

تعیین توزیع اندازه ذرات کروی تک پراکننده و دوپراکننده در محدوده نانومتر و زیر- میکرون با استفاده از تحلیل تجمعی و الگوریتم تداومی در پراکنندگی دینامیکی نور

سیده هلیا هوشمند ضیافی و معصومه دشتدار

دانشکده فیزیک، دانشگاه شهید بهشتی، تهران

پست الکترونیکی: m-dashtdar@sbu.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۶/۰۸/۲۰؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۹/۲۱)

چکیده

تعیین اندازه ذرات یکی از نیازهای مهم در صنعت و بیوتکنولوژی به شمار می‌رود. پراکنندگی دینامیکی نور (DLS) یکی از پرکاربردترین روش‌ها در تعیین توزیع اندازه ذرات کروی در مقیاس نانو و زیر- میکرون است. در این روش الگوریتم‌های متفاوتی برای تعیین اندازه و توزیع اندازه ذرات وجود دارد، که با توجه به دقت مورد نیاز و همچنین نمونه مورد آزمایش انتخاب می‌شوند. در این پژوهش، مروری بر نظریه پراکنندگی دینامیکی نور و الگوریتم‌های متداول تعیین اندازه ذرات انجام شده است. دقت و محدوده عملکرد تحلیل تجمعی (cumulant) و الگوریتم تداومی (contin) در بازه گسترده‌ای از اندازه ذرات استاندارد پلی‌استایرن در محدوده نانو و زیر- میکرون (۹۰۰-۲۰ نانومتر) به صورت تجربی بررسی می‌شود. نشان داده می‌شود که اندازه ذرات استاندارد به دست آمده توسط هر دو الگوریتم، با اندازه گزارش شده توسط شرکت سازنده مطابقت دارد. از آنجایی که اغلب نمونه‌های مورد بررسی ذرات هم‌اندازه با توزیع اندازه باریک نیستند، نمونه‌های ترکیبی متشکل از دو ذره استاندارد با اندازه متفاوت، توسط هر دو رهیافت برای بررسی عملکرد DLS در نمونه‌های غیراستاندارد مورد آزمایش قرار گرفتند. تحلیل تجمعی اندازه‌های را گزارش می‌کند که با اندازه هیچکدام از ذرات برابر نیست. اما مقدار شاخص بس پراکنندگی نشان‌دهنده توزیع اندازه بسیار گسترده نمونه است. الگوریتم تداومی هم تنها یک اندازه را گزارش می‌کند که با اندازه هیچکدام از ذرات برابر نیست اما به اندازه ذره بزرگ‌تر نزدیک است. نتایج به دست آمده از هر دو الگوریتم نشان‌دهنده عدم توانایی روش پراکنندگی دینامیکی نور در تعیین اندازه ذرات در نمونه‌های ترکیبی مورد آزمایش است.

واژه‌های کلیدی: پراکنندگی دینامیکی نور، بس پراکنندگی، تحلیل تجمعی، الگوریتم تداومی، تابع خودهمبستگی

۱. مقدمه

فیزیکی و شیمیایی مواد عموماً به توزیع اندازه‌شان وابسته است [۱-۳]. از این رو، استفاده از روش‌هایی که قادر باشند اندازه ذرات نانومتری را در محدوده مورد نظر دقیق و سریع گزارش

تعیین اندازه ذرات در محدوده نانومتر و زیر- میکرون اهمیت بسزایی در صنعت و بیوتکنولوژی دارد، زیرا ویژگی‌های

در این پژوهش، ابتدا نظریه‌های روش پراکندگی دینامیکی نور، روش‌ها و الگوریتم‌های تحلیل داده‌ها را مرور می‌کنیم. سپس با استفاده از نانوذرات کروی استاندارد پلی استایرن در اندازه‌های متفاوت (محدوده ۲۰ تا ۹۰۰ نانومتر) محدوده کاربرد و دقت اندازه‌گیری در هر دو رهیافت متداول تجمعی و تداومی را به صورت تجربی تحقیق می‌کنیم. همچنین، نمونه‌های ترکیبی از دو ذره استاندارد با اندازه‌های متفاوت بررسی می‌شود. نتایج نشان می‌دهند در مورد نمونه‌های استاندارد هر دو رهیافت تجمعی و تداومی اندازه ذرات را با دقت بسیار خوبی گزارش می‌کنند. استفاده از تحلیل تجمعی در نمونه‌های ترکیبی که حاوی دو ذره استاندارد با اندازه متفاوت است، اندازه‌ای را گزارش می‌کند که برابر با اندازه هیچکدام از ذرات نیست، اما مقدار شاخص بس پراکندگی بیانگر آن است که نمونه استاندارد نیست؛ بلکه می‌تواند توزیع گسترده‌ای از ذرات با اندازه‌های متفاوت در آن وجود داشته باشد. سپس با استفاده از الگوریتم تداومی به تعیین توزیع اندازه ذرات در نمونه‌های ترکیبی می‌پردازیم. نتایج استفاده از الگوریتم تداومی در نمونه‌های ترکیبی تنها یک ذره با پهنای گسترده را نشان می‌دهد که اندازه‌اش برابر با اندازه هیچکدام از ذرات موجود در نمونه نیست. اندازه گزارش شده به اندازه ذره بزرگ‌تر نزدیک است. همچنین یکی از نمونه‌های ترکیبی با دستگاه تجاری اندازه‌گیری قطر ذرات (Malvern Zetasizer ZS) اندازه‌گیری شده است. نتایج نشان می‌دهند، با وجود این که امروزه از دستگاه‌های تعیین اندازه ذرات با روش پراکندگی دینامیکی نور استفاده گسترده‌ای می‌شود، قادر به تفکیک و تعیین اندازه صحیح ذرات در نمونه‌های ترکیبی نیستند.

۲. نظریه پراکندگی دینامیکی نور

هنگامی که نور لیزر (تابش الکترومغناطیسی) به نمونه حاوی نانو ذرات معلق در یک حلال برخورد می‌کند، منجر به ایجاد دو قطبی الکتریکی در مولکول‌های پراکنده می‌شود که نوسان می‌کنند و در نتیجه موجب تابش یا همان پراکندگی نور، می‌شوند [۵]. تداخل نورهای پراکنده، طرح پیسه تشکیل

