeru je standardní odchylka jednoho měření. Chyba $d(H)$, kterou udáváme my u jednotlivých měření, je statistická chyba z 11 po sobě stejných měření jednoho vzorku.

Postupně jsme měřili koncentrační řadu s nastavením různých parametrů a snažili se zachytit vlivy takto změněných parametrů na výsledné určení hydrodynamického průměru částic při měření na naší aparatuře DLS.

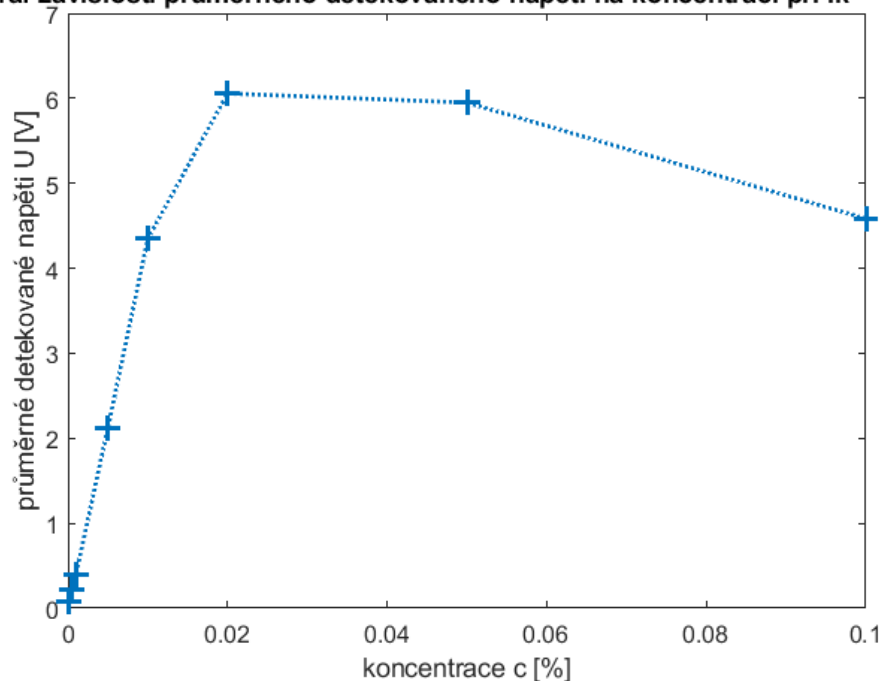
2.5.1 Vliv intenzity světla na měření koncentrační řady etalonu Sigma200

Velikost intenzity světla z laseru (I_l), která dopadá na vzorek, hraje významnou roli při detekci rozptýleného světla. Intenzitu světla z laseru je dobré volit tak, aby průměrná hodnota detekovaného napětí fluktuací rozptýleného světla byla vhodná pro daný detektor, pro kterou je výrobcem uvedena nejlepší detekce světla.

Nejprve jsme se pokusili měřit koncentrační řadu s konstantní intenzitou světla z laseru $I_l = 10 \text{ mW}$, při které je lépe vidět vliv intenzity světla z laseru na průměrné detekované napětí fluktuací rozptýleného světla.

Graf 2.4 ukazuje závislost průměrného detekovaného napětí fluktuací na koncentraci částic pro etalon Sigma200nm při konstantní intenzitě světla z laseru 10 mW. V grafu je vidět nejprve velmi nízké detekované napětí pro nízké koncentrace, poté vysoký nárůst detekovaného napětí pro vhodné koncentrace a pro vysoké koncentrace mírný pokles napětí z důvodu několikanásobného rozptylu světla při husté koncentraci částic ve vzorku.

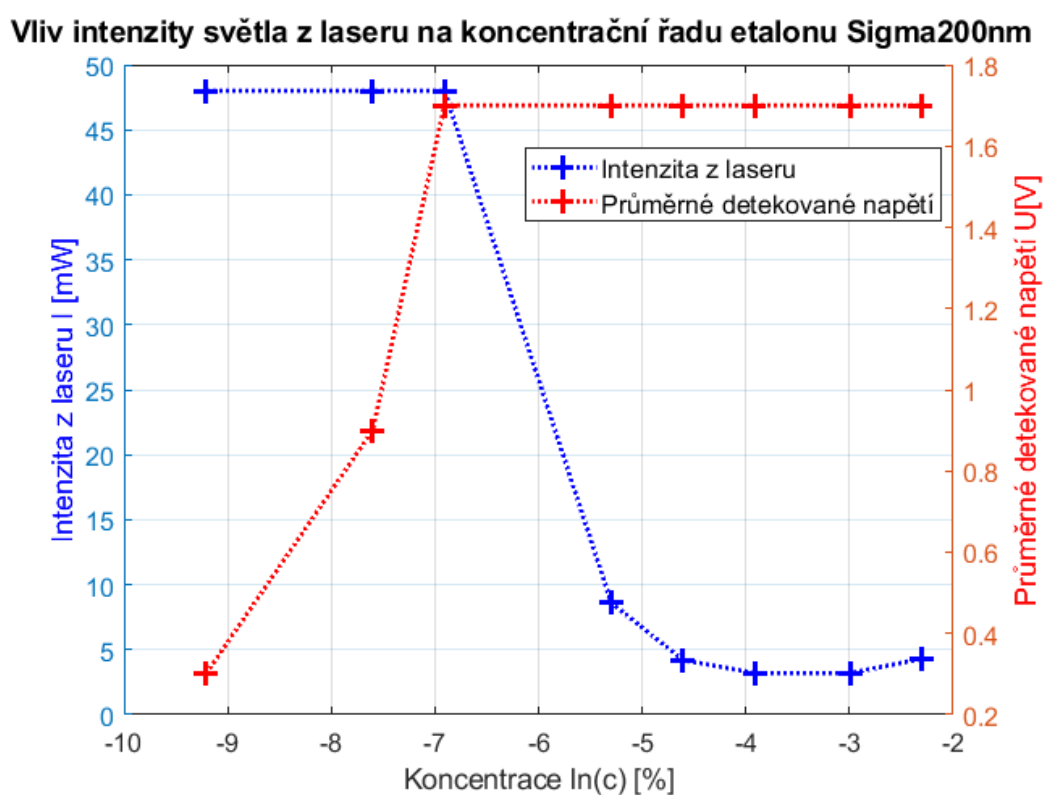
Graf závislosti průměrného detekovaného napětí na koncentraci při $I_l = 10 \text{ mW}$



Graf 2.4: Závislost průměrného detekovaného napětí fluktuací rozptýleného světla na koncentrační řadě etalonu Sigma200nm při konstantní intenzitě světla z laseru 10 mW. Na ose x je koncentrace částic ve vzorku a na ose y je průměrné detekované napětí fluktuací.

