

Evanescent wave dynamic light scattering by optically anisotropic Brownian particles

Dynamiczne rozpraszanie zanikającej fali świetlnej na optycznie anizotropowych cząstkach Browna

Maciej Krzysztof Lisicki

Streszczenie

Oddziaływania hydrodynamiczne odgrywają istotną rolę w dynamice materii miękkiej i koloidów. Długozasięgowe zaburzenia przepływu płynu, wywołane przez zanurzone w nim cząstki, istotnie zmieniają makroskopowe współczynniki transportu zawiesiny. W układzie ograniczonym przez sztywną powierzchnię siły oporu działające na cząstki są zwiększone ze względu na odbicie przepływu od ścianki, do której przylega płyn. Prowadzi to do spowolnienia dynamiki zawiesin w rejonach blisko powierzchni. Obecność ściany wprowadza dodatkową anizotropię ruchu w kierunkach równoległym i prostopadłym do jej powierzchni. Współczynniki dyfuzji cząstek zaczynają ponadto zależeć od odległości od ścianki. Ponieważ wiele procesów technologicznych, chemicznych i biologicznych zachodzi w ograniczonej geometrii, określenie wpływu oddziaływań hydrodynamicznych na ich zachodzenie jest kluczowe do zrozumienia obserwowanej w nich dynamiki. Analiza tego typu problemów wymaga, oprócz właściwego opisu teoretycznego, zastosowania i rozwoju nowoczesnych technik doświadczalnych pozwalających na obserwację dynamiki nanocząstek blisko powierzchni.

Przykładem techniki doświadczalnej, pozwalającej na badanie dyfuzji w pobliżu ścianki w zawiesinach koloidalnych, jest dynamiczne rozpraszanie zanikającej fali świetlnej (ang. evanescent wave dynamic light scattering, EWDLS). W tego typu eksperymentach rejestruje się fluktuacje natężenia światła laserowego rozproszonego na cząstkach zawiesiny dyfundujących w pobliżu ścianki. Wynikiem pomiaru jest czasowa funkcja autokorelacji rozproszonego pola elektrycznego, która zawiera w sobie informację o dyfuzyjnej dynamice zawieszonych cząstek. Fala zanikająca, która oświetla zawiesinę, zanika wykładniczo jak $\exp(-\kappa z/2)$ z odległością z od ścianki. Prowadzi to do ograniczenia objętości, w której zachodzi rozpraszanie, do obszaru przy ścianie o rozmiarach rzędu głębokości wnikania fali κ^{-1} . Poprzez zmianę wektora rozpraszania układ próbkowany jest na różnych skalach długości. W odróżnieniu od standardowej techniki dynamicznego rozpraszania światła, EWDLS łączy efekty niejednorodnego oświetlenia zawiesiny ze spowolnieniem ruchu dyfuzyjnego cząstek blisko sztywnej ścianki na skutek oddziaływań hydrodynamicznych. Anizotropia optyczna cząstek sprzęga się ponadto z anizotropią hydrodynamiczną związaną z obecnością ściany oraz niesferycznym kształtem cząstek. Ze względu na wpływ obu tych efektów na dynamikę mierzonej w eksperymentach funkcji korelacji pola elektrycznego, interpretacja pomiarów EWDLS wymaga oddzielnej analizy.

Rozprawa niniejsza poświęcona jest rozwojowi systematycznego podejścia teoretycznego do analizy funkcji korelacji w eksperymentach EWDLS, a zwłaszcza ich tempa początkowego zaniku, tzw. pierwszego kumulantu. Skupiamy się na rozrzedzonej zawieszynie anizotropowych optycznie cząstek osiowo symetrycznych, w której układ jest w pełni scharakteryzowany przez wielkości jednoczątkowe. Wykorzystując opis statystyczny poprzez równanie Smoluchowskiego, wyprowadzamy ściśle wyrażenia teoretyczne na pierwszy kumulant funkcji korelacji mierzonej w eksperymentach, oraz wiążemy jego strukturę ze współczynnikami transportu zawiesiny przy ścianie.

Zastosowanie techniki EWDLS do szczególnego przypadku zawiesiny sferycznych cząstek Browna posiadających anizotropię optyczną pozwala badać zarówno translacyjną, jak i rotacyjną

dyfuzję sferycznych cząstek w pobliżu ściany. Dzięki pomiarom wykorzystującym różnie spolaryzowane światło (tzw. geometrie VV i VH) możliwe jest wyodrębnienie efektów związanych z poszczególnymi rodzajami ruchu. Konstrukcja układu doświadczalnego EWDLS pozwala na niezależną zmianę składowych wektora rozpraszania w kierunkach równoległym i prostopadłym do ścianki, umożliwiając przez to na eksperymentalne wyznaczenie współczynników dyfuzji cząstek w tych kierunkach i na szczegółowe badanie anizotropii ruchu przy ścianie. Nasze przewidywania teoretyczne dla cząstek sferycznych znajdują potwierdzenie zarówno w pomiarów, jak i w symulacjach komputerowych dynamiki brownowskiej.