کنند، حائز اهمیت است. روش‌های متفاوتی برای تعیین اندازه نانوذرات به کار گرفته شده است مانند میکروسکوپ الکترونی عبوری، میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسکوپ نیروی اتمی، پراش پرتو ایکس و الکتروفورز موین که هر کدام با محدودیت‌ها و مشکلاتی مواجه هستند [۴]. یکی از روش‌های معمول برای اندازه‌گیری قطر ذرات کلوییدی معلق در یک نمونه پراکندگی نور است؛ که در آن نور پس از ورود به نمونه با غلظت بسیار کم، از ذرات معلق پراکنده می‌شود، شدت نور پراکنده شده به عنوان تابعی از زمان و زاویه پراکندگی بررسی می‌شود [۵ و ۶]. تعیین شدت میانگین نور پراکنده شده در زوایای مختلف، اندازه ذره، وزن مولکولی، شعاع دوران و دومین ضریب ویربال را به وسیله روش پراکندگی ایستا نتیجه می‌دهد [۷]. با اندازه‌گیری شدت نور پراکنده شده بر حسب زمان (در فواصل زمانی بسیار کوتاه از مرتبه چند میکروثانیه)، شعاع هیدرودینامیکی و دیگر مشخصات دینامیکی ذرات مانند ثابت پخش و ... توسط پراکندگی دینامیکی نور محاسبه خواهند شد [۵ و ۶]. همچنین الگوریتم‌های تحلیلی مختلف به منظور بالا بردن دقت اندازه‌گیری، گزارش شده‌اند که متداول‌ترین آنها برازش تابع خودهمبستگی به تابع نمایی، تجمعی و تداومی است [۸-۱۱]. با وجود نظریه‌های متفاوتی که در روش پراکندگی دینامیکی نور مطرح شده، تعیین اندازه ذرات با استفاده از داده‌های تجربی موضوعی است که کمتر به آن پرداخته شده است. تاکنون پژوهش‌های تجربی مبنی بر اندازه‌گیری قطر نانو ذرات استاندارد توسط پراکندگی دینامیکی نور صورت گرفته است [۱۲ و ۱۳]. در اغلب مطالعات تجربی با انتخاب نمونه استاندارد به بهینه‌سازی الگوریتم پرداخته شده است [۱۴ و ۱۵]. اما در بسیاری از موارد نمونه مورد آزمایش نمونه‌ای استاندارد (ذراتی با اندازه یکسان و توزیع اندازه بسیار باریک) نیست. برای مثال نمونه‌های صنعتی که تعیین توزیع اندازه ذرات در آنها بسیار اهمیت دارد، شامل ذرات با توزیع گسترده اندازه است. بنابراین بررسی شرایطی که در آن نتایج روش پراکندگی دینامیکی نور در مقیاس زیر میکرون معتبر باشد، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

انیشتین، قطر هیدرودینامیکی ذرات تعیین می‌شود [۱۷ و ۱۸].

$$d_H = \frac{K_B T}{3\pi\eta D}, \quad (3)$$

که در آن، K_B ثابت بولتزمن، T دمای مطلق و η وشکسانی محیط است. از آنجایی که پراکنندگی دینامیکی نور شعاع هیدرودینامیکی ذرات را محاسبه می‌کند، هر چه شکل ذرات پراکننده موجود در نمونه به کره نزدیک‌تر باشد، اندازه‌شان با دقت بیشتری تعیین می‌شود.

برای نمونه‌های بس پراکننده، تابع خودهمبستگی میدان دیگر از رابطه (۲) پیروی نمی‌کند؛ بلکه به صورت مجموع توابع نمایی با نرخ‌های کاهش متفاوت نوشته می‌شود. در محدوده پراکنندگی ریلی ($qd_H \leq 1$) [۱۵]

$$g_1(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) \exp(-\Gamma \tau) d\Gamma, \quad (4)$$

که در آن، $G(\Gamma)$ تابع توزیع نرخ کاهش بهنجار است. به عبارت دیگر $G(\Gamma)d\Gamma$ کسری از توابع خودهمبسته میدان است که نرخ کاهش آنها در بازه Γ تا $\Gamma + d\Gamma$ قرار دارد.

برای محاسبه اندازه ذرات دو رهیافت کلی ارائه شده است. رهیافت اول محاسبه اندازه ذرات در نمونه‌های تک پراکننده است که با استفاده از روابط (۲) و (۳) انجام می‌شود. رهیافت دوم محاسبه اندازه و همچنین پهنای اندازه ذرات در نمونه‌های بس پراکننده یا حاوی دو ذره با اندازه‌های متفاوت است. در رهیافت دوم با استفاده از رابطه (۴) تابع توزیع نرخ کاهش $G(\Gamma)$ محاسبه می‌شود. با فرض توزیع اندازه ذرات، تابع $G(\Gamma)$ ، تابع توزیع پیوسته با پهنای زیاد یا مجموعه‌ای از توابع دلتای گسسته، یا ترکیبی از هر دو حالت در نظر گرفته می‌شود. دو رهیافت متداول برای به دست آوردن $G(\Gamma)$ ارائه شده است [۱۴]. رهیافت اول، استفاده از روش ساده و کلی تجمعی است که در آن اندازه متوسط و پهنای توزیع اندازه ذرات (در صورتی که نمونه نسبتاً تک پراکننده^۱ باشد) تخمین زده می‌شوند. تحلیل تجمعی هنگامی مورد توجه است که میزان بس پراکنندگی نمونه مورد توجه باشد. الگوریتم دوم تداومی است که در آن با استفاده از تبدیل لاپلاس معکوس، $G(\Gamma)$ به صورت مستقیم

می‌دهند. در صورتی که تداخل سازنده باشد، نواحی روشن، و تداخل ویرانگر، نواحی تاریک در طرح پیسه را تشکیل می‌دهند. به علت حرکت ذرات، بسامد نور پراکننده از ذرات با بسامد نور فرودی متفاوت است (پدیده دوپلر). بنابراین طرح شدتی پیسه ثابت نیست و به صورت تصادفی با زمان تغییر می‌کند. در واقع در روش پراکنندگی دینامیکی نور، شدت نور پراکننده از ذرات در ناحیه‌ای به مساحت یک پیسه بر حسب زمان به ازای بردار پراکنندگی $q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ اندازه‌گیری می‌شود. λ_0 طول موج نور در خلاء، n ضریب شکست حلال و θ زاویه پراکنندگی است. با تعیین تابع خودهمبستگی بهنجار شدت، اندازه متوسط ذرات تعیین می‌شود.

تابع خودهمبستگی بهنجار شدت g_2 و تابع خودهمبستگی بهنجار میدان الکتریکی g_1 با رابطه سیگرت داده می‌شوند [۱۶]

$$g_2(\tau) \equiv \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I \rangle^2} = B + \beta [g_1(\tau)]^2, \quad (1)$$

که در آنها τ فاصله زمانی داده‌برداری و علامت $\langle \rangle$ به معنی متوسط زمانی است. β پارامتری است که به نحوه چیدمان آزمایش و فواصل اجزای اپتیکی بستگی دارد و اصطلاحاً بیان‌کننده میزان سیگنال به نوفه است (عددی بین صفر و یک). B مقدار زمینه تابع خودهمبستگی شدت در زمان بی‌نهایت است، که در واقع باید مقدار آن یک باشد، اما در عمل وجود نوفه در داده‌ها، باعث تفاوت مقدار آن از واحد می‌شود [۱۴ و ۱۶].

تابع خودهمبستگی میدان برای ذرات تک پراکننده‌ای که دینامیک حرکتشان پخشی است، از رابطه زیر پیروی می‌کند.

$$g_1(\tau) = \exp(-\Gamma \tau), \quad (2)$$

که در آن Γ نرخ کاهش نام دارد [۵ و ۶].

