بیست و سومین کنفرانس اپتیک و فوتونیک و نهمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
دانشگاه تربیت مدرس
۱۲-۱۴ بهمن ۱۳۹۵
23rd Iranian Conference on Optics and Photonics and 9th Conference on Photonics Engineering and Technology
Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
January 31- February 2, 2017

تعیین اندازه‌ی متوسط و توزیع اندازه نانو ذرات کروی با استفاده از پراکندگی دینامیکی نور و روش ممان‌های تابع توزیع

سیده هلیا هوشمند ضیافی، معصومه دشتدار

دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران

چکیده – پراکندگی دینامیکی نور (DLS) یکی از قدرتمندترین روش‌های مرسوم برای تعیین اندازه نانو ذرات کروی است. یکی از مزیت‌های استفاده از این روش تعیین توزیع اندازه ذرات است. با استفاده از داده‌های حاصل از پراکندگی دینامیکی نور، ممان‌های تابع توزیع نرخ کاهش، برای نمونه حاوی ذرات بس‌پاشنده محاسبه می‌شوند. ممان‌های تابعِ توزیعِ نرخِ کاهش یا ثابت پخش ذرات، توسط داده‌های حاصل از تابع خودهمبستگی شدت پراکنده شده از ذرات، محاسبه شده و توزیع پراکندگی اندازه ذرات تعیین خواهد شد. اصلاحات بکار رفته در این روش موجب بیشتر شدن دقت اندازه‌گیری و رفع معایب آن شده است. در این پژوهش اندازه متوسط و توزیع اندازه‌ی نمونه‌هایی در اندازه‌های متفاوت بررسی شده است.

کلید واژه- پراکندگی دینامیکی نور، توزیع پراکندگی اندازه ذرات، بس پاشنده، ممان‌های تابع توزیع نرخ کاهش.

Determining the size and size distribution of nano-spheres by dynamic light scattering and cumulant method

Seyedeh Helia Hooshmand Ziafi, Masoumeh Dashtdar

Department of Physics, Shahid Beheshti University, Evin, Tehran

Abstract- Dynamic light scattering (DLS) is one of the most powerful methods for determining size of nano-spheres. One of the advantages of this method is determining size distribution of particles. The method of cumulants is a standard technique used to analyze dynamic light scattering data measured for polydisperse samples. These data, from the intensity autocorrelation function of the scattered light, can be describe in terms of a distribution of decay rates and also as size distribution of particles. The method is reformulated in terms of the moments about the mean to permit more satisfactory fits. In this paper the mean size and size distribution of samples in different sizes have been investigated.

Keywords: Dynamic light scattering (DLS), particles size distribution, polydisperse, moments of decay rate distribution.

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]

۱- مقدمه

تعیین اندازه نانوذرات در بسیاری از فرآیندهای صنعتی، پزشکی، غذایی و ... کاربردهای بیشماری دارند. به این منظور، تاکنون روش‌های متعددی برای تعیین اندازه‌ی ذرات به کار گرفته شده است [۱]. پراکندگی دینامیکی نور یکی از روش‌های دقیق، سریع، تکرارپذیر و نسبتا کم هزینه در اندازه‌گیری شعاع هیدرودینامیکی و سایر مشخصه‌های دینامیکی نانوذرات معلق در یک مایع است [۲،۳]. در این روش تئوری های متعددی برای تعیین اندازه ذرات ارائه شده که در عمل با خطا مواجه هستند و اندازه ذرات را به درستی گزارش نمی کنند. بنابراین باید محدوده ی قابل قبول هر تئوری برای تعیین اندازه و توزیع اندازه صحیح ذرات بصورت تجربی بررسی شود. استفاده از روش توابع توزیع احتمال (cumulants) یا ممان‌های تابع توزیع نرخ کاهش (یا ثابت پخش) بر روی داده‌های حاصل از روش پراکندگی دینامیکی نور به ما این امکان را می‌دهد که تابع توزیع اندازه ذرات را در نمونه‌های بس‌پاشنده به دست آوریم. در این روش با برازش تابع خودهمبستگی شدت پراکنده شده از ذرات به تابعی خطی با استفاده از روش کمترین مربعات، توزیع پراکندگی اندازه ذرات یا همان توزیع پهن‌شدگی اندازه ذره محاسبه می‌شود [۴]. اما بعلت محدودیت‌های موجود در این روش، روش دیگری جایگزین شد که در آن تابع خودهمبستگی شدت به تابعی غیرخطی که توسط ممان‌های توزیع ثابت پخش بسط داده شده، برازش می‌شود [۵،۶]. برازش تابع خودهمبستگی شدت به این تابع غیرخطی، اگرچه محاسبات پیچیده‌تری نسبت به روش قبل دارد اما نتایج آن بسیار دقیق‌تر بوده و همچنین فاقد محدودیت‌های روش قبل است.

