



بررسی تحلیلی و تجربی روش دونمایی در تعیین اندازه ذرات موجود در نمونه‌های کلوئیدی حاوی دو ذره در اندازه‌های متفاوت

سیده هلیا هوشمند ضیافی، معصومه دشتدار، محدثه شکری مقدم

دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران

چکیده - پراکندگی دینامیکی نور (DLS) روشی برای تعیین اندازه ذرات در یک نمونه‌ی کلوئیدی است. یکی از روش‌های تحلیل اطلاعات DLS در نمونه‌های کلوئیدی حاوی ذراتی با دو اندازه‌ی متفاوت، روش دو نمایی (DE) است. روش فوق تابع خودهمبستگی میدان الکتریکی را به صورت جمع دو تابع نمایی در نظر می‌گیرد. در این مقاله نشان داده‌ایم بر خلاف برخی پژوهش‌های انجام شده، برازش تابع خود همبستگی میدان به مجموع دو تابع نمایی همیشه نشان دهنده‌ی وجود ذراتی با دو اندازه متفاوت نیست و تنها تحت شرایطی صحیح می‌باشد. برای بررسی صحت تحلیل‌های انجام شده از داده‌های تجربی نیز در چیدمان DLS بهره جسته‌ایم.

کلید واژه - پراکندگی دینامیکی نور، نمونه حاوی ذرات در دو اندازه متفاوت، تابع خودهمبستگی میدان الکتریکی، روش دونمایی.

Analytical and experimental study of Double-Exponential (DE) method in particle sizing of colloidal bimodal samples

Syedeh Helia Hooshmand Ziafi, Masoumeh Dashtdar, Mohaddeseh Shokri Moghaddam

Department of Physics, Shahid Beheshti University, Evin, Tehran

Abstract- Dynamic light scattering (DLS) is a method for determining the size of particles in colloidal samples. One of the methods for analysis of DLS data from bimodal samples is the double-exponential method (DE). This method assumes a model field-autocorrelation function given by the sum of two exponentials. In this article we have presented that despite some researches, fitting the autocorrelation function into the sum of two exponentials, does not always show the existence of two different particle-sizes in sample, but it is true only under some conditions. For accuracy of our analysis, we also used the experimental data of DLS setup.

Keywords: Dynamic light scattering (DLS), bimodal sample, field autocorrelation function, double-exponential method.

۱- مقدمه

نمونه‌ی کلئیدی، در زاویه‌ی معین θ (معمولاً ۹۰ درجه)، اندازه‌ی ذرات کروی و تک‌پاشنده‌ای که با یکدیگر برهم‌کنش ندارند را تعیین نماید. روش‌های متعددی برای تعیین اندازه‌ی ذرات بس‌پاشنده و همچنین، اندازه ذرات موجود در نمونه‌های کلئیدی حاوی دو ذره در اندازه‌های متفاوت، بر پایه‌ی داده‌های حاصل از روش پراکندگی دینامیکی نور ارائه شده است [۱،۲،۴].

طبق روش پراکندگی دینامیکی نور برای تعیین اندازه ذرات، تابع خودهمبستگی شدت و تابع خودهمبستگی میدان الکتریکی در زمان تاخیر τ از روابط (۱) و (۲) به دست می‌آیند [۷،۸].

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (1)$$

$$g_1(\tau) = \frac{\langle E(t)E(t+\tau) \rangle}{\langle E(t)E^*(t) \rangle} \quad (2)$$

$I(t)$ و $I(t+\tau)$ به ترتیب شدت‌های پراکنده شده در زمان‌های t و $t+\tau$ هستند. تابع خودهمبستگی شدت و میدان الکتریکی توسط رابطه‌ی سیگرت به یکدیگر مربوط می‌شوند.

$$g_2(\tau) = B + \beta[g_1(\tau)]^2 \quad (3)$$

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 معمولاً بعلاوه وجود نویز مقدار آن کمی کوچکتر از یک خواهد بود [۷-۵].

نمونه‌ای از نانوذرات کروی یکسان و تک‌پاشنده‌ی موجود در یک مایع که با یکدیگر برهم‌کنش ندارند، دارای حرکت براونی بوده و در این صورت تابع خودهمبستگی میدان مطابق رابطه‌ی زیر است [۷،۸]

$$g_1(\tau) = \exp(-\Gamma\tau) \quad (4)$$

چنانچه نمونه کلئیدی حاوی دو ذره‌ی استاندارد با اندازه‌های متفاوت باشد، تابع خودهمبستگی میدان الکتریکی دیگر از تابع تک نمایی رابطه‌ی (۴) پیروی نخواهد کرد. بلکه