همبستگی شدت نوسان کننده پراکننده شده از ذرات هنگامی که ذره مسافتی تقریباً برابر با $\frac{1}{q}$ را طی کند، از بین می‌رود. بنابراین با روش پراکنندگی دینامیکی نور و محاسبه تابع خودهمبستگی شدت، ثابت پخش ذرات $D = \frac{\Gamma}{q}$ به دست می‌آید. با داشتن ثابت پخش و استفاده از رابطه استوکس-

$$\mu_n = \int_0^{\infty} (\Gamma - \bar{\Gamma})^n G(\Gamma) d\Gamma, \quad (8)$$

μ_n ممان‌های حول میانگین تابع توزیع نرخ کاهش و $\frac{\mu_4}{\bar{\Gamma}^4}$ واریانس نسبی تابع توزیع $G(\Gamma)$ و مهم‌ترین دستاورد ساده روش تجمعی است [۲۱ و ۲۲]. با جایگذاری رابطه (۷) در رابطه (۱) و انجام پاره‌ای از محاسبات جبری می‌توان نوشت:

$$\ln(\sqrt{g_4(\tau)-1}) = \frac{1}{2} \ln \beta - \bar{\Gamma} \tau + \frac{1}{2!} \mu_2 \tau^2 - \frac{1}{3!} \mu_3 \tau^3 + \frac{1}{4!} (\mu_4 - 3\mu_2^2) \tau^4 - \dots, \quad (9)$$

با جایگذاری روابط (۵) و (۹) در رابطه (۱)، ضرایب تجمعی (k_m) توسط روابط زیر به ممان‌های حول میانگین (μ_m) مربوط می‌شوند [۱۴].

$$k_1(\Gamma) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) \Gamma d\Gamma \equiv \bar{\Gamma}, \quad (10)$$

$$k_2(\Gamma) = \mu_2,$$

$$k_3(\Gamma) = \mu_3,$$

$$k_4(\Gamma) = \mu_4 - 3\mu_2^2,$$

مطابق رابطه (۱۰)، ضرایب دوم و سوم تجمعی به ترتیب واریانس نرخ کاهش، و چولگی^۲ یا همان میزان تقارن تابع توزیع نرخ کاهش را بیان می‌کنند [۱۴].

رابطه (۹) رابطه اصلی روش تجمعی است که در بسیاری از مباحث مرتبط با DLS بیان شده و به روش تجمعی خطی معروف است [۶، ۱۱ و ۱۴]. مطابق رابطه (۹)، میزان انحراف نمودار نیمه لگاریتمی همبستگی شدت بر حسب τ ، از حالت خطی بیانگر میزان بس پراکنندگی نمونه مورد آزمایش است. با استفاده از رابطه (۹) و برآزش داده‌های تجربی به آن تا جمله دوم بسط، مقادیر $\bar{\Gamma}$ و μ_2 با روش کمترین مربعات قابل محاسبه هستند. اما این روش نقص‌هایی نیز دارد. اولین مشکل استفاده از این روش مقدار B در رابطه (۱) است. چنانچه مقدار اندکی نوفه در داده‌های تجربی وجود داشته باشد، مقدار آن متفاوت از یک خواهد بود. در نتیجه استفاده از رابطه (۹) (که در آن مقدار B یک در نظر گرفته شده) امکان‌پذیر نخواهد بود. مشکل دوم، استفاده از جملات مرتبه بالاتر است. در برآزش داده‌های تجربی به رابطه (۹)، حد

محاسبه می‌شود. اما به دست آوردن مستقیم $G(\Gamma)$ کار دشواری است؛ زیرا تابع خودهمبستگی میدان در فواصل زمانی τ گسسته است. همچنین همواره مقادیری نوفه با داده‌ها همراه است. بنابراین الگوریتم دوم را می‌توان توسط حدس تابع توزیع معینی برای $G(\Gamma)$ و محاسبه پارامترهای تابع توزیع مربوطه، توسط بهترین برآزش به داده‌های تجربی انجام داد. در این روش معمولاً تابع توزیع طبیعی (گوسی) یا شولز برای $G(\Gamma)$ در نظر گرفته می‌شود [۱۹ و ۲۰]. طبیعتاً استفاده از این روش هنگامی مناسب است که تابع توزیع انتخابی، نسبتاً با نمونه مورد آزمایش مطابقت داشته باشد.

در این رهیافت تابع خودهمبستگی میدان، با استفاده از بسط تیلور بر حسب زمان، به صورت زیر نوشته می‌شود [۱۱، ۱۴ و ۲۱]:

$$\ln g_1(\tau) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{k_m}{m!} (-\tau)^m = -k_1 \tau + \frac{k_2}{2} \tau^2 + \dots, \quad (5)$$

ضرایب بسط در رابطه (۵) ضرایب یا ممان‌های تجمعی نام دارند و به چگونگی توزیع نرخ کاهش Γ وابسته هستند. در زمان‌های کوچک τ ، رفتار تابع بالا بر حسب τ خطی است؛ مانند نمونه تک‌پراکننده [۱۷]. تابع خودهمبستگی میدان در زمان‌های بزرگ‌تر τ ، و با در نظر گرفتن جمله‌های بعدی در رابطه (۵)، دیگر خطی نیست. چنانچه پهنای تابع توزیع $G(\Gamma)$ بسیار کم باشد، می‌توان نوشت:

$$\exp(-\Gamma \tau) = \exp(-\bar{\Gamma} \tau) \exp[-(\Gamma - \bar{\Gamma}) \tau], \quad (6)$$

که در آن مقدار متوسط نرخ کاهش است.

اگر تابع نمایی دوم در رابطه (۶) را به صورت بسط تیلور نوشته و آن را در رابطه (۲) جایگذاری کنیم، با بازنویسی بر حسب $\bar{\Gamma} \tau$ ، داریم:

$$g_1(\tau) = \exp(-\bar{\Gamma} \tau) \times \left[1 + \frac{1}{2!} \frac{\mu_2}{\bar{\Gamma}^2} (\bar{\Gamma} \tau)^2 - \frac{1}{3!} \frac{\mu_3}{\bar{\Gamma}^3} (\bar{\Gamma} \tau)^3 + \frac{1}{4!} \frac{\mu_4}{\bar{\Gamma}^4} (\bar{\Gamma} \tau)^4 - \dots \right], \quad (7)$$

که در آن:

نمونه‌ای که توزیع اندازه ذرات در آن کاملاً دلخواه است، مواجه هستیم، باید مستقیماً به دنبال تابع توزیع نرخ کاهش $G(\Gamma)$ در رابطه (۴) باشیم. برای این منظور، با استفاده از تبدیل لاپلاس معکوس، $G(\Gamma)$ محاسبه می‌شود. تعیین تابع توزیع ذرات با این روش، بسیار پیچیده و دشوار است؛ زیرا علاوه بر آن که تعداد جواب‌های ممکن مسئله بی‌شمار است؛ تغییرات بسیار کوچکی در داده‌های تجربی منجر به ایجاد تغییرات بزرگ در جواب می‌شود. برای کاهش این مشکل، راه‌حلی ارائه شده است؛ مانند طرح قید بر جواب‌های مسئله یا شرایط مرزی، که البته در نهایت برای غلبه بر ماهیت پیچیده و دشوار این روش کافی نیستند [۱۵]. رهیافت‌های متعددی برای حل مسئله معکوس وجود دارد که اکثراً بر پایه روش کمترین مربعات غیرمنفی^۲ (NNLS) هستند. از میان این روش‌ها، روش تداومی که بر مبنای تنظیم تیخونوف، به حل لاپلاس معکوس می‌پردازد، محبوبیت بیشتری دارد [۱۵]. این روش نوعی از روش تنظیم تیخونوف محسوب می‌شود که در ابتدا توسط پرونچر در فرتن [۹] و [۲۳] و اخیراً توسط مارینو در متلب کدنویسی شده است [۲۴]. با بازنویسی رابطه (۴) به صورت گسسته داریم:

$$g_1(q, \tau_m) = \sum_{n=1}^N G(\Gamma_n) \exp(-\Gamma_n \tau_m) \Delta \Gamma_n, \quad (13)$$