در این پژوهش، با برازش تابعی غیر خطی به تابع خودهمبستگی شدت، اندازه‌ی متوسط و توزیع پراکندگی اندازه ذرات استاندارد پلی‌استایرن در سایزهای متفاوت به دست آورده شده است. نتایج حاصل با اطلاعات از پیش تعیین شده ذرات هم‌خوانی خوبی دارد.

۲- تئوری آزمایش

در روش پراکندگی دینامیکی نور، تابع خودهمبستگی میدان الکتریکی $g_1(\tau)$ و تابع خودهمبستگی شدت $g_2(\tau)$ توسط رابطه (۱) که به رابطه‌ی سیگرت معروف است، به یکدیگر مرتبط می‌شوند

$$g_2(\tau) = B + \beta[g_1(\tau)]^2 \qquad (۱)$$

در رابطه بالا β پارامتری است که به چیدمان آزمایش و نسبت مساحت آشکارساز به مساحت همدوسی حاصل از پرتوهای پراکنده شده بستگی دارد و B مقدار ثابتی است که مقدار تابع خودهمبستگی شدت را زمان تاخیر طولانی نشان می‌دهد. اگرچه مقدار آن باید برابر با یک باشد اما معمولا بعلت وجود نویز مقدار آن کمی کوچکتر از یک خواهد بود [۵-۷]. نمونه‌ای از نانوذرات کروی یکسان و تک‌پاشنده‌ی معلق در مایع که با یکدیگر برهم‌کنش ندارند (محلول به اندازه کافی رقیق باشد)، دارای حرکت براونی بوده و در این صورت تابع خودهمبستگی میدان مطابق رابطه‌ی زیر است [۵،۶]

$$g_1(\tau) = \exp(-\Gamma\tau) \qquad (۲)$$

همانطور که از رابطه (۲) پیداست، تابع خودهمبستگی میدان الکتریکی تابع نمایی نزولی با نرخ کاهش Γ است. نرخ کاهش Γ از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید

$$\Gamma = Dq^2 \qquad (۳)$$

در رابطه‌ی (۳)، D ثابت پخش ذرات و q بردار پراکندگی است [۵،۶]. بردار پراکندگی تفاضل بردار تابش فرودی و بردار پراکنده شده از ذرات است و مقدار آن از رابطه زیر بدست می‌آید

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0}\sin(\frac{\theta}{2}) \qquad (۴)$$

در رابطه‌ی (۴)، n ضریب شکست حلال، λ_0 طول موج لیزر در خلا و θ زاویه پراکندگی است. طبق رابطه‌ی استوکس-انیشتین ثابت پخش، با قطر هیدرودینامیکی ذره بصورت زیر است

$$d = \frac{k_B T}{3\pi\eta D} \qquad (۵)$$

در رابطه‌ی (۵)، k_B ثابت بولتزمن، T دمای مطلق و η ویسکوزیته حلال است [۵،۶]. اگر ذرات بس‌پاشنده باشند (تابع توزیع اندازه ذرات پهن‌شدگی داشته باشد) تابع

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]