W dalszej części rozprawy przeprowadzamy analizę teoretyczną i numeryczną wyprowadzonych ogólnych wyrażeń na pierwszy kumulant w przypadku cząstek osiowo symetrycznych w kształcie prętów i dysków. Wykorzystując metodę rozwinięcia multipolowego do badania oddziaływań hydrodynamicznych takich cząstek ze ścianką, wyprowadzamy analityczne wyrażenia na poprawkę do jednocząstkowej macierzy ruchliwości cząstki osiowo symetrycznej spowodowaną obecnością ścianki, oraz badamy jej zależność od odległości i orientacji cząstki względem powierzchni. Uwzględniając zarówno efekty hydrodynamiczne, jak i wpływ kształtu cząstek na rozpraszanie, konstruujemy precyzyjne narzędzia numeryczne pozwalające na obliczenie pierwszego kumulantu dla dowolnej sytuacji eksperymentalnej. Następnie szczegółowo badamy zależność kumulantu od wektora rozpraszania i głębokości wnikania fali zanikającej dla typowej konfiguracji doświadczenia EWDLS. Nasza analiza prowadzi do praktycznych przybliżeń potrzebnych do łatwej interpretacji wyników pomiarów EWDLS w zawiesinach cząstek osiowo symetrycznych, otwierając przez to drogę do badania bardziej złożonych układów z wykorzystaniem tej techniki.

Evanescent wave dynamic light scattering by optically anisotropic Brownian particles

Maciej Krzysztof Lisicki

Abstract

Hydrodynamic interactions are an important feature of any soft matter or colloidal system. The long-ranged disturbances of flow field caused by the presence of suspended particles are known to strongly affect the macroscopic transport coefficients of a suspension. In a system bounded by a planar no-slip wall, friction experienced by the colloids is additionally enhanced, leading to a general slow-down of near-wall dynamics. The presence of a flat interface introduces additional anisotropy into the system, distinguishing the directions parallel and normal to the wall. Thus, the colloidal diffusive motion becomes anisotropic, with the diffusivity dependent on the wall-particle distance. Since many technological, chemical, and biological processes occur in a confined system, it is of vital importance to assess the effect of hydrodynamic interactions on the colloidal motion. Along with the theoretical description, relevant experimental techniques have to be developed to study near-wall dynamics of sub-micron particles.

An example of an experimental technique giving insight into near-wall diffusion in colloidal suspensions is evanescent wave dynamic light scattering (EWDLS). In such experiments, light is scattered by colloidal particles diffusing in the presence of a wall and the scattered light intensity time auto-correlation function is measured in order to trace near-wall dynamics of a suspension. The evanescent wave which enters the sample decays as $\exp(-\kappa z/2)$ with the distance z from the wall, and restricts the scattering volume to a region characterized by the penetration depth κ^{-1} . By changing the scattering vector $\mathbf{q}$, the system is probed on different length scales. Compared to standard Dynamic Light Scattering, EWDLS has some inherent features, combining the effects of non-uniform illumination of the sample, and the hindrance of particles' diffusivity near a hard boundary. The optical anisotropy of the particles couples to the hydrodynamic anisotropy due to the presence of the wall and the non-spherical shape of the colloids. Since both effects have a pronounced impact on the relaxation of the scattered electric field correlation function, the interpretation of experimental data is much more involved in this case.

The Thesis is devoted to the development of a proper theoretical framework for the analysis of EWDLS correlation functions, focusing particularly on their initial decay rate, called the first cumulant. We focus on a dilute suspension, in which the system is fully characterised by single-particle properties, and study the first cumulant for optically anisotropic, axially symmetric particles. Using the Smoluchowski equation formalism, we derive exact theoretical expressions for the first cumulant of the experimentally measured correlation functions and relate it to the diffusive properties of the system.

Performing EWDLS experiments for the special case of anisotropic spherical colloids, and employing measurements with differently polarized light (in the VV and VH geometry), we are able to trace both the translational and rotational diffusion of spherical colloids near a wall. Moreover, the EWDLS set-up allows independent variation of the components of the scattering vector parallel and perpendicular to the wall, hence allowing to extract the diffusion coefficients of particles in these directions and to investigate the anisotropy of their motion in more detail. Our theoretical predictions for spherical particles are favourably compared to experimental findings, and to Brownian Dynamics simulations.

As a next step, we analyse theoretically and numerically the resulting expressions for non-spherical axisymmetric colloids, such as rods or discs. Using the multipole expansion method to investigate hydrodynamic interactions of such particles with a wall, we develop analytical

formulae for the correction to the single-particle bulk mobility tensor due to the presence of a nearby wall, and study its dependence on the distance and orientation of the particle with respect to the boundary. With both scattering and hydrodynamic effects taken into account, we develop precise software which allows for the calculation of the first cumulant in arbitrary experimental conditions. We further explore the dependence of the first cumulant on the scattering vector and the penetration depth in a chosen experimental alignment. Our findings lead to practical approximations for the interpretation of EWDLS by axisymmetric particles, thus opening the way to study more complex systems using this technique.