$\Delta \Gamma_n$ ، n امین بازه نرخ کاهش Γ است [۱۵]. شکل ماتریسی رابطه بالا به صورت $g_m = A_{m,n} \cdot x_n$ است. g_m تابع خودهمبستگی میدان برداری، شامل m آرایه، متناظر با زمان داده برداری τ_m مربوط به m امین داده است. x_n بردار مجهول تابع توزیع نرخ کاهش $G(\Gamma_n)$ شامل n آرایه است که قصد محاسبه آن را داریم. $A_{m,n}$ ماتریس $m \times n$ انتقال یا همان کرنل در تبدیل لاپلاس است و مقدار آرایه mn ام آن برابر است با $\exp(-\Gamma_n \tau_m)$ [۱۵]. روش کمترین مربعات غیرمنفی (NNLS) با برازش به روش کمترین مربعات، مقدار تابع U در رابطه زیر را کمینه کرده و بردار x_n یا همان تابع $G(\Gamma_n)$ با شرط غیرمنفی بودن به دست می‌آید [۱۵].

بهینه‌ای برای تعیین تعداد داده‌ها در برازش وجود ندارد. برازش داده‌های تجربی تا حد $\bar{\Gamma} \tau \leq 1$ انجام می‌شود (یعنی تا جایی که جملات بسط در رابطه (۷) همگرا شوند). در واقع اگر تعداد اندکی از داده‌ها را در برازش در نظر بگیریم، پارامترهای برازش ($\bar{\Gamma}$ و μ_4) با خطای بزرگی به دست می‌آید (خطای تصادفی) و چنانچه مقدار بیشتری از داده‌ها را لحاظ کنیم، به علت مغایرت با شرط $\bar{\Gamma} \tau \leq 1$ با خطای سیستمی مواجه خواهیم بود [۳]. برای حل این مشکل از روش تجمعی غیرخطی استفاده می‌شود [۱۶ و ۱۱]. با جایگذاری رابطه (۷) در رابطه (۱) داریم:

$$g_p(\tau) = B + \beta \left\{ \exp(-\bar{\Gamma} \tau) \times \left[1 + \frac{1}{2!} \mu_2 \tau^2 - \frac{1}{3!} \mu_3 \tau^3 + \frac{1}{4!} \mu_4 \tau^4 - \dots \right] \right\}, \quad (11)$$

در برازش به رابطه (۱۱)، که به رابطه تجمعی غیر خطی معروف است، پارامتر B ، پارامتر آزاد محسوب می‌شود و به صورت مستقل قابل محاسبه است. همچنین چنانچه جملات مرتبه بالاتر بسط در زمان‌های بزرگ τ واگرا شوند، به علت وجود عامل نزولی نمایی، مقدارشان کاهش پیدا می‌کند. مزیت‌های استفاده از تجمعی غیرخطی و همچنین تفاوت در استفاده از مرتبه‌های مختلف بسط در برخی مقالات بررسی شده است [۱۱ و ۱۴].

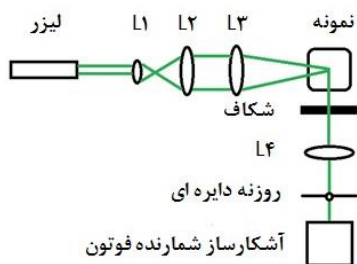
در روش تجمعی واریانس نسبی نرخ کاهش یا همان پارامتر ضریب بس‌پراکنندگی PDI^۱ از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۹ و ۲۰]:

$$PDI \equiv \frac{\mu_2}{\bar{\Gamma}^2} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{(\Gamma - \bar{\Gamma})^2}{\bar{\Gamma}^2} G(\Gamma) d\Gamma}{\bar{\Gamma}^2} = \frac{\sigma_{\Gamma}^2}{\bar{\Gamma}^2} = \frac{\sigma_d^2}{\bar{d}_H^2}. \quad (12)$$

σ_{Γ} و σ_d به ترتیب انحراف از معیار نرخ کاهش و قطر هیدرودینامیکی هستند. مقدار PDI عددی بین صفر و یک است. هر چه این مقدار بزرگ‌تر باشد، بس‌پراکنندگی نمونه بیشتر است. اگر $PDI \ll 1$ باشد، نمونه تقریباً تک‌پراکننده است و توزیع شدت پراکننده شده بر حسب اندازه ذرات بسیار باریک خواهد بود [۲۰]. در واقع هنگامی که با

۲. Non-negative least square

۱. Polydispersity Index



شکل ۱. (رنگی در نسخه الکترونیکی) چیدمان آزمایش پراکندگی دینامیکی نور.

۳. داده‌های تجربی و تحلیل نتایج

برای انجام آزمایش پراکندگی دینامیکی نور از چیدمان شکل ۱ استفاده شده است. نور لیزر توسط عدسی‌های L_1 و L_2 با فواصل کانونی ۲ و ۶ سانتی‌متر گسترده و موازی می‌شود. منبع نور لیزر Nd-YAG با طول موج ۵۳۲ نانومتر و توان ۶۰ میلی‌وات است. نور لیزر توسط عدسی L_3 با فاصله کانونی ۶ سانتی‌متر بر مرکز نمونه کانونی می‌شود به صورتی که اندازه قطر لیزر در کانون عدسی حدوداً ۰/۸ میلی‌متر باشد. ظرف حاوی نمونه، سلول شیشه‌ای است که دو جداره مجاور آن شفاف است. نانو ذرات معلق موجود در ظرف، نور را در زوایای مختلف پراکنده می‌کنند. چیدمان به صورتی است که نورهای پراکنده شده در زاویه ۹۰ درجه به سمت آشکارساز هدایت شوند. به این منظور ابتدا شکاف با عرض ۱ میلی‌متر در راستای ۹۰ درجه نسبت به نور فرودی قرار داده می‌شود. عدسی L_4 با فاصله کانونی ۴ سانتی‌متر نور پراکنده عبوری از شکاف را بر روزنه دایره‌ای به قطر ۱۵۰ میکرون کانونی می‌کند. نورها پس از عبور از روزنه به آشکارساز شمارنده فوتون (HAMAMATSU-H11890) رسیده و توسط کارت داده‌برداری فوتون شمار (Photon Counting DAQ) به کامپیوتر انتقال داده می‌شود. حداکثر بسامد داده‌برداری ۱۴۲ کیلوهرتز در نظر گرفته شده است. طرح تداخلی نورهای پراکنده، طرح پیسه‌وار متحرکی است. نواحی روشن در این طرح پیسه‌وار ناحیه همدوس نام دارد. برای مشاهده نوسانات شدت ناشی از حرکت پیسه‌ها، لازم است چیدمان آزمایش طوری تنظیم شود که حداکثر یک یا دو ناحیه همدوس در

$$U = \|A_{mn}x_n - g_m\|^2, \quad (14)$$

در رابطه بالا، $\| \cdot \|^2$ نرم اقلیدسی است. اما همان طور گفته شد، حل این معادله با وجود مقدار کمی نوفه در داده‌های تجربی بسیار دشوار است. بنابراین روش تداومی، جمله دیگری با عنوان محدودیت جانبی به رابطه (۲۰) اضافه کرده و سپس حاصل را کمینه می‌کند [۱۵ و ۱۰]:

$$V(\alpha) = \|A_{mn}x_n - g_m\|^2 + \alpha^\top \|\omega_m - \Omega_{mn}x_n\|^2 = \min, \quad (15)$$