Pro náš detektor je ideální snímané napětí cca 2 V, proto jsme se snažili dále nastavit, pomocí změny velikosti intenzity světla z laseru, průměrné detekované napětí fluktuací rozptýleného světla na $U = 1,7$ V. Pro nízké koncentrace ($c = \langle 0,0001; 0,0005; 0,001 \rangle$ %) již nešlo udržet napětí na 1,7 V, a proto se měřilo s maximální intenzitou laseru $I_l = 48$ mW.

Graf 2.5 zachycuje závislost intenzity světla z laseru a průměrného detekovaného napětí na koncentrační řadě etalonu Sigma200nm. Z grafu je patrné, že čím nižší je koncentrace částic, tím musí být použita větší intenzita laseru, abychom mohli detekovat dostatečně velký signál fluktuací rozptýleného světla.

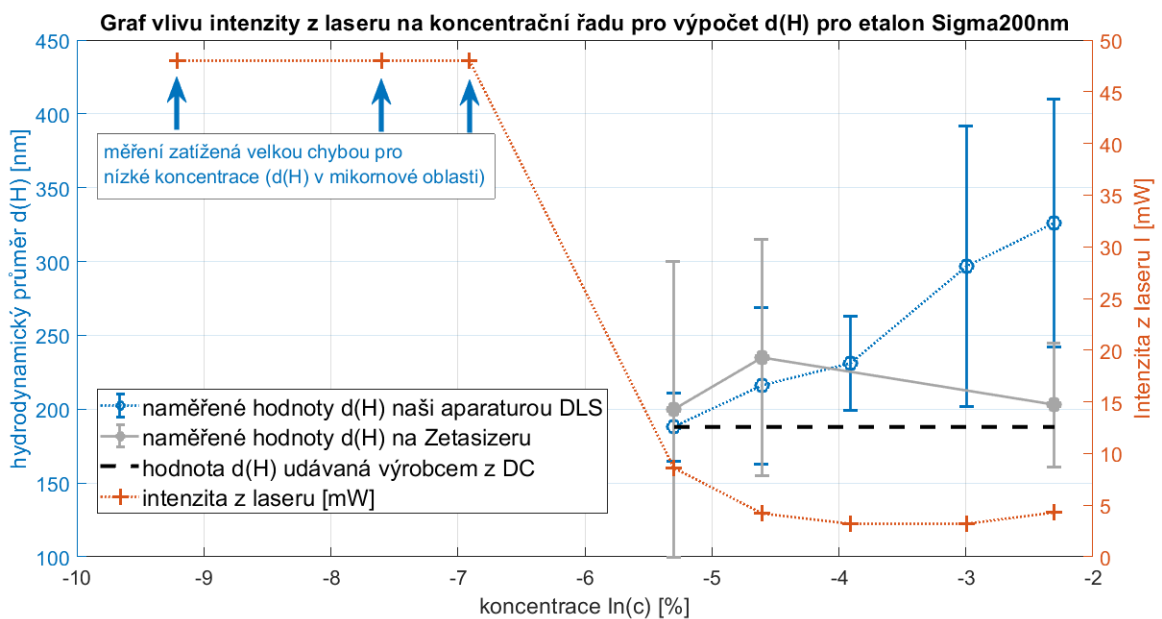


Graf 2.5: Vliv intenzity světla z laseru a průměrného detekovaného napětí na koncentrační řadu etalonu Sigma200nm. Snaha regulace intenzity laseru tak, aby bylo detekované napětí kolem hodnoty 1,7V. Pro nízké koncentrace již nešlo udržet napětí na hodnotě 1,7V z důvodu dosažení maximální intenzity laseru.

Graf 2.6 ukazuje závislost intenzity světla z laseru (pravá osa y) a vypočteného hydrodynamického průměru částic $d(H)$ (levá osa y) na koncentrační řadě (osa x).

Pro vyšší koncentrace dochází k několikanásobnému rozptylu na částicích a tím je měření zatíženo chybou. Šipky v grafu 2.6 značí měření, která jsou zatížena velkou chybou pro nízké koncentrace, kde vyšel hydrodynamický průměr $d(H)$ na úrovni micrometru, což pravděpodobně způsobilo nízké detekované napětí spolu s nízkými frekvencemi signálu fluktuací.

Nízké frekvence detekovaného signálu fluktuací ukazují na jevy, kdy ve vzorku mohlo dojít k: turbulencím, fluktuacím laserového paprsku, zachycení velkého prachového šumu. Horní limit naší aparatury DLS je tedy někde v mikronové oblasti, kde již převažuje prachový šum v měření.



Graf 2.6: Vlivu intenzity světla z laseru na koncentraci částic ve vzorku a výpočet $d(H)$.

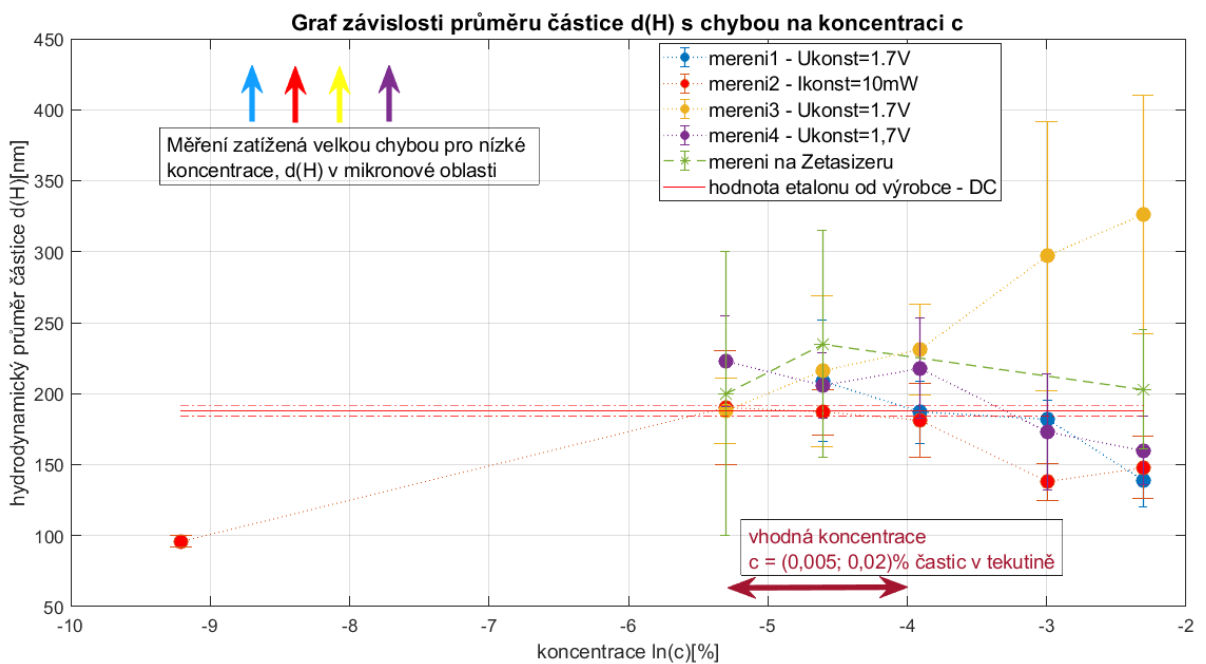
2.5.2 Měření koncentrační řady s odlišným nastavením parametrů

