

УДК 544.353.3:535.36

О КОРРЕЛЯЦИОННЫХ ФУНКЦИЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА РАСТВОРАМИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2022 г. А. В. Орлова^{а,*}, Т. В. Лапгинская^б, Л. О. Кононов^а

^аИнститут органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

^бМГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва, Россия

*e-mail: zzzoka@gmail.com

Поступила в редакцию 18.01.2022 г.

После доработки 18.01.2022 г.

Принята к публикации 20.01.2022 г.

На примере раствора метил(фенил-5-трифторацетиамидо-4,7,8,9-тетра-*O*-ацетил-3,5-дидезокси-2-тио-*D*-глицеро- β -*D*-галакто-нонулопиранозид)оната в ацетонитриле показана корректность измерения и обработки унимодальных корреляционных функций, полученных в экспериментах динамического рассеяния света растворами низкомолекулярных веществ.

Ключевые слова: динамическое рассеяние света, наноразмерные светорассеивающие частицы, структура растворов, растворы низкомолекулярных веществ, унимодальная корреляционная функция, неводные растворы

DOI: 10.31857/S0044453722070238

Недавно стали появляться работы [1–6], посвященные динамическому рассеянию света (ДРС) растворами низкомолекулярных веществ, с описанием и обсуждением наноразмерных светорассеивающих частиц. Эти наблюдения проводились как в водных растворах [1, 3, 5], так и в неводных [2, 4, 6]. В настоящей работе мы рассмотрим корректность измерения и обработки унимодальных корреляционных функций (КФ), полученных в экспериментах ДРС растворами низкомолекулярных веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетонитрил (MeCN) перегоняли в атмосфере аргона над P₂O₅, а затем над CaH₂ и хранили над молекулярными ситами 3 Å в атмосфере аргона. Метил(фенил-5-трифторацетиамидо-4,7,8,9-тетра-*O*-ацетил-3,5-дидезокси-2-тио-*D*-глицеро- β -*D*-галакто-нонулопиранозид)онат (**1**) получен согласно опубликованным методикам [7]. Растворы для физико-химических исследований были приготовлены непосредственно перед измерением раствором навески в MeCN в мерной колбе (2 мл) и дальнейшим фильтрованием (4 раза) полученного раствора через мембранный фильтр (0.45 мкм, PTFE, диаметр 13 мм, Chromafil (Macherey-Nagel, ФРГ); для каждого образца использовали отдельный фильтр).

Измерения интенсивности рассеянного света выполняли с помощью гониометра-коррелятора

ALV 5000/6010 (Ланген, Германия) при угле рассеяния $\theta = 150^\circ$ с использованием стеклянных (Pugex) кювет диаметром 1 см и HeNe-лазера (633 нм) в качестве источника света. Мощность лазера составляла 23 мВт. Рассеивающую ячейку термостатировали при $20 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Чтобы получить корреляционные функции интенсивности $g^2(\tau)$, данные были усреднены по 20 независимым измерениям (общее время эксперимента составило 20 мин).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ниже приведены полученные в эксперименте КФ рассеяния растворами производного нейрамина кислоты **1** в MeCN при различных концентрациях (рис. 1а).

Все представленные КФ являются унимодальными в соответствии с результатами подбора, полученными с помощью программного обеспечения CONTIN [8, 9]. Для случая, когда распределение частиц по размерам узкое, время затухания τ_0 можно определить простой линеаризацией функции, если ординату представить в логарифмическом масштабе (рис. 1б). Как видно, даже для самой маленькой концентрации 0.035 М мы имеем два десятка экспериментальных точек ($t < 3$ мкс) для того, чтобы вычислить время τ_0 методом наименьших квадратов.

Таким образом, как показывает практика, возможность измерения наименьшего характерного времени не является ограничением метода.