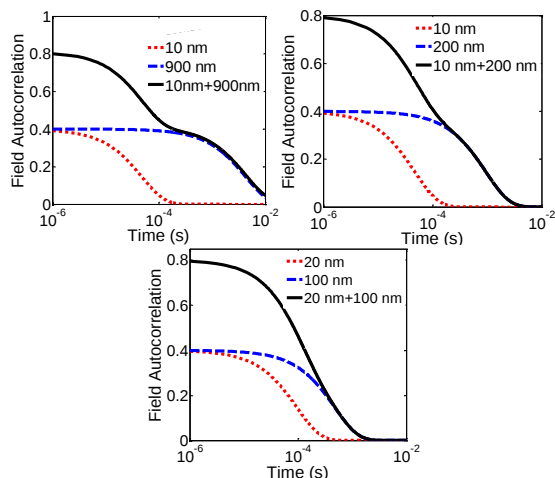
امروزه با افزایش استفاده از نانو ذرات، تعیین اندازه این ذرات اهمیت بسزایی پیدا کرده است. یکی از روش‌های تعیین اندازه ذرات از ۵ nm تا ۳ μm در داخل یک نمونه کلئیدی، روش DLS است. علی‌رغم کارکرد خوب DLS در کلئیدهای حاوی ذرات با اندازه یکسان، این روش برای کلئیدهای حاوی دو (یا چند) ذره در اندازه‌های مختلف، با چالش‌هایی روبروست [۱،۲]. پنج روش متداول برای تحلیل اطلاعات DLS از نمونه‌های بس‌پاشنده (polydisperse) یا حاوی دو ذره با اندازه‌های متفاوت (bimodal) عبارتند از: ۱. روش ممان‌های تابع توزیع (CUM)، که در آن داده‌های تجربی بر یک بسط چند جمله‌ای برازش می‌شود [۳،۴]. ۲. کمترین مربعات غیر منفی (NNLS) که یک نمودار ستونی از توزیع اندازه ذرات را محاسبه می‌کند [۳]. ۳. نمونه برداری نمایی (ES) که روشی برای محاسبه نرخ کاهش تابع توزیع است [۳]. ۴. روش الگوریتم CONTIN، که برای تحلیل تابع خودهمبستگی از تبدیل لاپلاس وارون استفاده می‌کند [۴]. ۵. روش دونمایی (DE)، روشی متداول برای اندازه‌گیری قطر ذرات در نمونه‌ی ترکیبی حاوی دو ذره‌ی کاملاً تک پاشنده است، در نتیجه فرض می‌شود مدل تابع خودهمبستگی میدان به صورت جمع دو تابع نمایی باشد [۳،۴]. در برخی از پژوهش‌های انجام شده با برازش تابع خودهمبستگی میدان به مجموع دو تابع نمایی با دو نرخ کاهش متفاوت، اندازه دو ذره گزارش شده است [۳،۵،۶].

در این مطالعه ابتدا با استفاده از شبیه سازی، شرایطی که در آن ذرات توسط روش دو نمایی قابل تفکیک هستند بررسی شده است. سپس داده‌های تجربی نمونه تک ذره‌ای بررسی شده و نتایج نشان می‌دهند، دو نمایی شدن نمودار همواره بیانگر وجود دو ذره با دو اندازه متفاوت نبوده و ممکن است یکی از قله‌ها ناشی از نویز باشد در نتیجه در صورتی که شرایط انجام آزمایش مناسب نباشد برازش تابع خود همبستگی میدان به جمع دو تابع نمایی، نتایج نادرستی گزارش می‌کند. همچنین تاثیر سهم مشارکت ذرات در پرتو پراکنده شده بررسی شده است.

۲- تئوری آزمایش

روش پراکندگی دینامیکی نور قادر است با استفاده از اندازه‌گیری شدت پراکنده شده از ذرات موجود در یک

در رابطه‌ی (۸)، N تعداد داده‌های تجربی و M تعداد توابع نمایی است که در بسط مورد نظر در نظر گرفته شده است. در شکل ۱ نمودار تابع خودهمبستگی میدان بر حسب زمان تاخیر در نمونه‌های حاوی دو ذره با اندازه‌های متفاوت، با سهم یکسان ذره‌ها در پرتوهای که به آشکارساز می‌رسند، شبیه‌سازی شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، برآیند توابع نمایی مربوط به دو ذره ۲۰ و ۱۰۰ نانومتر تابعی تک‌نمایی است که توسط نرم‌افزار متلب بصورت مجموع دو تابع نمایی قابل تشخیص نیست. بنابراین حاصل برازش به تابع خودهمبستگی، تک ذره‌ای است که اندازه‌ی آن برابر با اندازه‌ی هیچیک از ذرات نیست. نمودار شبیه‌سازی شده برای دو نمونه‌ی ۱۰ و ۲۰۰ نانومتر، مقدار کمی از یکدیگر جدا شده اند و نمودار مربوط به دو ذره‌ی ۱۰ و ۹۰۰ نانومتر کاملاً از یکدیگر جدا شده‌اند. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهند که تابع خودهمبستگی میدان تنها در صورتی می‌تواند بصورت مجموعی از توابع نمایی با نرخ کاهش یکتا قابل تفکیک باشد که نسبت اندازه‌ی دو ذره بیشتر از ده برابر باشد، در غیر اینصورت باید از روش حل لاپلاس وارون (CONTIN) استفاده کرد [۴].