در رابطه (۱۵)، g تابع خودهمبستگی میدان حاصل از داده‌های تجربی، x تابع توزیع نرخ کاهش بازیابی شده (که به دنبال یافتن آن هستیم) و Ax تابع خودهمبستگی میدان بازیابی شده، هستند. جمله اول همان نرم باقیمانده است و جمله دوم با عنوان محدودیت جانبی اضافه شده است. α تنظیم کننده، ω شامل اطلاعات قبلی ما از پاسخ می‌شود و چنانچه چنین پاسخی وجود نداشته باشد مقدار آن را صفر در نظر می‌گیریم $\omega = 0$. Ω پاسخ را به نحوی که بخواهیم محدود می‌کند. مقدار تنظیم کننده α توسط کاربر تعیین می‌شود. مقدار بهینه آن با توجه به منحنی L (L-Curve) قابل محاسبه است [۱۵ و ۲۵]؛ به این صورت که انتخاب مقادیر کوچک α ، موجب ایجاد نرم باقیمانده کوچکی (جمله اول رابطه (۱۵))، در مقابل نرم تنظیم کننده بزرگ (جمله دوم رابطه (۱۵))، و انتخاب مقادیر بزرگ α موجب ایجاد نرم باقیمانده بزرگ در مقابل نرم تنظیم کننده کوچک می‌شود.

پس از به دست آوردن تابع توزیع نرخ کاهش $G(\Gamma)$ ، می‌توان تابع توزیع اندازه ذرات $F(d)$ را محاسبه کرد. با استفاده از تساوی $\Gamma = \frac{k_B T q^\gamma}{v \pi \eta d_H} = \frac{A}{d_H}$ ، رابطه (۴) بر حسب تابع توزیع اندازه ذرات به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$g_1(\tau) = \int_0^\infty F(d_H) \exp\left(-\frac{A\tau}{d_H}\right) d(d_H), \quad (16)$$

که در آن $F(d_H) = \frac{A}{d_H^\gamma} G(\Gamma)$ تابع توزیع شدت نسبی پراکنده شده (بر حسب اندازه ذرات) است.

جدول ۱. نام و اندازه نمونه‌های مورد آزمایش

نام نمونه	S1	S2	S3	S4	S5
اندازه ذرات (nm)	20 ± 2	60 ± 4	102 ± 3	296 ± 6	903 ± 12

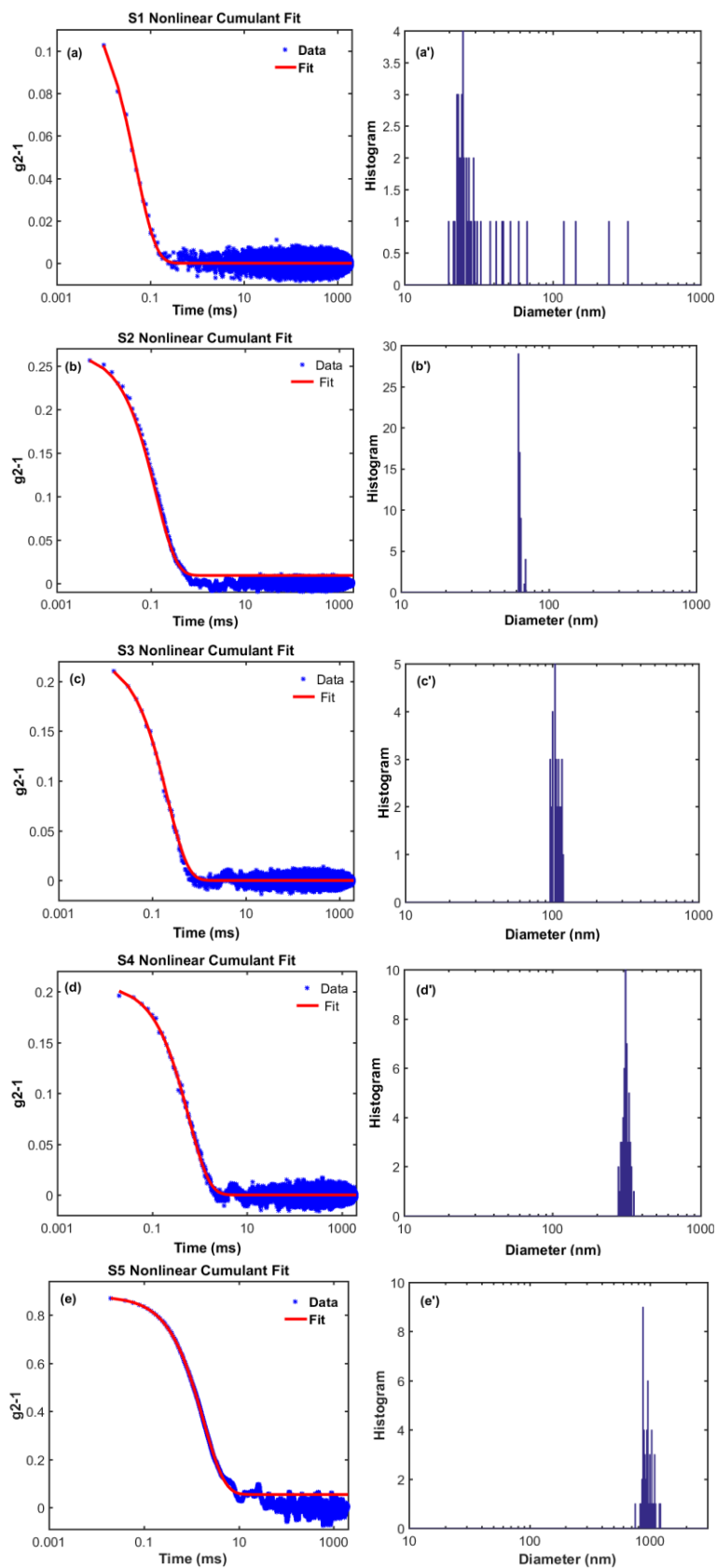
صفحه حساس آشکارساز قرار بگیرند [۶]؛ در غیر این صورت نوسانات زمانی شدت به دلیل میانگین‌گیری روی نواحی مختلف از بین خواهد رفت. مساحت ناحیه همدوس با عرض شکاف و اندازه قطر لیزر در محل کانون عدسی L3 رابطه معکوس و با فاصله عدسی L4 از آشکارساز شمارنده فوتون رابطه مستقیم دارد [۶ و ۲۶]. مقدار β در رابطه (۱) با نسبت مساحت روزنه به مساحت ناحیه همدوس رابطه عکس دارد [۲۷].