Postupným měřením a laděním parametrů intenzity světla z laseru a průměrného detekovaného napětí jsme našli vhodné rozmezí koncentrace pro etalon Sigma200nm pro naši aparaturu DLS.

Graf 2.7 zachycuje měření koncentrační řady pro různé nastavení: měření 1 – snaha o konstantní průměrné napětí na detektoru $U = 1,7$ V pomocí regulace intenzity světla dopadající na vzorek; měření 2 – ponechána konstantní intenzita světla z laseru $I_l = 10$ mW, která je vhodná pro vyšší koncentrace a zároveň lze detekovat signál pro nižší koncentrace; měření 3 a 4 – ponecháno opět konstantní detekované napětí $U = 1,7$ V.

V Grafu 2.7 je naznačená oblast vhodné koncentrace pro etalon Sigma200nm $c = \langle 0,005; 0,02 \rangle$ % částic v tekutině. Pro vyšší koncentrace dochází opět k několikanásobnému rozptylu na částicích a tím je měření zatíženo chybou.

Opět pro velmi nízké koncentrace vychází velikost částice velmi vysoká (v mikronové oblasti), což je ovlivněno, při detekci nízkých frekvencí, jevy: vyšší detekci prachových částic; turbulencí částic ve vzorku, fluktuaci laserového paprsku, kvůli nízké koncentraci částic v tekutině.



Graf 2.7: Měření koncentrační řady s nastavením konstantní intenzity laseru (měření 2) a se stálým průměrným detekovaným napětím fluktuací (měření 1,3,4). Vhodná koncentrace, kde vychází d(H) podobně jako na Zetasizeru, je pro koncentrace $c = \langle 0,005; 0,02 \rangle$ % částic v tekutině.

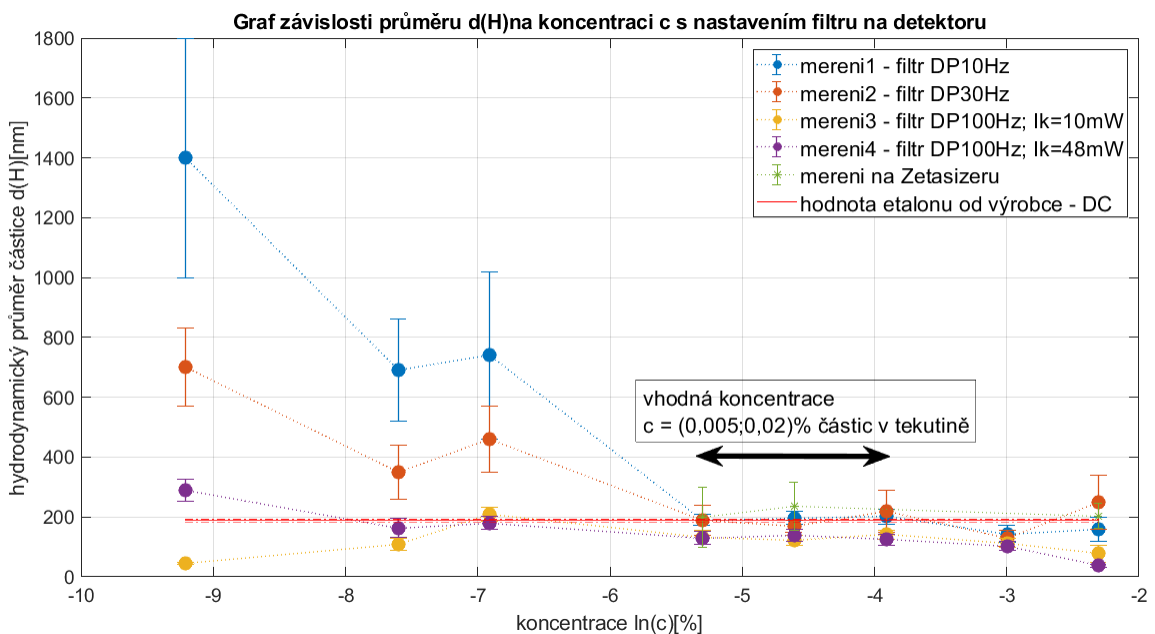
2.5.3 Měření koncentrační řady s odlišným nastavením frekvenčního filtru detektoru

Nízko-frekvenční šum jsme z korelačních dat jednoduše odřízly při zpracování v programu MATLAB, avšak stále byl v datech efekt detekovaných nízkých frekvencí přítomný zejména u nízkých koncentrací a bylo potřeba navíc nastavit analogové potlačení nízkých frekvencí.