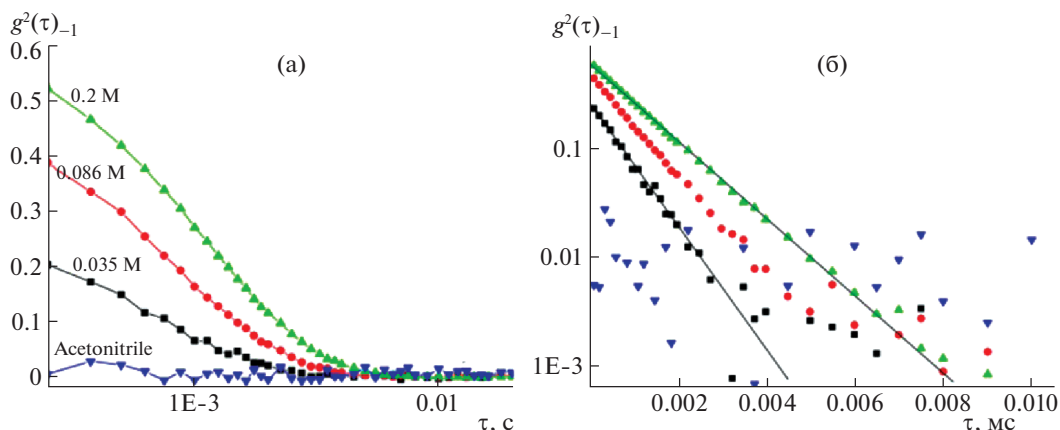


Рис. 1. Данные динамического рассеяния света (ДРС), корреляционные функции для растворов **1** в безводном MeCN с концентрациями: черные квадраты – 0.035 моль/л, красные круги – 0.086 моль/л, зеленые треугольники – 0.2 моль/л, синие обратные треугольники – чистый ацетонитрил.

Ограничением является интенсивность рассеяния (статического) от частиц I по сравнению с интенсивностью рассеяния от растворителя I_{solv} .

В случае, если частицы движутся независимо (броуновское движение), время затухания КФ поля $G_1(\tau)$ следующим образом [10, 11] связана с коэффициентом диффузии D

$$G_1(\tau)_{q=\text{const}} = \exp(-\Gamma\tau) = \exp(-Dq^2\tau). \quad (1)$$

В стандартных установках измеряют КФ не поля, а интенсивности рассеянного света

$$G_2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle \langle I(t+\tau) \rangle} = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{(\langle I(t) \rangle)^2}. \quad (2)$$

Эта функция связана с функцией корреляции поля соотношением Зигерта

$$G_2(\tau) = 1 + \beta_0 G_1^2(\tau). \quad (3)$$

В формуле (3) β_0 традиционно называют параметром когерентности. В современных установках по ДРС производитель доводит когерентность до единицы

$$g_2(\tau) = \frac{G_2(\tau) - G_2(\infty)}{G_2(\infty)} = \frac{G_2(\tau)}{G_2(\infty)} - 1. \quad (4)$$

Функция $g^2(\tau)$ изменялась бы от нуля до единицы, если бы $G_2(\infty)$ было равно интенсивности рассеяния только от частиц. Однако рассеяние от растворителя и от частиц разделить нельзя, и КФ: нормируется на квадрат среднего от суммы интенсивностей:

$$\begin{aligned} g_2(\tau) &= \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{(\langle I(t) \rangle + \langle I_{\text{solv}}(t) \rangle)^2} - 1 = \\ &= \beta \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{(\langle I(t) \rangle)^2} - 1, \end{aligned} \quad (5)$$

где β – нормировочная константа, определяющая как бы контраст КФ. Например, если $\langle I(t) \rangle = \langle I_{\text{solv}}(t) \rangle$, то КФ будет равна 0.25 при $\tau \rightarrow 0$, т.е. $\beta =$

$= 0.25$, а если $\langle I(t) \rangle \gg \langle I_{\text{solv}}(t) \rangle$, то $\beta = 1$ (β , как и β_0 , часто тоже называют параметром когерентности).

Возможность измерения радиусов самых малых частиц ограничивается тем, что интенсивность рассеяния от них обычно слишком мала по сравнению с интенсивностью рассеяния от растворителя. Обратившись к рис. 1, мы можем видеть, что контраст КФ при понижении концентрации от 0.2 до 0.035 М уменьшается от 0.55 до 0.20. При меньших концентрациях измерения становятся некорректными, так как получается большая ошибка из-за шумов.

Таким образом, на примере нами показана возможность применения ДРС для растворов низкомолекулярных веществ с унимодальной корреляционной функцией.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sedláč M. // J. Phys. Chem. В 2006. V. 110. P. 13976.
2. Kononov L.O., Malysheva N.N., Orlova A.V. et al. // Eur. J. Org. Chem. 2012. P. 1926.
3. Orlova A.V., Andrade R.R., da Silva C.O. et al. // ChemPhysChem 2014. V. 15. P. 195.
4. Orlova A.V., Laptinskaya T.V., Malysheva N.N., Kononov L.O. // J. Solution Chem. 2020. V. 49. P. 629.
5. Troncoso J., Zemánková K., Jover A. // J. Mol. Liq. 2017. V. 241. P. 525.
6. Орлова А.В., Ахиадорме Д.А., Лептинская Т.В., Кононов Л.О. // Изв. АН. Сер. Хим. 2021. № 11. С. 2214.
7. Tanaka H., Adachi M., Takahashi T. // Chem. Eur. J. 2005. V. 11. P. 849.
8. Provencher S.W. // Comput. Phys. Commun. 1982. V. 27. P. 213.
9. Provencher S.W. // Ibid. 1982. V. 27. P. 229.
10. Pecora R. // J. Nanopart. Res. 2000. V. 2. P. 123.
11. Schärfl W. // Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions, 1 ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.