نمونه‌های استفاده شده نمونه‌های استاندارد حاوی ذرات معلق پلی استایرن در آب و با اندازه‌های مختلف هستند (3000 Series Nanosphere™ Size Standards Thermo Fisher Scientific). مشخصات آنها در جدول ۱ آورده شده است. ابتدا نمونه‌ها توسط آب دوبار یونیزه (DI) تا اندازه مناسب رقیق شده سپس در سلول نمونه ریخته می‌شوند. لازم به ذکر است که اندازه‌گیری قطر ذرات با روش پراکنندگی دینامیکی نور، به وجود گرد و غبار، حباب و یا هر ذره آلاینده دیگری بسیار حساس است. بنابراین، تهیه نمونه باید با رعایت نکات لازم صورت گیرد. ظرف مورد آزمایش باید تمیز و عاری از هر گونه آلودگی و گرد و غبار باشد. همچنین باید هنگام انتقال نمونه به ظرف، دقت کرد تا درون آن حباب ایجاد نشود. برخی از نمونه‌ها پس از مدتی ته‌نشین شده یا به یکدیگر می‌چسبند. هنگام آماده‌سازی این نمونه‌ها باید دقت داشت که ابتدا با رعایت نکات لازم ذرات را درون حمام فرا صوت قرار دهیم تا ذرات به هم چسبیده از یکدیگر جدا، و درون حلال به صورت یکنواخت پخش شوند. همچنین برای اطمینان از عدم وجود ناخالصی و ذرات آلاینده در نمونه، می‌توان از فیلترهای سرسرنگی استفاده کرد. این فیلترها با توجه به جنس و ابعاد نمونه مورد آزمایش انتخاب شده و از وجود ذرات ناخالص در نمونه جلوگیری می‌کنند.

داده‌برداری برای نمونه‌ها به مدت ۱۲۰ ثانیه در دمای محیط (۲۵°C) انجام می‌شود. در این دما و شکسانی آب (۰.۸۹ mPa.s) و ضریب شکست ۱.۳۳ است. سپس تابع خودهمبستگی شدت g_2 برای بازه‌های زمانی دو ثانیه‌ای از داده‌ها محاسبه می‌شود. با برازش تابع خودهمبستگی شدت حاصل از داده‌های تجربی به رابطه (۱۱) تا مرتبه دوم، پارامترهای $\bar{\Gamma}$ و μ_2 به دست می‌آیند. سپس توسط رابطه (۳) اندازه متوسط ذرات توسط رابطه (۱۲)، PDI محاسبه می‌شود. این کار برای هر بازه دو ثانیه‌ای از داده‌ها تکرار شده و در آخر نمودار فراوانی (هیستوگرام) بر حسب اندازه ذرات رسم می‌شود. اندازه متوسط ذرات توسط میانگین‌گیری از مقادیر به دست آمده و همچنین پهنای اندازه ذرات توسط ریشه میانگین مربعی محاسبه می‌شوند. نمودارهای تابع خودهمبستگی و فراوانی اندازه ذرات S1-S5 در جدول ۱، در شکل ۲ آورده شده است.

در سطر دوم جدول ۲ اندازه ذرات استاندارد به همراه پهنای اندازه ذرات محاسبه شده توسط الگوریتم تجمعی و در سطر سوم درصد اختلاف با اندازه واقعی آورده شده است. در سطر چهارم شاخص بس‌پراکنندگی نمونه گزارش شده است. همان طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، شاخص بس‌پراکنندگی در حد قابل قبولی قرار گرفته و نتایج به دست آمده برای قطر نمونه‌های استاندارد S1-S5 توسط الگوریتم تجمعی، به خوبی با مقادیر گزارش شده توسط شرکت سازنده (جدول ۱) سازگار است.

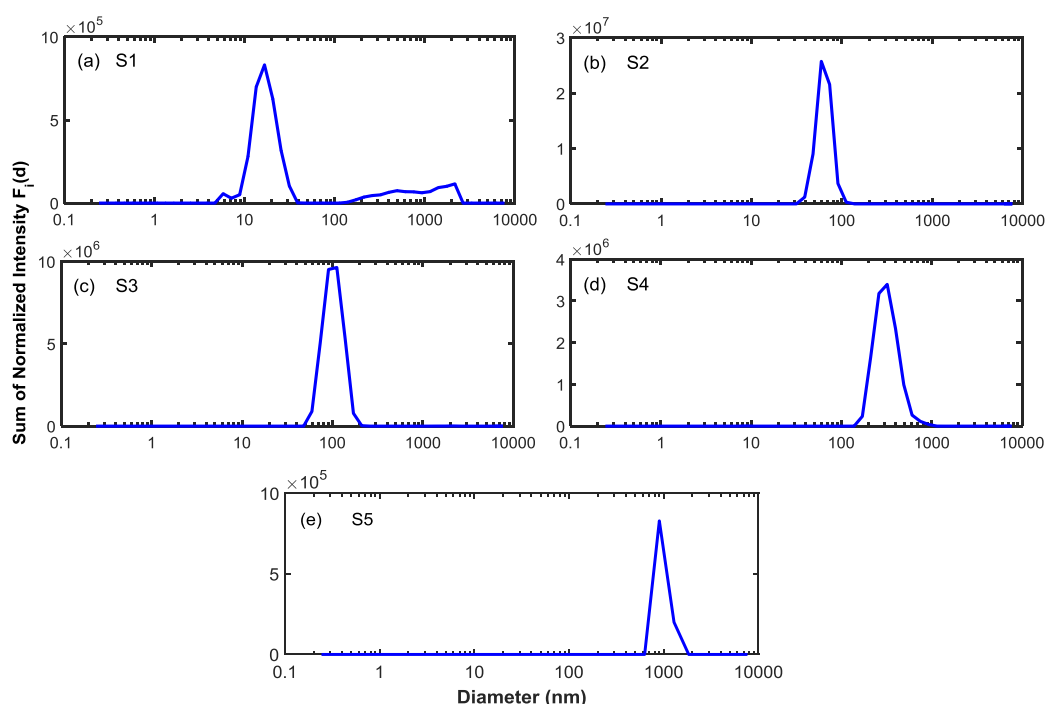
برای تعیین اندازه ذرات توسط الگوریتم تداومی، ابتدا تابع خودهمبستگی میدان $g_1(\tau)$ را برای بازه ۲ ثانیه‌ای از داده‌ها محاسبه کرده سپس تابع توزیع $G(\Gamma)$ بر حسب نرخ کاهش Γ محاسبه می‌شود. با استفاده از رابطه (۱۶)، تابع توزیع شدت نسبی پراکنده شده بهنجار $F(d_H)$ برای هر ۲ ثانیه از داده‌ها محاسبه شده، سپس مجموع توابع توزیع شدت نسبی محاسبه شده برای هر ۲ ثانیه از داده‌ها متناظر با اندازه‌شان روی محور



شکل ۲. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (e)-(a) نمودار تابع خودهمبستگی شدت (نقاط) و برازش داده‌های تجربی به رابطه (۱۱) (خط توپر) بر حسب زمان به ترتیب برای نمونه‌های S۵-S۱. (e')-(a') نمودار فراوانی اندازه ذرات به ترتیب متناظر با (e)-(a).

جدول ۲. نتایج حاصل از روش تجمعی و تداومی برای تعیین اندازه ذرات و شاخص بس پراکنندگی PDI برای نمونه‌های استاندارد S1-S5 در جدول ۱.