خودهمبستگی میدان الکتریکی دیگر از رابطه‌ی (۲) پیروی نخواهد کرد. بلکه توسط مجموع یا انتگرال بر روی تابع توزیع بهنجار نرخ کاهش G(Γ) خواهیم داشت

$$g_1(\tau)=\int_0^\infty G(\Gamma)\exp(-\Gamma\tau)d\Gamma \qquad (۶)$$

$$\int_0^\infty G(\Gamma)d\Gamma=1 \qquad (۷)$$

همانطور که از رابطه‌ی (۶) پیداست، تابع توزیع نرخ کاهش G(Γ) برابر است با تبدیل لاپلاس وارون تابع خودهمبستگی میدان الکتریکی. اما تعیین آن بصورت دقیق، بسیار مشکل است. زیرا تابع خودهمبستگی میدان الکتریکی در فواصل مشخص τ محاسبه می‌شود و پیوسته نیست. از این رو خطای کوچک در داده موجب خطای بزرگی در بازسازی تابع توزیع خواهد شد. روشی که برای اولین بار توسط *کوپل* (Koppel) مطرح شد، مبنی بر بسط لگاریتم تابع خودهمبستگی میدان الکتریکی بر حسب ممان‌های تابع توزیع نرخ کاهش ذرات بود [۶،۸].

$$\ln[g_1(\tau)]=-\bar{\Gamma}\tau+\frac{\kappa_2}{2!}\tau^2-\frac{\kappa_3}{3!}\tau^3+\ldots \qquad (۸)$$

در رابطه‌ی (۸)، $\bar{\Gamma}$ نرخ کاهش متوسط ذرات (ممان اول)، κ_2 ممان دوم (واریانس نرخ کاهش $(\Delta\Gamma)^2$) و κ_3 ممان سوم تابع توزیع اندازه ذرات هستند.

$$\kappa_1(\Gamma)=\int_0^\infty G(\Gamma)\Gamma d\Gamma\equiv\bar{\Gamma} \qquad (۹)$$

$$\kappa_{2,3}(\Gamma)=\mu_{2,3} \qquad (۱۰)$$

$$\mu_m=\int_0^\infty G(\Gamma)(\Gamma-\bar{\Gamma})^m d\Gamma \qquad (۱۱)$$

در رابطه‌ی (۱۱) μ_m ، ممان m ام حول مقدار میانگین است. با استفاده از رابطه‌ی (۱) و (۸) با شرط B=۱ داریم

$$\ln[\sqrt{g_2(\tau)-1}]=\frac{\ln\beta}{2}-\bar{\Gamma}\tau+\frac{\kappa_2\tau^2}{2!}-\frac{\kappa_3\tau^3}{3!}+\ldots \qquad (۱۲)$$

محدودیت‌های موجود در برازش رابطه‌ی (۱۲)، از جمله وابستگی شدید آن به تعیین تعداد نقاط در برازش و همچنین عدم توانایی در تعیین مقدار B بصورت پارامتر مستقل موجب شد با انجام روبط ریاضی ساده، رابطه‌ی (۱۳) جایگزین آن شود [۵،۶]

$$g_2(\Gamma)=B+\beta\exp(-2\bar{\Gamma}\tau)\,(1+\frac{\mu_2}{2!}\tau^2-\frac{\mu_3}{3!}\tau^3+\ldots)^2 \qquad (۱۳)$$