شکل ۱: نمودارهای شبیه‌سازی شده برای نمونه حاوی دو سایز ذره.

در شکل ۲ نمودار تابع خودهمبستگی میدان بر حسب τ برای نمونه‌ای حاوی دو ذره‌ی ۱۰ و ۲۰۰ نانومتر با سهم غیریکسان آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در صورتیکه سهم ذره‌ی بزرگتر خیلی کم باشد، دامنه‌ی تابع نمایی مربوط به آن کوچک بوده و در نتیجه هنگام برازش به داده‌های تجربی، با مشکل وجود نویز در این ناحیه مواجه می‌شویم. چنانچه سهم ذره‌ی کوچکتر خیلی کم باشد، باز هم حاصل تابعی تک نمایی خواهد بود. بنابراین نسبت

بصورت جمع دو تابع نمایی که دامنه هر کدام با ضریب مشخصی تعیین شده است، نوشته می‌شود [۳].

$$g_1(\tau) = b_1 \exp(-\Gamma_1 \tau) + b_2 \exp(-\Gamma_2 \tau) \quad (5)$$

رابطه‌ی (۵) اساس روش دونمایی در تعیین اندازه‌ی هر کدام از ذرات است که در آن، Γ_1 و Γ_2 نرخ کاهش ذرات موجود در نمونه‌ی کلونیدی و b_1 و b_2 سهم مشارکت هر کدام از ذرات در پرتویی است که به آشکارساز می‌رسد. ذرات کوچکتر مقدار کمتری از نور را پراکنده می‌کنند. به همین دلیل باید در تهیه‌ی نمونه‌ی دو ذره‌ای توجه داشت مقدار (غلظت) ذره‌ی کوچکتر بیشتر باشد. شدت پراکنده شده از ذرات در اندازه‌های مختلف رابطه‌ای غیر خطی با اندازه‌ی ذره داشته و توسط تئوری می (Mie) تعیین می‌شود [۹]. رابطه‌ی نرخ کاهش با قطر هیدرودینامیکی ذره به صورت زیر است

$$d_{1,2} = \frac{k_B T}{3\pi\eta q^2 \Gamma_{1,2}} \quad (6)$$

که در آن، k_B ثابت بولتزمن، T دمای مطلق و η ویسکوزیته حلال و q بردار پراکندگی و d قطر (سایز) ذره است [۷، ۸]. بردار پراکندگی تفاضل بردار تابش فرودی و بردار پراکنده شده از ذرات است و مقدار آن از رابطه زیر بدست می‌آید

$$q = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (7)$$

در رابطه‌ی بالا n ضریب شکست حلال، λ_0 طول موج لیزر در خلا و θ زاویه پراکندگی است.

۳- بررسی تحلیلی روش دونمایی

در روش دونمایی، برای تعیین اندازه ذرات ابتدا تابع خودهمبستگی شدت بر حسب τ محاسبه می‌شود. سپس توسط رابطه‌ی (۳) تابع خودهمبستگی میدان به دست می‌آید. در نهایت تابع خودهمبستگی میدان الکتریکی توسط روش کمترین مربعات با پارامترهای غیر منفی (NNLS) به تابع رابطه‌ی (۵) برازش می‌شود. به صورتی که رابطه‌ی زیر کمینه شود [۳]

$$\chi^2 = \sum_{j=1}^N [g_1(\tau_j) - \sum_{i=1}^M b_i \exp(-\Gamma_i \tau_j)]^2 \quad (8)$$

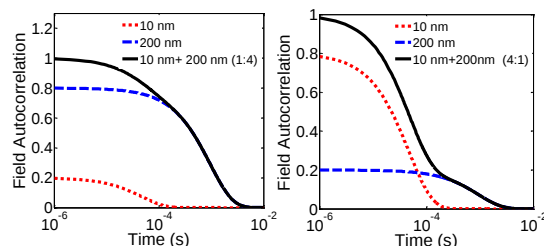
نتیجه‌گیری

۱- هنگام استفاده از روش دینامیکی باید نسبت اندازه ذرات بیشتر از ده برابر باشد تا در نمودار تابع خودهمبستگی میدان بر حسب زمان تاخیر، دو قله پدیدار شده و دو اندازه متفاوت برای ذرات بدست آید. ۲- اگر سهم پرتوهایی که به آشکارساز می‌رسند یکسان نباشد، حاصل برازش، تابعی تک نمایی خواهد شد. ۳- همیشه دو نمایی شدن نمودار بیانگر وجود دو ذره با دو اندازه متفاوت نبوده و ممکن است یکی از قله‌ها ناشی از نویز باشد. ۴- در مواردی که اندازه دو ذره به یکدیگر نزدیک است نمودار تک نمایی خواهد شد و نرم‌افزار را به نویز برازش کرده، اندازه هر دو ذره نادرست گزارش می‌شود.