Při dalším měření koncentrační řady jsme zkusili potlačit nízké frekvence, které značí prachový šum, turbulence, fluktuace laseru, zejména pro nízké koncentrace částic. Na detektoru jsme tak nastavili analogový frekvenční filtr dolní propust (DP), pomocí kterého jsme chtěli docílit snížení

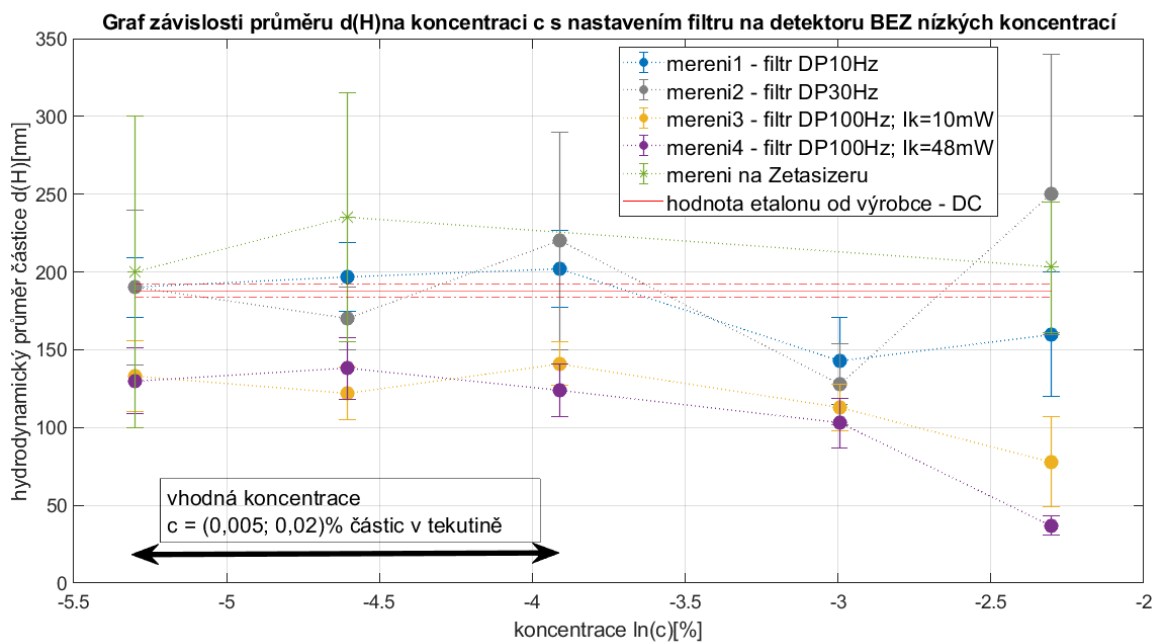
vlivu šumu na nízkých frekvencích. Dolní propust znamená potlačení detekce frekvencí od nuly do nastavené hodnoty na detektoru.

Graf 2.8 ukazuje závislost určení $d(H)$ na koncentraci částic v tekutině c pro různá nastavení filtru a intenzity světla z laseru. Z grafu lze vidět tendence, zejména pro nízké koncentrace, použití frekvenčního filtru DP . Čím vyšší je hodnota frekvenčního filtru DP , tím je vypočtený hydrodynamický průměr $d(H)$ částic nižší. U vyšších koncentrací již tento efekt není tak dominantní, protože měření není zatíženo tolik šumem, jako je tomu u nízkých koncentrací. Vhodná hodnota frekvenčního filtru DP je v rozmezí 10 Hz až 30 Hz.



Graf 2.8: Měření koncentrační řady při nastavení frekvenčního filtru na detektoru postupně dolní propust (DP) 10,30,100Hz. Pro Měření 1 – byl nastaven filtr DP10Hz, Měření 2 – filtr DP30Hz a pro obě Měření 1 a 2 byla snaha držet průměrné detekované napětí na $U=1,7$ V. Pro Měření 3 a 4 byl nastaven filtr DP100Hz a konstantní intenzita laseru v případě Měření 3 $I_l = 10$ mW (optimální intenzita pro vyšší koncentrace) a v případě Měření 4 $I_l = 48$ mW (maximální intenzita vhodnější pro vyšší detekované napětí u nízkých koncentrací).

Graf 2.9 ukazuje závislost určení $d(H)$ na koncentraci částic v tekutině c bez nízkých koncentrací pro různá nastavení filtru a intenzity světla z laseru. Pro vhodnou koncentraci etalonu Sigma200nm na naší aparatuře DLS ($c = <0,005; 0,02>$ %) jsou výsledky velikosti částic téměř srovnatelné s měřením bez filtru, s hodnotami naměřené na Zetasizeru a udávané výrobcem z diskové centrifugy.



Graf 2.9: Měření koncentrační řady bez zobrazení nízkých koncentrací při nastavení frekvenčního filtru na detektoru postupně dolní propust (DP) 10,30,100Hz. V tomto případě je nejvhodnější použít filtr DP10Hz nebo DP30Hz, kde jsou výsledky téměř shodné s měřením na Zetasizeru a s hodnotou udávanou výrobcem.

2.6 Měření neznámého vzorku částic ZnO

Neznámý vzorek částic ZnO (oxid zinečnatý) jsme dostali z Ústavu Nanotechnologie, pokročilé technologie a inovace na Technické univerzitě v Liberci. Tyto částice byly dispergovány v etanolu. Očekávaný hydrodynamický průměr částic byl (6 až 36) nm.

Po změření na komerčním přístroji Zetasizeru Nano ZS byl zjištěn hydrodynamický průměr:
 $d(H) = (37,5 \pm 0,5) \text{ nm}$; $Z - \text{average} = 31 \text{ nm}$.

Pravděpodobně došlo ke shlukování částic do větších celků. Při tomto měření výrobce udává statistickou chybu 3 stejných měření.

Provedli jsme několik měření na naší aparatuře DLS a zkusili jsme vypořadovat vliv intenzity laseru na hydrodynamický průměr $d(H)$ pro tento vzorek. Protože se jedná již o velice malé částice, vzorek není ve vodě, ale v etanolu, proto jsme museli při výpočtech změnit viskozitu a index lomu pro etanol, místo vody, která byla doposud.

