Письма в ЖЭТФ, том 28, вып.9, стр. 592 – 596 *5 ноября 1978 г.*

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМЫ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОГО СМЕШЕНИЯ

А.В.Ломакин, В.А.Носкин

Теоретически и экспериментально показано, что для анизотропных частиц, помещенных в ламинарный поток с поперечным градиентом скорости, спектр самобиений будет содержать отщепленные линии, анализ положения и формы которых дает информацию об анизотропии этих частиц и распределении их по размерам.

Для исследования макрочастиц в растворах широко применяется техника оптического смешения (Light beating spectroscopy) [1]. Ее преимущество перед традиционными гидродинамическими, седиментационными, оптическими и другими методами в том, что она позволяет быстро и с большой точностью получать ту же информацию о системе, не внося при этом в нее никаких возмущений.

Суть ее в следующем. Исследуемый образец облучается монохроматическим излучением лазера. Различные движения частиц в растворе (трансляционная и вращательная диффузии, движение под воздействием внешних полей, химические реакции и т.д.) приводят к изменению спектральных свойств падающего света. Определяя с большой точностью эти изменения, т.е. измеряя разностный эффект, можно судить о поведении частиц в растворе. Поскольку речь идет об относительно крупных объектах (более 100 Å), вносящих малые изменения в спектральные свойства падающего света $\left(\dfrac{\Delta\lambda}{\lambda} \sim 10^{-14} \div 10^{-11}\right)$, появляется возможность анализировать эффект современными мощными радиотехническими методами. В частности к ним относятся спектрометры реального масштаба времени [2].

Особенно перспективно применение данной методики к системам, не находящимся в термодинамическом равновесии [3]. Определяя "отклик" системы на внешнее возмущение, можно существенно расширить информацию об ее кинетических характеристиках, а также о распределении исследуемых частиц по размерам или другим параметрам. Совершенно очевидно, что при этом решающее значение имеет удачный выбор возмущающего поля.

Тем и интересен случай, рассмотренный в данной работе: возникновение динамических эффектов в поле гидродинамических сил потока с поперечным градиентом скорости. Идеологически эта задача наиболее близка динамооптическому эффекту Максвелла, с той разницей, что кроме ориентирующего действия потока, нас интересует динамическое поведение в нем асимметричных частиц, позволяющее получить бо́льшую информацию, чем в широко распространенной технике двойного лучепреломления в потоке [4].

Идея метода такова: частица в потоке с градиентом скорости находится во вращательном движении; при этом ее формфактор испытывает периодическую модуляцию, что, как и показано в этой работе, приводит к появлению в спектре рассеянного света линий, отщепленных на частоту этого вращения. Задача рассмотрена нами теоретически и проиллюстрирована экспериментально. Наиболее интересными результатами теоретического исследования являются: а) получение уравнений движения для широкого класса объектов – жестких аксиально-симметричных частиц; б) определение периода движения оси частицы, который оказался независящим от ее начальной ориентации. Последнее обстоятельство особо важно, так как в противном случае, после усреднения по ориентациям частиц, эффект оказался бы "замазанным".

Приведем вкратце этапы теоретического анализа. Пусть частица, направление оси которой задается единичным вектором n_i находится в потоке жидкости с градиентом скорости w_{ik} и при этом имеет мгновенную угловую скорость Ω_i . Строго говоря, поток, обтекающий вращающееся анизотропное тело нестационарен, однако, как можно показать, в ламинарном потоке (число Рейнольдса $R \ll 1$) эффекты, связанные с нестационарностью, а также с инерцией частиц, малы по параметру R. Если пренебречь указанными эффектами, то угловая скорость, естественно пропорциональная w_{ik} , будет определяться только мгновенным положением оси:

$$\Omega_i = D_{ikl}(\mathrm{n})\, w_{kl} \,, \tag{1}$$

Для выяснения структуры тензора D_{ikl} заметим, что он связывает аксиальный вектор Ω_i и полярный тензор w_{kl} и поэтому содержит единичный полностью антисимметричный тензор ϵ_{ikl} . Это условие, вместе с требованием инвариантности уравнения (1) относительно перехода к вращающейся системе координат позволяет определить D_{ikl} :

$$D_{ikl} = \frac{1}{2}\,\epsilon_{ikl} + \frac{a}{2}\left(\epsilon_{ikm} n_m n_e + \epsilon_{ilm} n_m n_k\right). \tag{2}$$

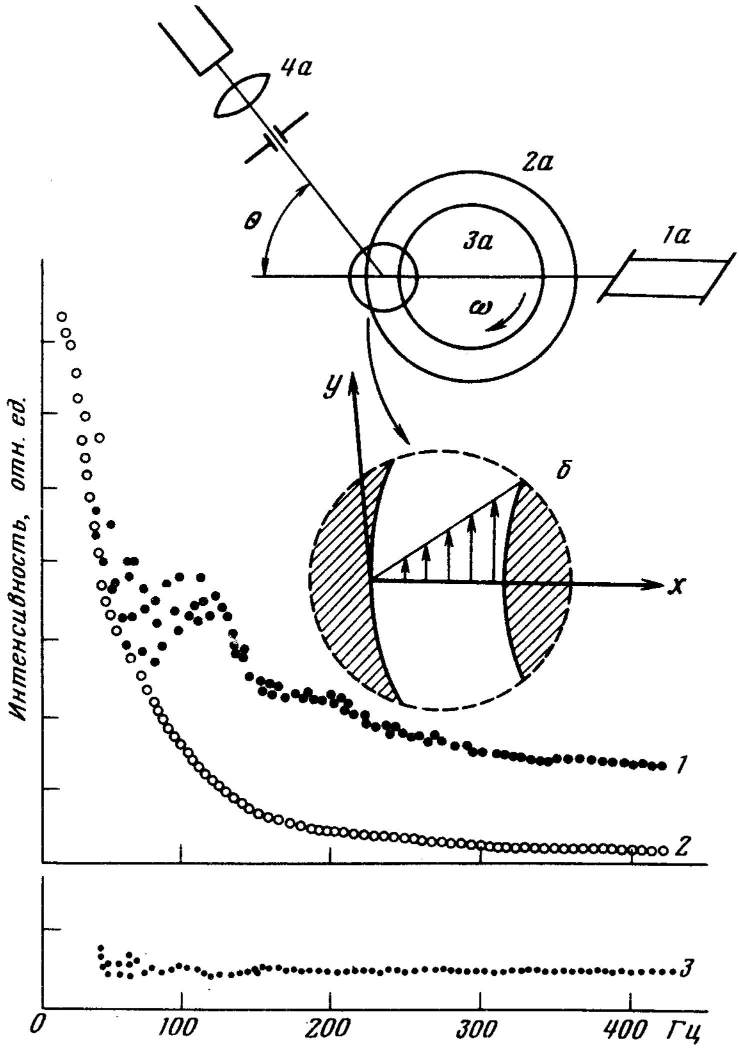
Подставляя соотношения $(1, 2)$ в уравнение движения оси частицы