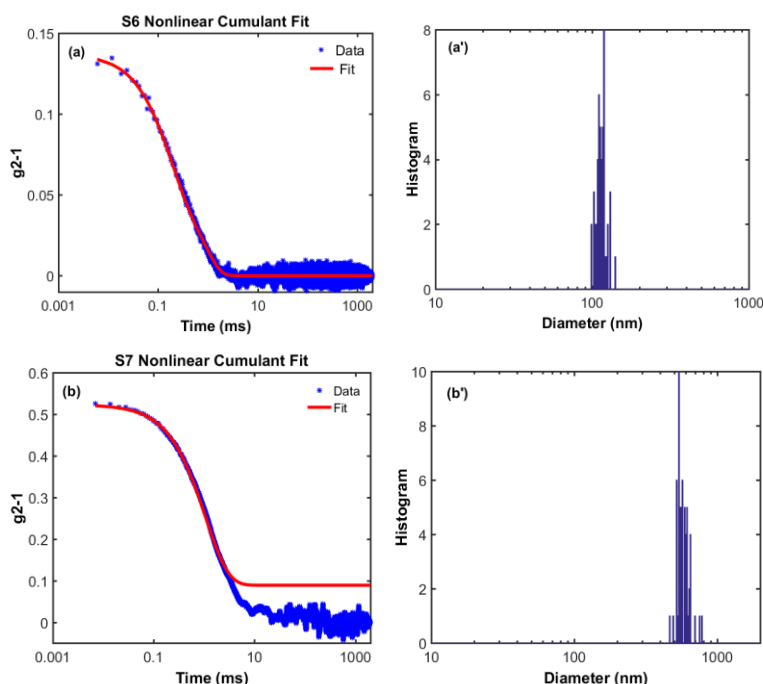
نام نمونه	S1	S2	S3	S4	S5
اندازه گزارش شده توسط روش تجمعی (nm)	24 ± 4	63 ± 4	101 ± 8	312 ± 24	937 ± 91
درصد اختلاف (روش تجمعی)	٪۲۰	٪۵	٪۱	٪۵	٪۴
PDI	9×10^{-5}	6×10^{-3}	1×10^{-2}	3×10^{-3}	4×10^{-2}
	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm
	4×10^{-8}	1×10^{-3}	3×10^{-3}	2×10^{-2}	6×10^{-2}
اندازه گزارش شده توسط روش تداومی (nm)	16.5 ± 7	63 ± 16	101 ± 37	304 ± 92	897 ± 95
درصد اختلاف (روش تداومی)	٪۱۷٫۵	٪۵	٪۱	٪۳	٪۰٫۷



شکل ۳. (رنگی در نسخه الکترونیکی) تابع توزیع شدت نسبی پراکنده شده بر حسب اندازه ذرات برای نمونه‌های (a) S1، (b) S2، (c) S3، (d) S4، (e) S5.

اغلب نمونه‌هایی که توسط روش پراکنندگی دینامیکی نور مورد بررسی قرار می‌گیرند، استاندارد نیستند. برای بررسی عملکرد الگوریتم‌های تجمعی و تداومی در نمونه‌های غیراستاندارد، از نمونه‌های ترکیبی S6 و S7 استفاده کردیم. نمونه S6 نمونه ترکیبی از نمونه‌های S2 و S4، و نمونه S7 نمونه ترکیبی از نمونه‌های S3 و S5 است. نسبت نمونه‌ها در ترکیب‌ها به گونه‌ای انتخاب شدند که سهم هر کدام از نمونه‌های استاندارد سازنده‌شان، در شدت پراکنده در زاویه ۹۰ درجه نسبتاً یکسان

افقی به عنوان تابع توزیع شدت نسبی پراکنده شده $F(d_H)$ بر حسب اندازه در نظر گرفته می‌شود. نتایج حاصل برای نمونه‌های استاندارد S1-S5 در شکل ۳ آورده شده است. با برازش تابع گوسی به نمودارهای شکل ۳، اندازه، پهنا، و درصد اختلاف اندازه ذرات محاسبه شده و در جدول ۲ آورده شده است. همان طور که از نتایج جدول ۲ مشاهده می‌شود، محاسبه اندازه ذرات استاندارد با استفاده از روش تداومی مانند روش تجمعی از دقت بسیار خوبی برخوردار است.



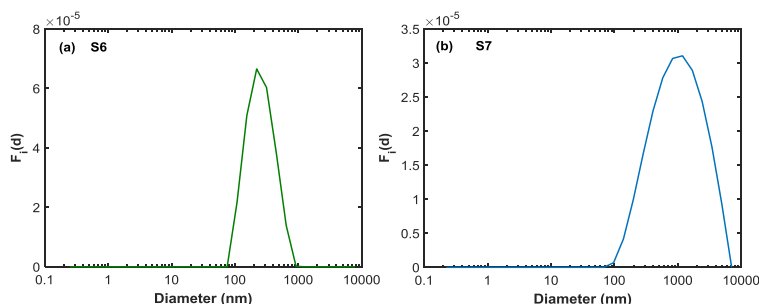
شکل ۴. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (a) و (b) نمودار تابع خودهمبستگی شدت (نقاط) و برازش داده‌های تجربی به رابطه (۱۱) (خط تو پر) بر حسب زمان به ترتیب برای نمونه‌های S6 و S7. (a') و (b') نمودار فراوانی اندازه ذرات به ترتیب متناظر با (a) و (b).

نشان می‌دهد که نمونه بسیار بس پراکنده است و توزیع بسیار گسترده‌ای از ذرات با اندازه‌های متفاوت را شامل می‌شود. در مورد هر دو نمونه با این که مقدار شاخص بس پراکندگی بسیار بزرگ است اما پهنای اندازه ذرات در نمودار فراوانی چندان زیاد نیست. در چنین مواردی که با این تناقض مواجه هستیم، مقدار شاخص بس پراکندگی می‌تواند ما را در تأیید یا عدم تأیید اندازه گزارش شده راهنمایی کند.

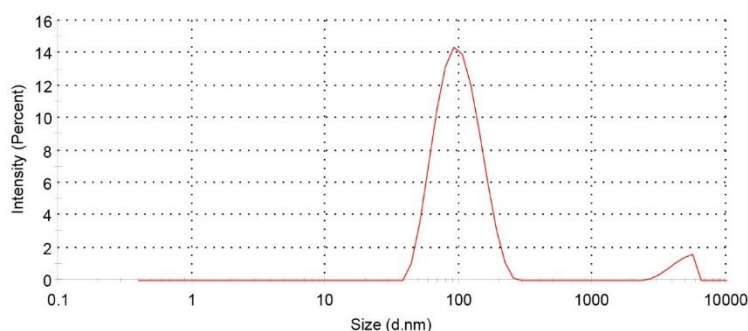
تابع توزیع شدت نسبی پراکنده شده بهنجار $F(d_H)$ محاسبه شده توسط الگوریتم تداومی، برای نمونه S6 و S7 مطابق شکل ۵ آورده شده است. محاسبه $F(d_H)$ به همان صورتی که برای نمونه‌های استاندارد توضیح داده شد، انجام گرفته است. همان طور که مشاهده می‌شود، توابع توزیع شدت پراکنده شده در هر دو نمونه ترکیبی، تنها یک قله با پهنای گسترده مشاهده شده است. با استفاده از برازش تابع گوسی به توابع توزیع شکل ۵، در نمونه S6 قله‌ای با پهنای ۸۳ نانومتر در اندازه ۲۲۰ نانومتر و در نمونه S7 قله‌ای با پهنای ۹۶۴ نانومتر در اندازه ۱/۲ میکرون مشاهده شده است. در هر دو نمونه

باشد. برای این منظور، ابتدا نمونه استاندارد با اندازه و چگالی معین اولیه، توسط آب دو بار یونیزه رقیق شده تا شدت پراکنده از آن به مقدار مشخص و قابل قبولی برسد. نمونه دوم به صورت جداگانه رقیق می‌شود، به طوری که شدت پراکنده، با شدت پراکنده از نمونه اول برابر باشد. سپس دو نمونه رقیق شده به نسبت یکسان با یکدیگر ترکیب می‌شوند.