Nastavené parametry v programu MATLAB:

$$\lambda = 532,5 \text{ nm}; n_v = 1,36; T = 295 \text{ K}; \theta = \frac{\pi}{2}; \eta = 0,0012 \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$$

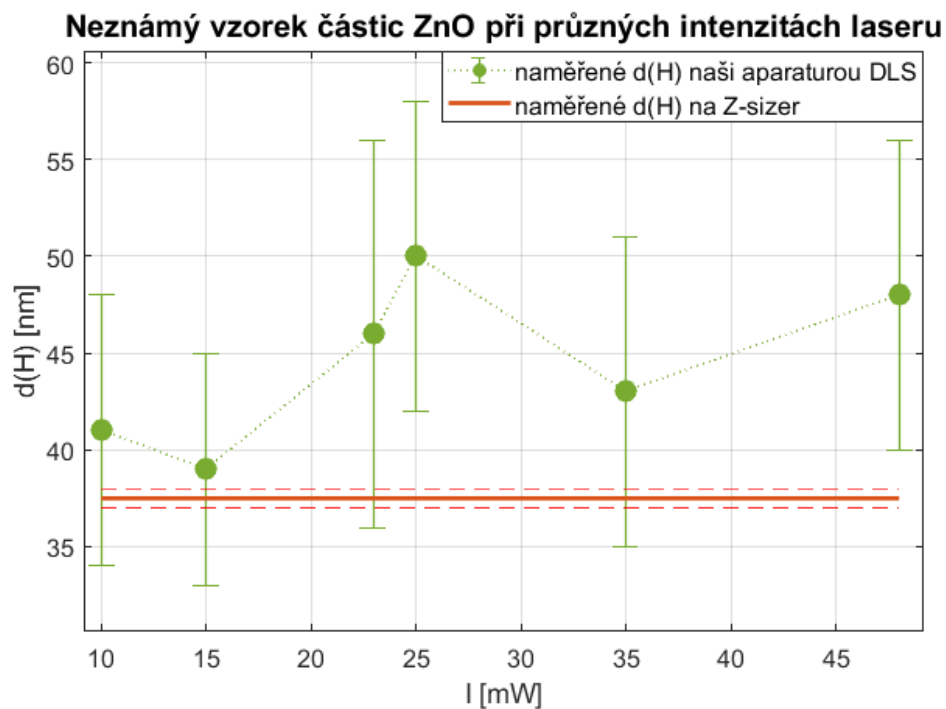
Nastavené parametry na aparatuře:

$I_l = \text{různé}; DP = 0 \text{ Hz}; HP = 100 \text{ kHz}; R = 75 \text{ mm}; V_v = \text{od } -2 \text{ V do } +2 \text{ V}; PM = 11;$
 $Pol = \text{vertikální}; U = \text{různé}$

Pro intenzitu laseru $I_l = 15 \text{ mW}$ a průměrné detekované napětí $U = 1,7 \text{ V}$ vyšla hodnota hydrodynamického průměru:

$$d(H) = (39 \pm 6) \text{ nm}$$

, na naší aparatuře DLS, což je nejbližší k výsledku ze Zetasizeru. Chyba je ze statistiky 11 měření. Graf 2.10 ukazuje vypočtené $d(H)$ z měření neznámého vzorku částic ZnO pro různé nastavení intenzity laseru. Je vidět, že největší shoda s měřením na Zetasizeru je pro intenzitu $I_l = 15 \text{ mW}$, kde bylo průměrné detekované napětí $1,7 \text{ V}$, což je vhodná velikost napětí signálu pro náš detektor.



Graf 2.10: Graf vlivu intenzity laseru při měření neznámého vzorku částic ZnO a porovnání s naměřenou hodnotou z přístroje Zetasizer. Nejbližší hodnota $d(H) = (39 \pm 6) \text{ nm}$ námi naměřená na naší aparatuře DLS je pro intenzitu světla z laseru $I_l = 15 \text{ mW}$, při které bylo průměrné detekované napětí fluktuací $1,7 \text{ V}$.

2.7 Diskuze měření na naší aparatuře DLS

Sestavili jsme v laboratoři otevřený systém pro měření metodou DLS. Použili jsme pevnolátkový Nd:YAG laser, který sice není tak stabilní jako HeNe laser, ale má vyšší výkon, respektive intenzitu světla.

Naší aparatuře DLS jsme museli nastavit optimální parametry. Pro tento účel jsme nejprve měřili etalon se známou velikostí částic: Sigma200nm. Výrobce uvádí certifikované měření z diskové centrifugy etalonu:

$$d(H) = (188 \pm 4) \text{ nm}.$$

Na Zetasizeru Nano ZS jsme naměřili velikost částic etalonu Sigma200nm pro koncentraci $c = 0,01 \%$:

$$d(H) = (240 \pm 80) \text{ nm}; Z - \text{average} = 209 \text{ nm}.$$

Na naší aparatuře jsme naměřili velikost částic etalonu Sigma200nm pro koncentraci $c = 0,01 \%$:

$$d(H) = (184 \pm 18) \text{ nm}.$$

Naše měření na aparatuře DLS bylo ze statistiky 11 měření, jednotlivá měření trvala 1 s, celkem i se zpracováním dat v programu MATLAB trvalo měření přibližně 1 až 2 minuty. Chyba $d(H)$ udávaná pro naši aparaturu DLS je statistická chyba z 11 po sobě stejných měření jednoho vzorku.

Měření přístrojem Zetasizer Nano dle výrobce bylo zprůměrováním 3 po sobě správných měření a celé měření trvalo 70 s. Chyba $d(H)$ udávaná ve výsledcích výrobcem byla směrodatná odchylka jednoho měření vzorku. Proto je spíše odpovídající hodnota $Z - \text{average}$, u které ovšem výrobce chybu neuvádí.

Pro odhad dolního limitu měření na naší aparatuře DLS jsme zkusili vyhodnotit měření vzorku vody v kyvetě s výsledkem:

$$d(H) = (1,9 \pm 0,3) \text{ nm}.$$

Horního limit měření na naší aparatuře DLS byl někde v mikronové oblasti, kde již dominoval prachový šum v měření.

Pozorovali jsme vliv typu lineární polarizace na určení hydrodynamického průměru metodou DLS. Nejvhodnější polarizací laserového světla dopadající na vzorek s částicemi se osvědčila vertikální lineární polarizace, kde i v teorii vychází rozptyl světla do všech úhlů nejvíce souměrný. Průměrné detekované napětí fluktuací je rovněž největší pro vertikální lineární polarizaci, což je

požadováno z důvodu dostatečně velkého signálu fluktuací rozptýleného světla zachycené detektorem.

Rozředěním původní koncentrace částic ve vodě etalonu Sigma200nm jsme získali koncentrační řadu, na které jsme hledali optimální nastavení parametrů naší aparatury DLS a vhodnou koncentraci, pro kterou je měření správné a nedochází k chybám měření.

Závislost intenzity světla z laseru na koncentraci je nepřímo úměrná. Tedy pro nízké koncentrace musíme použít vysokou intenzitu světla, abychom mohli detekovat signál fluktuací rozptýleného světla.