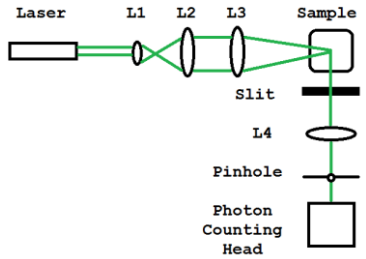
رابطه‌ی (۱۳) رابطه‌ای غیر خطی بوده اما فاقد محدودیت‌های رابطه‌ی (۱۲) است. با استفاده از رابطه‌ی (۱۳) و برازش تابع خودهمبستگی شدت به تابعی خطی، ممان‌های تابع توزیع نرخ کاهش بدست می‌آید. حاصل عبارت $\frac{\mu_2}{(\bar{\Gamma})^2}$ ، شاخص بس‌پاشندگی (PI) نام دارد و تعیین کننده‌ی پهن‌شدگی تابع توزیع ذرات است. اگر مقدار آن کوچکتر از ۰،۰۵ باشد نمونه کاملا تک‌پاشنده است. اگر بین ۰،۰۵ تا ۰،۷ باشد، اندازه متوسط و پهن‌شدگی اندازه ذرات با روش ذکر شده، قابل محاسبه است و اگر بزرگتر از ۰،۷ باشد نمونه کاملا بس‌پاشنده است. با استفاده از روابط (۳)، (۵)، (۱۰) و (۱۱) داریم

$$\sqrt{PI}=\frac{\Delta d}{d} \qquad (۱۴)$$

در رابطه (۱۴) Δd پهن شدگی اندازه ذره است.

۳- چیدمان آزمایش

برای انجام آزمایش DLS از چیدمان شکل ۱ استفاده کردیم.



شکل ۱ : چیدمان کلی آزمایش پراکندگی دینامیکی نور

در این چیدمان نور لیزر سبز Nd:YAG با طول موج ۵۳۲ نانومتر، پس از عبور از عدسی‌های L1 و L2 موازی شده و سپس توسط عدسی L3 با فاصله کانونی ۶cm سانتیمتر در مرکز ظرف نمونه حاوی ذرات پلی‌استایرن استاندارد معلق در آب دوبار تقطیر، کانونی می‌شود. پرتوهای پراکنده شده از ذرات در زاویه‌ی ۹۰ درجه (جهت کسب اطلاعات ذرات از

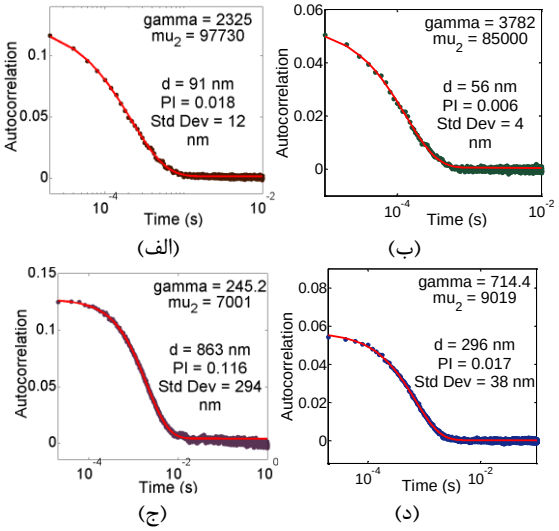
این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]

۱nm تا ۱μm) نسبت به بردار موج اولیه بررسی می‌شوند. پس از عبور از شکاف به عرض ۲mm، توسط عدسی همگرا L4 به فاصله کانونی ۴cm بر روی روزنه‌ای دایره‌ای به قطر ۱۵۰μm کانونی می‌شوند. قرار دادن شکاف، روزنه و کانونی کردن پرتوها بر روی نمونه جهت ایجاد مساحت همدوسی مناسب بر روی صفحه حساس آشکارساز ضروری است. در نهایت پرتوها به آشکارساز شمارنده فوتون می‌رسند.

۴- نتایج

با استفاده از چیدمان DLS که در بخش پیش به توصیف آن پرداختیم، اندازه متوسط و پهنای توزیع اندازه ذرات پلی‌استایرن استاندارد در اندازه‌های مختلف ۶۰،۱۰۰،۳۰۰ و ۹۰۰ نانومتر (ThermoFisher Scientific-3000 series nano sphere) را بدست آوردیم.



شکل ۲ : نمودار تابع خودهمبستگی بهنجار میدان الکتریکی بر حسب زمان تاخیر برای نمونه کلوئیدی ذرات استاندارد پلی‌استایرن (الف)۶۰، (ب) ۱۰۰، (ج) ۳۰۰ و (د) ۹۰۰ نانومتر در آب دوبار تقطیر. نقاط داده‌های تجربی و خط قرمز برازش داده‌های تجربی به رابطه (۱۷) تا جمله‌ی دوم بسط است.