$$\frac{dn_i}{dt} = \epsilon_{ikl}\,\Omega_k n_e \,, \tag{3}$$

можно определить временную зависимость $n_i(t)$, которая оказывается периодической с периодом T, равным

$$T = \frac{4\pi}{w\sqrt{1-a^2}}, \qquad (4)$$

вне зависимости от начальных условий. (Отметим, что для частиц с более низкой симметрией движение вообще перестает быть периодическим).



Оптическая схема эксперимента и полученные спектрограммы для трех случаев: *1* – раствор *ε, coli* при наличии градиента скорости; *2* – раствор *ε, coli* при неподвижном роторе; *3* – раствор латексов $d \sim 1$ мкм при наличии градиента скорости. Во всех случаях: угол рассеяния $\theta = 90°$, полоса обзора 500 гц, спектральное разрешение 2,5 гц. На схеме: 1*а* – лазер ЛГ-38; 2*а* и 3*а* – статор и ротор, зазор между которыми заполняется исследуемым веществом; 4*а* – ФЭУ с линзой и коллиматором, *б* – эпюра скоростей в зазоре кюветы

Параметр a, появившийся в (2), характеризует анизотропию частицы. Из анализа уравнений движения следует, что $-1 < a < 1$ ($a = -1$ – бесконечно длинный цилиндр, $a = 1$ – бесконечно тонкий диск: для сферы $a = 0$). Вычисление параметра анизотропии требует полного решения гидродинамической задачи обтекания тела потоком с градиентом скорости, что в общем случае – чрезвычайно сложная проблема. В частном же случае эллипсоида вращения, он связан с отношением осей p формулой (5):

$$a = \frac{1 - p^2}{1 + p^2} \cdot \tag{5}$$

В качестве объекта исследования была выбрана взвесь бактерий Escherichia Coli (кишечная палочка), размеры которых (длина 2 мкм и более, диаметр 0,8 мкм) обеспечивали значительную величину ожидаемого эффекта. Экспериментальные результаты, подтверждающие основные выводы теоретического рассмотрения, изображены на рисунке ,где, кроме того, схематически изображена оптическая часть установки. Электронная часть установки не отличалась от описанной нами ранее [2].

На графике (кривая *1*) хорошо видна отщепленная линия, а при более тенденциозном рассмотрении и следующая гармоника. Величина отщепления $\sim$120 гц. В наших экспериментах частота вращения ротора радиусом $R = 18$ мм составляла $f = 36$ гц. При зазоре $d = 2$ мм, это соответствовало градиентам скорости $w = 2\pi f R/d \sim 2 \cdot 10^3$ сек$^{-1}$. Используя формулы (4,5), можно найти отношение осей эквивалентного эллипсоида. Полученное значение $p \sim 2{,}3$ находится в хорошем согласии с визуально наблюдаемым.

Для сравнения на рисунке приведены данные для того же раствора при покоящемся роторе (кривая *2*) и при наличии градиента скорости, но для сферических частиц (латексы $\varnothing \sim 1$ мкм, кривая *3*). Нулевой эффект в последнем случае связан с отсутствием модуляции формфактора. Сопоставляя кривые *1* и *2*, мы видим, что ширина отщепленного пика (кривая *1*) превышает диффузионную (кривая *2*), что вполне коррелирует с полидисперсностью выбранного объекта.

В заключение укажем, что основным фактором, определяющим пределы применимости данного метода, является размер частиц; в случае частиц, размеры которых слишком малы по сравнению с длиной волны света, эффект модуляции формфактора будет незаметен. Теоретическая оценка дает минимально необходимый размер частиц порядка 100 Å.

Институт ядерной физики
им. Б.П.Константинова
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
28 сентября 1978 г.

Литература

[1] H.Z.Cummens, E.R.Pike. Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy. Plenum Press, N.-Y., 1974; B.Chu. Laser Light Scattering. Academic Press, N.-Y.,1974.

[2] Ю.С.Капшин, В.В.Клюбин, В.А.Носкин, Я.М.Отчик, Н.М.Рейнов. ЖТФ, 10, 2175, 1978.

[3] B.J.Berne, R.Pecora. Dynamic Light Scattering. John Wiley & sons, inc., N.-Y., 1976.

[4] В.А.Цветков, В.Е.Эскин, С.Я. Френкель. Структура макромолекул в растворах. М., 1964.

[5] A.Peterlin. Z. Phys., 111, 232, 1938.