Pro velké koncentrace dochází k chybě měření, kde je koncentrace částic tak hustá, že dochází k několikanásobnému rozptylu. Pro malé koncentrace je měření zatíženou velkou chybou (výsledná velikost částic vychází v mikronové oblasti), což způsobuje nízké detekované napětí a detekce nízkých frekvencí fluktuací, které značí šum důvodu výskytu z možných jevů: zachycení prachových částic, turbulencí částic ve vzorku, fluktuací laserového paprsku.

Oblast vhodné hmotnostní koncentrace pro etalon Sigma200nm při měření na naší aparatuře DLS, kde vycházeli nejlepší výsledky pro hydrodynamická průměr, byla:

$c = < 0,005; 0,02 > \%$ částic ve vzorku.

Abychom snížili vliv šumu v oblasti nízkých frekvencí při měření koncentrační řady etalonu Sigma200nm, zkusili jsme na detektoru nastavit analogový frekvenční filtr dolní propusti. Závislost frekvenčního filtru DP na určení hydrodynamického průměru částic $d(H)$ je nepřímo úměrná. Tedy pro vyšší hodnoty frekvence filtru DP je vypočtená velikost částic menší. Největší vliv frekvenčního filtru byl pro nízké koncentrace. U vyšších koncentrací, včetně oblasti vhodné koncentrace pro etalon Sigma200nm, již vycházeli výsledky téměř shodné s měřením bez filtru. Optimální hodnota frekvenčního filtru pro naši aparaturu DLS je v rozmezí (10 až 30) Hz.

Nakonec jsme proměřili neznámý vzorek částic ZnO v kyvetě s etanolem pro různé intenzity světla laseru a porovnali výsledky s měřením na přístroji Zetasizer Nano. Největší shoda byla pro intenzitu 15 mW, při této hodnotě bylo průměrné detekované napětí fluktuací rozptýleného světla 1,7 V, což je nejvhodnější pro měření tímto detektorem.

Výsledek na naší aparatuře DLS pro intenzitu laseru 15 mW:

$$d(H) = (39 \pm 6) \text{ nm.}$$

Výsledek z přístroje Zetasizer Nano:

$$d(H) = (37,5 \pm 0,5) \text{ nm; } Z - \text{average} = 31 \text{ nm.}$$

Naše chyba je opět statistická chyba 11 měření. Chyba Zetasizeru, která je zde uvedena je statistická chyba 3 měření. S ohledem na chybu měření vyšel hydrodynamický průměr určený naší aparaturou DLS téměř shodný s hodnotou z přístroje ZetasizerNano.

Závěr

Cílem této práce bylo sestavit otevřený systém pro měření velikosti nanočástic pomocí metody DLS. Ukázali jsme vliv polarizace a intenzity dopadajícího světla na vzorek s částicemi a vliv koncentrace disperze vzorku na výslednou velikost částice zjištěnou pomocí metody DLS. Vyhodnotili jsme měření etalonu Sigma200nm a neznámého vzorku částic ZnO a porovnali jsme výsledky z naší aparatury DLS s komerčním přístrojem Zetasizer Nano.

V experimentální části jsme na základě teorie sestavili aparaturu metody DLS pro měření velikosti částic a vytvořili program v prostředí MATLAB pro vyhodnocení naměřených dat a určení hydrodynamického průměru částic ve vzorku. Proměřili jsme etalon Sigma200nm, který je certifikovaný na diskové centrifuze od výrobce. Ukázali jsme, jak v měřených datech vypadá šum a možné druhy šumů, které mají vliv na přesnost měření. Měřili jsme s různými druhy lineární polarizace laserového světla na naší aparatuře DLS. Vhodné je zvolit vertikální lineární polarizaci laserového světla, což potvrzuje i teorie rozptylu světla.

Rozředěním původní koncentrace etalonu Sigma200nm od výrobce jsme získali koncentrační řadu, na které jsme dále sledovali vliv různě nastavených parametrů na určení hydrodynamického průměru částic ve vzorku. Vyzorovanými vztahy pro různě nastavené parametry na naší aparatuře DLS jsme se snažili nalézt optimální nastavení pro měření hydrodynamického průměru částic.

Závislost intenzity světla z laseru na koncentraci částic ve vzorku byla měřena na koncentrační řadě etalonu Sigma200nm a je nepřímo úměrná. Po dalších měření koncentrační řady se ukázalo vhodné nastavit intenzitu světla z laseru tak, aby bylo průměrné detekované napětí fluktuací rozptýleného světla okolo hodnoty udávané výrobcem, při které detektor snímá nejlépe. Protože pro nízké koncentrace částic ve vzorku je měření zatíženo velkou chybou z důvodu detekce nízkých frekvencí, zkusili jsme nastavit na detektoru frekvenční filtr dolní propust, který pro nízké koncentrace snížil chybu měření. Našli jsme vhodné rozmezí koncentrace částic ve vzorku pro etalon Sigma200nm, při které vycházel hydrodynamický průměr částic podobně, jako udává výrobce.

Po měření etalonu Sigma200nm, při kterém jsme odladili parametry naší aparatury DLS pro optimální určení hydrodynamického průměru částic, jsme proměřili neznámý vzorek částic ZnO. Pro kontrolu citlivosti naší aparatury DLS jsme veškeré měření porovnávali s komerčním přístrojem Zetasizer Nano, který je rovněž založen na metodě DLS.

Podařilo se nám sestavit otevřenou aparaturu DLS, která měří hydrodynamický průměr částic v tekutině. Stále je množství faktorů, které ovlivňují měření. Je potřeba tyto faktory vyzorovat a odstranit. Jednou z možností je použít stabilnější zdroj světla – HeNe laser, tím bychom snížili

vliv nízkých frekvencí. Pro snížení šumu při detekci fluktuací rozptýleného světla bychom mohli použít kvalitnější detektor s fotonásobičem, zkrátit dráhu laserového světla či zakrytovat aparaturu proti prachu. Pro lepší měření při vyšších koncentracích vzorku částic by se dalo využít otevřeného systému aparatury a přidat metodu DWS (Diffusing Wave Spectroscopy), která snímá několikanásobný rozptyl světla kamerou.

Motivací pro sestavení otevřeného systému byla možnost změny parametrů metody DLS nebo podmínek měření, při kterých analyzujeme vzorek. Mít otevřený systém metody DLS má své výhody, můžeme přímo měnit parametry měření. Avšak má i své nevýhody, zejména prach v laboratoři má vliv na detekci rozptýleného světla v podobě šumu.