جدول ۱: اندازه متوسط و پهنای اندازه ذرات مختلف که با روش ممان‌های تابع توزیع نرخ کاهش محاسبه شده‌اند.

شماره ذره	Nominal Diameter nm	Nominal Std Dev nm	Diameter nm (Exp.)	Std Dev nm (Exp.)
۱	۶۰	۴,۲	۵۶	۴
۲	۱۰۰	۷,۸	۹۱	۱۲
۳	۲۹۶	۵,۳	۲۹۶	۳۸
۴	۹۰۳	۴,۱	۸۶۳	۲۹۴

با استفاده از داده‌های تجربی و برنامه‌ای که در نرم‌افزار متلب تهیه کردیم، تابع خودهمبستگی شدت را محاسبه و به رابطه (۱۳) برازش نمودیم. ثبت داده‌ها در مدت زمان ۱۲۰ ثانیه و با نرخ داده‌گیریِ ۱۰۰ kHz انجام گردید. تابع خودهمبستگی، حاصلِ میانگین توابع خودهمبستگی محاسبه شده در بازه‌های زمانی ۲ ثانیه‌ای است. در برازش داده‌های تجربی به رابطه (۱۳) جملات بسط را تا مرتبه‌ی دوم در نظر گرفته و پارامترهای $\overline{\Gamma}$ و μ_2 را بدست آوردیم. با استفاده از روابط (۳)، (۴)، (۵) و (۱۴)، اندازه متوسط و پهنای اندازه‌ی ذرات بدست می‌آیند. نتایج حاصل در شکل ۲ و جدول ۱ آمده است و هم‌خوانی خوبی با اطلاعات از پیش تعیین شده‌ی ذرات دارد. اما در مورد ذرات بزرگ (در اینجا ۹۰۰nm) که برازش داده‌ها در زمان‌های تاخیر بزرگ‌تر (۰,۱s) صورت می‌گیرد، با خطای بیشتری مواجه‌ایم.

نتیجه‌گیری

با بسط غیرخطی تابع خودهمبستگی شدت بر حسب ممان‌های تابع توزیع نرخ کاهش و برازش داده‌های حاصل از انجام روش پراکندگی دینامیکی نور بر روی نمونه‌های بس‌پاشنده به آن، اندازه‌ی متوسط و پهنای اندازه ذرات قابل محاسبه هستند. روش قدیمی و متداول بسط خطی با محدودیت‌هایی مواجه بود که با ارتقاء آن دقت محاسبات بیشتر شده و نتایج بهتری حاصل می‌شود.

مراجع

[1] H. G. Merkus. *Particle Size Measurements.* Springer, 2009.
[2] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*, Dover, 2000.
[3] R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*. Plenum, New York, 1985.
[4] J. C. Thomas. “The determination of log normal particle size distributions by dynamic light scattering”. Journal of Colloid and Interface Science., Vol. 117, No. 1, pp. 187-192, 1987.
[5] A. G. Mailer, P. S. Clegg, P. N. Pusey. “Particle sizing by dynamic light scattering : non-linear cumulant analysis”. Journal of Physics Condense Matter., Vol. 27, No. 145102, pp. 1-8, 2015.
[6] B. J. Frisken. “Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data”. Applied Optics., Vol. 40, No. 24, pp. 4087-4091, 2001.
[7] W. I. Goldburg. “Dynamic light scattering”. Am. J. Phys. Vol. 67, No. 12, pp. 1152-1160, 1999.
[8] D. E. Koppel. “Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy : the method of cumulants” J. Chem. Phys. Vol. 57, pp. 4814-4820, 1972.

این مقاله به شرط در دسترس بودن در وبگاه www.opsi.ir معتبر است.

[Downloaded from www.opsi.ir on 2026-11-02]