

## UČEBNÍ MATERIÁL K ÚLOZE Z ROZPTYLU SVĚTLA

### Název úlohy:

Stanovení difuzního koeficientu a hydrodynamického poloměru micel blokového kopolymeru v roztoku z měření korelačních časů dynamickým rozptylem světla.

### Zadání:

- 1) Metodou dynamického rozptylu světla změřte korelační časy odpovídající pohybu micel trojblokového kopolymeru v roztoku pod několika různými rozptylovými úhly při 25 °C.
- 2) Z naměřených korelačních časů vypočítejte difuzní koeficient polymerních micel v roztoku a ověřte, že nezávisí na rozptylovém úhlu.
- 3) Získaný difuzní koeficient použijte k výpočtu hydrodynamického poloměru micel podle Einstein-Stokesova vztahu.

### Postup měření:

Micelární roztok trojblokového kopolymeru máte k dispozici v zatavené ampuli, sloužící jako kyveta se vzorkem. Jedná se o odprášený 0.5% roztok kopolymeru v dioxanu. Kopolymer je složen z bloku hydrogenovaného polybutadienu o  $M_w = 50$  tis. g/mol, na jehož obou koncích jsou navázány bloky polystyrenu, každý o  $M_w = 10$  tis. g/mol. Makromolekuly kopolymeru jsou v roztoku dioxanu při pokojové teplotě uspořádány do micel s alifatickým jádrem a polystyrenovou slupkou.

K měření dynamického rozptylu světla slouží přístroj firmy ALV pro měření statického a dynamického rozptylu světla. Zařízení sestává z He-Ne laseru jako kontinuálního zdroje primárního monochromatického světla o  $\lambda = 633$  nm, štěrbinu automaticky nastavující intenzitu primárního světla, čočky fokusující paprsek do kyvety se vzorkem umístěné v lázni s imersní kapalinou v temperované komoře vzorku. Součástí zařízení je dále systém detekce rozptýleného světla umístěný na pohyblivém rameni goniometru, které umožňuje měnit rozptylový úhel  $\theta$  v rozmezí  $(0 \div 150)^\circ$  s přesností  $\pm 0.001^\circ$ . Rozptýlené záření je po průchodu optickým systémem detekováno dvěma lavinovými diodami s čítači fotonů. K analýze dynamicky rozptýleného světla se používá směšovací spektrometr s homodynňí detekcí využívající časových korelací fotoproudu. Celé zařízení je ovládáno počítačem s firemním software ALV-5000, který současně slouží k měření časových korelací fotoproudu ve formě autokorelační funkce  $G^{(2)}(\tau)$ . K výpočtu korelačního času z této funkce používáme program GenR, což je profesionální program GENDIST upravený pro použití na počítačích pracujících v operačním systému Windows 2000 na Ústavu makromolekulární chemie AV ČR.

Kyvetu se vzorkem v držáku umístíte do komory temperované na 25 °C při uzavření štěrbině a uzavřených clonách a) bránících přístupu primárního paprsku do komory vzorku a b) před detektorem, chránícím měřicí diody před nadměrným osvětlením rozptýleným světlem. V programu ALV 5000 nastavíme požadovaný rozptylový úhel nebo běh, který úhly automaticky mění, délku doby měření – cca 2 minuty, název výstupního souboru (resp. souborů v případě nastavení automatického běhu); přesvědčíme se, že je uzavřena štěrbina primárního paprsku. Pak teprve otevřeme obě clony a spustíme měření. Výsledná data v souborech načteme programem GenR, v němž vyhodnotíme odpovídající korelační časy.

## Princip měření:

Dynamický (kvazielastický) rozptyl světla je spektroskopickou metodou, při níž se měří frekvenční rozšíření spektrální čáry monochromatického primárního paprsku, rozptýleného na optických nehomogenitách zkoumaného vzorku. K rozšíření spektrální čáry rozptýleného světla dochází v důsledku optického Dopplerova jevu na rozptylujících hmotných částicích pohybujících se vůči detektoru Brownovým pohybem. Rozšíření spektrální čáry paprsku rozptýleného zředěným micelárním roztokem je dáno především rozptylem na volnou izotropní difuzi se pohybujícími micelami v roztoku. Velikost rozšíření spektrální čáry, kterou udává pološířka spektra  $\Gamma$ , je pak úměrná rychlosti difuzního pohybu micel. Ta závisí na viskozitě okolí (díky dostatečnému zředění roztoku tvoří okolí micel dioxan) a na teplotě, kterou během experimentu udržujeme konstantní.

Rozšíření spektrální čáry je vzhledem k relativně pomalému pohybu z makromolekul složených micel v roztoku (např. ve srovnání s molekulami plynu ve vzduchu) nepatrné, což znamená, že k analýze spektra nelze použít klasické metody optické spektroskopie, které mají mez rozlišovací schopnosti  $\Delta\nu/\nu > 10^{-7}$  Hz, zatímco pohyb makromolekul v roztocích zpravidla vyžaduje měření spektra o šířce  $\Delta\nu = 10^2$  až  $10^6$  Hz, což vyžaduje zařízení s rozlišovací schopností  $\Delta\nu/\nu = 10^{-8}$  až  $10^{-11}$  Hz.