مراجع

- [1] H. Kato, A. Nakamura, N. Ouchi, and S. Kinugasa, "Determination of bimodal size distribution using dynamic light scattering methods in the submicrometer size range", *Mater. Express*, Vol. 6, No.2, pp. 175-182, 2016.
- [2] Å. K. Jamting, J. Cullen, V. A. Coleman, M. Lawn, J. Herrmann, J. Miles, "Systematic study of bimodal suspensions of latex nanoparticles using dynamic light scattering", *Advanced Powder Technology*, Vol. 22, pp. 290-293, 2011.
- [3] W. Schärtl, *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*, p. 56-60, Springer, 2007.
- [4] A. Scotti, W. Liu, J. S. Hyatt, E. S. Herman, H. S. Choi, J. W. Kim, L. A. Lyon, U. Gasser and A. Fernandez-Nieves, "The CONTIN algorithm and its application to determine the size distribution of microgel suspensions", *J. Chem. Phys.*, Vol. 142, No. 234905, pp. 2349051-23490513, 2015.
- [5] J. Vanhoudt, J. Clauwaert, "Experimental Comparison of Fiber Receivers and a Pinhole Receiver for Dynamic and Static Light Scattering", *Langmuir*, Vol. 15, No. 1, pp.44-57, 1999.
- [6] M. Chang, "Dynamic light scattering", *BGGN*, Vol. 266, 2010.
- [7] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics*, Dover, 2000.
- [8] R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*. Plenum, New York, 1985.
- [9] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley & Sons, New York, 1983.

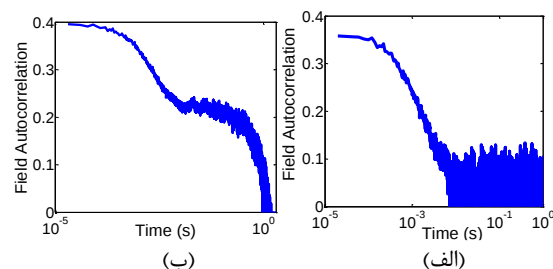
ترکیب دو ذره حائز اهمیت است.



شکل ۲: نمودار نمونه‌ی شبیه‌سازی شده حاوی دو سایز ذره ۲۰ و ۱۰۰ نانومتر با دو نسبت (۴:۱) و برعکس.

۴- بررسی داده‌های تجربی توسط روش دینامیکی

در این بخش، با استفاده از چیدمان DLS، تابع خودهمبستگی میدان بر حسب τ ، برای دو نمونه، یکی حاوی ذرات استاندارد پلی‌استایرن تک‌پاشنده در دو اندازه‌ی ۳۰۰ و ۹۰۰ نانومتر که با غلظت‌های یکسان ترکیب شده‌اند، و دیگری نمونه‌ای حاوی ذرات استاندارد ۹۰۰ نانومتر با غلظت بسیار کم، آورده شده است.



شکل ۳: (الف) تابع خودهمبستگی میدان بر حسب τ برای داده‌های تجربی نمونه‌ی ترکیبی ۳۰۰ و ۹۰۰ نانومتر با غلظت‌های یکسان (ب) تابع خودهمبستگی میدان بر حسب τ برای داده‌های تجربی در نمونه ۹۰۰ نانومتر با غلظت بسیار کم.

همانطور که در شکل ۳-الف مشاهده می‌شود، تابع خودهمبستگی میدان، تک‌نمایی است و با برازش آن به رابطه‌ی (۵)، اندازه ذره ۵۵۲ نانومتر گزارش می‌شود که پاسخ صحیحی برای اندازه‌ی هیچکدام از ذرات موجود در نمونه نیست. در شکل ۳-ب نیز تابع خودهمبستگی شدت برای داده‌های تجربی در نمونه ۹۰۰ نانومتر آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، تابع خودهمبستگی دینامیکی است و انتظار می‌رود با برازش رابطه (۵) به آن، دو ذره با اندازه‌های متفاوت گزارش شود. اما علت دینامیکی بودن تابع خودهمبستگی غلظت بسیار کم این نمونه است، در نتیجه هنگام ثبت داده‌ها نسبت سیگنال به نویز زیاد بوده و حاصل تابع همبستگی میدان بصورت مجموع دو تابع نمایی مشاهده می‌شود.