Použitá literatura

- [1] SALEH, Bahaa E. A. a Malvin Carl TEICH. *Základy fotoniky: Fundamentals of photonics*. Praha: Matfyzpress, 1996. ISBN 80-85863-00-6.
- [2] MALÝ, Petr. *Optika*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Karolinum, 2013. ISBN 978-80-246-2246-0.
- [3] 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, 952 s. ISBN 978-0-521-64222-4 978-0-521-63921-7.
- [4] NAVE, Rod. Classification of Polarization. *HyperPhysics* [online]., 1 [cit. 2021-5-17]. Dostupné z: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/phyopt/polclas.html>.
- [5] KOMRSKA, Jiří. *Difrakce, rozdělení difrakčních jevů a difrakční integrály* [online]. [cit. 2021-5-17]. Dostupné z: <http://physics.fme.vutbr.cz/~komrska/Difrakce/KapD02.pdf>. Vysoké učení technické v Brně.
- [6] TWERSKY, Victor. Rayleigh Scattering. *Applied Optics* [online]. 1964, **3**(10) [cit. 2021-5-17]. ISSN 0003-6935. Dostupné z: doi:10.1364/AO.3.001150.
- [7] TUCHIN, Valery V. Polarized light interaction with tissues. *Journal of Biomedical Optics* [online]. 2016, **21**(7) [cit. 2021-5-17]. ISSN 1083-3668. Dostupné z: doi:10.1117/1.JBO.21.7.071114.
- [8] BOHREN, Craig F. a Donald R. HUFFMAN. *Absorption and scattering of light by small particles*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. ISBN 978-0-471-29340-8 978-0-471-05772-7.
- [9] ATKINS, P. W. a Julio DE PAULA. *Atkins' physical chemistry*. 9th ed. Oxford: Oxford University Press, c2010. ISBN 978-0-19-954337-3.
- [10] *Debyeova délka – Aldebaran Glossary* [online]. [cit. 2021-5-17]. Dostupné z: <https://www.aldebaran.cz/glossary/print.php?id=80>. Učebnice. České vysoké učení technické v Praze.
- [11] PECORA, Robert. *Dynamic light scattering: applications of photon correlation spectroscopy*. New York: Plenum Press, 1985. ISBN 978-0-306-41790-0.
- [12] EINSTEIN, Albert a Robert BROWN. *Investigations on the theory of the Brownian movement*. Repr. of Methuen ed. 1926. [New York]: Dover Publications, 1967. ISBN 978-0-486-60304-9.
- [13] BARTOVSKÁ, Lidmila a Marie ŠIŠKOVÁ. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5. přeprac. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 978-80-7080-579-4.
- [14] MALVERN, Ed., „Measuring Latex Standards by Dynamic Light Scattering“, s. 4.
- [15] International Standard, „Methods for Determination of Particle Size Distribution Part 8: Photon Correlation Spectroscopy. International Organization for Standardization (ISO).“ ISO13321.

- [16] EDVADRSSON, Malin. *Six measurement techniques for nanoparticle size characterization* [online]. [cit. 2021-5-17]. Dostupné z: <https://www.biolinscientific.com/blog/six-measurement-techniques-for-nanoparticle-size-characterization>.
- [17] MINELLI, Caterina, Aneta SIKORA, Raul GARCIA-DIEZ, Katia SPARNACCI, Christian GOLLWITZER, Michael KRUMREY a Alex G. SHARD. Measuring the size and density of nanoparticles by centrifugal sedimentation and flotation. *Analytical Methods* [online]. 2018, **10**(15), 1725-1732 [cit. 2021-5-17]. ISSN 1759-9660. Dostupné z: doi:10.1039/C8AY00237A.
- [18] FILIPE, Vasco, Andrea HAWE a Wim JISKOOT. Critical Evaluation of Nanoparticle Tracking Analysis (NTA) by NanoSight for the Measurement of Nanoparticles and Protein Aggregates. *Pharmaceutical Research* [online]. 2010, **27**(5), 796-810 [cit. 2021-5-17]. ISSN 0724-8741. Dostupné z: doi:10.1007/s11095-010-0073-2.
- [19] *How TRPS Works* [online]. Izon Science [cit. 2021-5-17]. Dostupné z: <https://izon.com/how-trps-works/>.
- [20] KUBÍNEK, Roman, Milan VŮJTEK a Radek ZBOŘIL. *Mikroskopie atomárních sil a její aplikace při studiu povrchu a nanocástic* [online]. , 4 [cit. 2021-5-17]. Dostupné z: <http://atmilab.upol.cz/texty/14kf02-t.pdf>.
- [21] KUBÍNEK, Roman. *Jak měřit „NANO“ – Nástroje pro měření a vyhodnocování nanostruktur* [online]. , 30 [cit. 2021-5-17]. Dostupné z: https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/granty/merit_nano.pdf.
- [22] ØGENDAL, Lars. *Light Scattering Demystified Theory and Practice* [online]. University of Copenhagen, 2019 [cit. 2021-5-17]. Dostupné z: https://www.nbi.dk/~ogendal/personal/lho/lightscattering_theory_and_practice.pdf.
- [23] GLATTER, Otto. *Scattering methods and their application in colloid and interface science*. Amsterdam, Netherland: Elsevier, 2018. ISBN 978-0-12-813581-5.
- [24] HOFMANN, Jaroslav a Marie URBANOVÁ. *Fyzika I*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2011. ISBN 978-80-7080-777-4.
- [25] „Dynamic Light Scattering(aka QLS, PCS)”. Oxford University Press.
- [26] MALVERN, ed., „Dynamic Light Scattering Training”. ATA Scientific. [Online]. Dostupné z: www.atascientific.com.au
- [27] BROWN, Wyn, ed. *Dynamic light scattering: the method and some applications*. Editor Wyn BROWN. Oxford [England]: Clarendon Press ;, 1993, 735 s. Monographs on the physics and chemistry of materials. ISBN 978-0-19-853942-1.
- [28] MALVERN, ed., „Zetasizer Nano series”. [Online]. Dostupné z: www.malvern.com