Je proto nutné použít **směšovací spektroskopie**, která využívá té skutečnosti, že frekvenční modulace primárního světla, způsobené pohybem rozptylujících makromolekulárních optických nehomogenit, jsou nízkofrekvenční a lze je po separaci od vysoké frekvence nosné vlny, kterou tvoří primární světelný paprsek, analyzovat elektronicky. K tomu účelu byly – podobně jako ve sdělovací elektronice – vypracovány dva základní detekční postupy, **homodynní** a **heterodynní**. V obou případech se informace o optickém spektru získávají buď frekvenční analýzou fotoproudu, nebo časovou analýzou korelačního proudu – **korelační spektroskopii**, což je náš případ.

Částice pohybující se nezávisle jsou tedy zdrojem frekvenčních i časových fluktuací elektrického pole. Časové fluktuace elektrického pole lze popsat autokorelační funkcí registrovatelného fotoproudu  $G^{(2)}(\tau)$

$$G^{(2)}(\tau) = \langle i(t) i(t+\tau) \rangle$$

definovanou jako časově průměrovaný součin fotoproudu v čase  $t$  a  $t+\tau$ , kde  $\tau$  představuje časové zpoždění.

V případě rozptylu světla identickými sférickými částicemi lze funkci  $G^{(2)}(\tau)$  vyjádřit jako jednoduchou exponenciálu

$$G^{(2)}(\tau) = A e^{-2\tau/\tau_c} + B,$$

kde  $A$  a  $B$  jsou konstanty a  $\tau_c$  charakteristický korelační čas, který je roven reciproké hodnotě pološířky optického spektra  $\Gamma$

$$\tau_c = \Gamma^{-1}.$$

Na základě Wienerova-Khintchinova teorému lze ukázat, že  $G^{(2)}(\tau)$  je sdružena Fourierovou transformací s výkonovým spektrem fotoproudu  $P_i^+(\Delta\omega)$

$$P_i^+(\Delta\omega) = 2\langle i \rangle^2 \frac{2\Gamma\pi^{-1}}{(\Delta\omega)^2 + (2\Gamma)^2},$$

kteřé bychom získali ze signálu diody frekvenční analýzou sumací příspěvků všech možných dvojic  $\omega_i, \omega_j$ , z nichž je optické spektrum složeno, pokud bychom vzali v úvahu pouze kladné hodnoty  $\Delta\omega$ , pro které má toto spektrum fyzikální smysl.  $\langle i \rangle$  je časově průměrovaný fotoproud a  $\Gamma$  je pološířka spektra.

Dá se dokázat (Berne, Pecora), že optické spektrum  $I(\omega)$  světla rozptýleného systémem identických sférických částic, jejichž pohyb je řízen volnou izotropní difuzí, (polymerní micely námi zkoumaného systému takovému modelu dostatečně přesně odpovídají) je Lorentzova křivka, symetrická kolem frekvence primárního světla  $\omega_0$  ( $\omega = 2\pi\nu$  a  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$  jsou kruhové frekvence).

$$I(\omega) = \langle I \rangle \frac{\Gamma\pi^{-1}}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2},$$

kde  $\langle I \rangle$  je časově průměrovaná intenzita rozptýleného světla a  $\Gamma$  je pološířka spektra, pro kterou platí:

$$\Gamma = q^2 D = \tau_c^{-1},$$

kde  $D$  je translační difusní koeficient (MMM 8, kap. 11) a  $q$  je velikost rozptylového vektoru definovaná:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}.$$

$\lambda$  je vlnová délka světla ve vakuu,  $n$  je index lomu prostředí,  $\theta$  je již zmíněný rozptylový úhel, což je úhel, který spolu svírají vlnové vektory primárního a rozptýleného paprsku (vlnové vektory mají směr šíření příslušných paprsků).

Z difuzního koeficientu  $D$  je pak možno stanovit poloměr  $R_H$  studovaných částic (hydrodynamický poloměr micel) pomocí Stokes-Einsteinova vztahu:

$$D = kT/6\pi\eta R_H,$$

v němž  $k$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  absolutní teplota a  $\eta$  viskozita rozpouštědla při dané teplotě (pro dioxan:  $\eta^{25} = 1.212$  cP).

## Literatura:

- MMM 7 ... Malé makromolekulární monografie svazek 7, Edice ÚMCH ČSAV, 1970.  
 MMM 8 ... Malé makromolekulární monografie svazek 8, Edice ÚMCH ČSAV, 1971.  
 Berne B. J., Pecora R.: *Dynamic light scattering*. John Wiley and Sons, New York, 1976.  
 Koňák Č., Štěpánek P., Sedláček B.: *Čes.čas.fyz.* [sekce A], 34 (1984), 497-502.  
 Brown W.: *Dynamic Light Scattering*. Clarendon Press, Oxford, 1993.