Příloha A – kód pro vyhodnocení měření na naší aparatuře DLS

Funkce pro metodu CUMULANT namodelování korelačních dat:

```
function [fitresult, gof] = createFit(t, lng2)
% Vstupní data:
% t - časový vektor měření
% lng2 - korelační data po zlogaritmování

% Výstupní data:
% fitresult - výpis parametrů z CUMULANT namodelování korelačních dat
% gof - výsledky statistické shody namodelování
%% Data pro modelování.
[xData, yData] = prepareCurveData( t, lng2 );

% nastavení parametrů modelování pro CUMULANT metodu.
ft = fittype( '(a)-2*c*t+k^2*t^2', 'independent', 't', 'dependent',
'g2' );
opts = fitoptions( 'Method', 'NonlinearLeastSquares' );
opts.Algorithm = 'Levenberg-Marquardt';
opts.Display = 'Off';
opts.Robust = 'Bisquare';
opts.StartPoint = [0.362903438203221 0.501809589371405
0.278498218867048];

% Namodelování dat.
[fitresult, gof] = fit( xData, yData, ft, opts );
coeffvalues(fitresult);
end
```

Funkce pro výpočet hydrodynamického průměru d(H):

```
function dh = calcDh(c)
lamda = 532.5e-9; % vlnová délka laseru
nv = 1.333; % index lomu tekutiny, v které jsou částice
T = 295; % teplota v laboratoři
k = 1.380649e-23; % Boltzmanova konstanta
fi = pi/2; % úhel pod kterým snímame intenzitu rozptylu světla detek-
torem
es = 0.001; % dynamická viskozita tekutiny, v které jsou částice
% c - parametr z CUMULANT namodelování korelačních dat
q = (4*pi*nv*sin(fi/2))/lamda;
DD = c/q^2; % difuzní koeficient
dh = (k*T)/(3*pi*es*DD); % hydrodynamický průměr částic
end
```

Funkce pro načtení n-.xlsx souborů a vyhodnocení jednotlivých měření:

```
function [res,meanI] = autocorDLS(n,pathname,plotname)
% Vstupní data
% n - počet měření
```

```

% pathname - string, odkaz na umístění souboru s .xlsx daty z měření
DLS
% plotname - string, pojmenování daného měření
% Výstupní data
% res - matice výsledků d(H) a PDI pro n-měření
% meanI - průměrná hodnota detekovaných fluktuací
res = zeros(n,2); % inicializace proměnné res
for i = 1:n
    fname = sprintf('%s_%d',pathname,i-1);
    DATA = xlsread(fname); % vektor vstupních dat v souboru .xlsx
    I = DATA(:,1); % naměřené napětí resp. intenzita fluktuací
    meanI = mean(I); % střední hodnota detekovaného napětí fluktuací
    t = linspace(0,1,length(I))'; % čas měření
    l = length(I);
    I = I(1:l);
    t=t(1:l);
    % možnost nastavení digitálního filtru
%     Fs = 200000;
%     I = highpass(I,30,Fs); %pouze pro DIGI filtr
    % autokorelace
    g2 = ifft(fft(I).*conj(fft(I)));
    % normování
    g2 = (g2-min(g2))/(max(g2)-min(g2));
    % odříznutí nízko-frekvenčního šumu
    tr = 0;
    for j=30:length(g2)-1
        if g2(j)<g2(j+(1:30))
            tr=j;
            break;
        end
    end
    gg2 = g2;
    gg2(tr:end)=0;% zamění všechny hodnoty vyšší než trshthold za 0
    gg2(gg2==0) = [];
    L = length(gg2);
    tt = t(1:L);
    % CUMULANT namodelování předpisem  $\exp(\log(a)-2*c*t+k^2*t^2)$ 
    lng2 = log(gg2);
    fitresult = createFit(tt,lng2);
    koef = coeffvalues(fitresult);
    c = koef(2); % parametr z předpisu namodelování pro výpočet d(H) a
PDI
    k = koef(3);% parametr z předpisu namodelování pro výpočet PDI
    pdi = k/c^2; % výpočet PDI
    dh = calcDh(c); % výpočet d(H)
    % výpis výsledků z měření
    write = sprintf('%s dh = %d m \n pid = %d \n U = %d V', plotname,
dh, pdi, meanI);
    % vykreslení výsledků.
    figure('Name',write)
    grid on
    subplot(2,2,1)
    plot(t,I)
    title('Naměřená data')
    xlabel('t [s]')
    ylabel('U [V] (resp. I [W])')
    subplot(2,2,2)
    semilogx(t(1:l-200),g2(1:l-200),'.')
    title('Normovaná korelační funkce  $g2(\tau)$ ,  $\ln(\tau)$ ')
    xlabel('ln(\tau) [s]')
    ylabel('g2(\tau)')

```

```

subplot(2,2,3)
semilogx(tt,gg2, '.')
title('Normovaná korelační funkce g2(\tau), ln(\tau)')
xlabel('ln(\tau) [s]')
ylabel('g2(\tau) [1]')
subplot(2,2,4)
plot(fitresult, tt, lng2);
title('CUMULANT')
xlabel('\tau [s]')
ylabel('ln (g2) [1]')
res(i,1) = dh;
res(i,2) = pdi;
end
end

```

Spouštěcí skript pro vyhodnocení n-měření, vykreslení a výpis výsledků jednotlivých měření:

```

clear
clc
%format long
% cesta umístění souboru s .xlsx daty
pathname = 'C:\Users\MP\Desktop\BP\data\me-
reni_16_03_21_Vaclav_vlivSUMaKoncentrace\eta-
lon_sigma200nm_c0,01_5mW\sigma200nm_c0,01_5mW'; %název dokumentu a xls
souboru
n = 11; % počet měření
plotname = 'sigma200nm, c=0,01%'; % popis měření daného vzorku
[res,meanI] = autocorDLS(n,pathname,plotname); %
smod = std(res); % směrodatná odchylka výsledků d(H) a PDI
res2 = res;
pr2 = mean(res2); % průměr výsledků d(H) a PDI
kres = abs(res2(:,1)-pr2(:,1))<3*smod(1); % kontrola dat ze statistiky
res = res(kres,:);
prumer = mean(res)';
sd = std(res)';
dhnmm = prumer(1).*10^9; %převod na d(H) v [nm]
deldhnmm = sd(1).*10^9; %směrodatná odchylka d(H)
pid = prumer(2); % PDI
delpid = sd(2);
U = meanI.*10^3; % průměrné detekované napětí fluktuací
% Výpis výsledků
w = sprintf('%s: \n d(H) = (%.2f\x00B1%.2f)nm \n PDI =
(%.2d\x00B1%.2d) \n U = %.2f mV', plotname, dhnmm, deldhnmm, pid, del-
pid, U);
disp(w)

```