نمودارهای تابع خودهمبستگی و فراوانی اندازه ذرات محاسبه شده توسط الگوریتم تجمعی برای نمونه‌های ترکیبی S6 (ترکیب ذرات ۶۰ و ۳۰۰ نانومتری) و S7 (ترکیب ذرات ۱۰۰ و ۹۰۰ نانومتری) در شکل ۴ آورده شده است. اندازه نمونه S6، 13 ± 113 نانومتر و شاخص بس پراکندگی $4 \times 10^{-1} \pm 8 \times 10^{-1}$ به دست آمده است. همچنین، اندازه نمونه S7، 75 ± 507 نانومتر و مقدار شاخص بس پراکندگی $1 \times 10^{-2} \pm 4 \times 10^{-1}$ گزارش شده است. بنابراین نتیجه حاصل از محاسبه اندازه ذرات برای نمونه‌های ترکیبی از ذرات استاندارد در روش تجمعی، اندازه‌ای است که با اندازه هیچ‌کدام از ذرات همخوانی ندارد. همچنین، مقدار شاخص بس پراکندگی



شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (a) تابع توزیع شدت نسبی پراکنده شده بهنجار بر حسب اندازه ذرات در نمونه S6 (a)، S7 (b).



شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) (a) نمودار توزیع اندازه بر حسب شدت نسبی پراکنده شده از ذرات توسط دستگاه Malvern Zetasizer Nano ZS.

که حتی با روش مستقیم تداومی هم نمی‌توان از نتیجه اندازه‌گیری در نمونه‌هایی که حاوی ذراتی با اندازه‌های متفاوت است اطمینان پیدا کرد.

۴. نتیجه‌گیری

پراکنندگی دینامیکی نور با محاسبه تابع خودهمبستگی شدت پراکنده شده از نانو ذرات کروی قادر به تعیین شعاع هیدرودینامیکی ذرات در نمونه‌های کلئیدی است. الگوریتم‌های متفاوتی برای تحلیل داده‌های حاصل از شدت پراکنده شده از ذرات وجود دارد که با توجه به نمونه مورد آزمایش و دقت مورد نظر استفاده می‌شوند. در این پژوهش محدوده دقت و عملکرد دو روش رایج در تحلیل داده‌های تجربی (تداومی و تجمعی) را بررسی کردیم. روش تجمعی روشی رایج، آسان و سریع برای تعیین اندازه و میزان بس پراکنندگی نمونه است. این روش با محاسبات سریع و آسان اطلاعات خوبی از اندازه ذرات در نمونه به ما می‌دهد.

ترکیبی، اندازه گزارش شده به اندازه ذره بزرگ‌تر نزدیک بوده و ذره با اندازه کوچک‌تر اصلاً مشاهده نشده است. همچنین پهنای توزیع اندازه ذرات در مقایسه با نمونه‌های استاندارد (شکل ۳) بزرگ‌تر است. چنین توزیع گسترده‌ای عدم صحت اندازه گزارش شده را تأیید می‌کند.

همچنین برای بررسی عملکرد دستگاه تجاری اندازه‌گیری قطر ذرات، نمونه ترکیبی S6، با استفاده از دستگاه Malvern Zetasizer ZS مورد بررسی قرار گرفت. نمودار تابع توزیع شدت پراکنده شده بر حسب اندازه ذرات، در شکل ۶ آورده شده است. در شکل ۶، دو قله در اندازه‌های ۱۰۳ نانومتر و ۴٫۵ میکرون دیده می‌شود. قله دوم عملاً در محدوده عملکرد روش پراکنندگی دینامیکی نور نیست و می‌تواند ناشی از نوفه هنگام داده برداری یا خطای محاسبات ریاضی در حل لاپلاس معکوس باشد. بنابراین قابل استناد نیست. همچنین قله اول با اندازه هیچکدام از ذرات موجود در نمونه تطابق ندارد.

بنابراین نتایج حاصل از دستگاه نیز مؤید این موضوع است

نانومتر و دیگری ۱۰۰ و ۹۰۰ نانومتر) توسط این الگوریتم تنها یک اندازه با پهنای گسترده را گزارش می‌کند که برابر با اندازه هیچکدام از ذرات نیست. مقدار گزارش شده به اندازه ذره بزرگ‌تر نزدیک است. همچنین یکی از نمونه‌های ترکیبی توسط دستگاه Malvern Zetasizer Nano Zs مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از دستگاه نیز نشان دهنده عدم توانایی تفکیک اندازه ذرات است. این در حالی است که امروزه نتایج دستگاه‌های تعیین اندازه ذرات بر مبنای پراکندگی دینامیکی نور در کاربردهای صنعتی و آزمایشگاهی به طور گسترده، بدون در نظر گرفتن محدودیت‌های نظری و تجربی این روش مورد استفاده قرار می‌گیرند.

اگر چه این رهیافت قادر به تعیین اندازه دقیق ذرات در نمونه‌هایی حاوی دو ذره با اندازه‌های متفاوت نیست، اما مقدار شاخص بس پراکندگی (PDI) حاصل از این نمونه‌ها، ما را در تأیید یا عدم تأیید اندازه گزارش شده راهنمایی می‌کند. تابع توزیع اندازه ذرات توسط حل لاپلاس معکوس قابل محاسبه است. یکی از رایج‌ترین الگوریتم‌هایی که برای این منظور به کار می‌رود، الگوریتم تداومی است. اگر چه محاسبات در این روش بسیار پیچیده و طولانی است، اما نسبتاً در تعیین اندازه ذرات استاندارد از دقت بیشتری نسبت به روش تجمعی برخوردار است. نتایج به دست آمده از تحلیل داده‌های تجربی دو نمونه ترکیبی (یکی ۶۰ و ۳۰۰

مراجع

144. (2014)
14. J Barbara Frisken, *Appl. Opt.* **40** (2001) 4087.
15. 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, *J. Chem. Phys.* **142** (2015) 234905.
16. R Finsy, *Adv. Colloid Interface Sci.* **52** (1994) 79.
17. C Cruickshank Miller, *Proc. Royal Soc. Lond. A* **106** (1924) 724.
18. W Brown, "Data analysis in dynamic light scattering in *Dynamic Light Scattering*", Oxford University (1993).
19. J Philipus Patty and J Barbara Frisken, *Appl. Opt.* **45** (2006) 2209.
20. D E Koppel, *J. Chem. Phys.* **57** (1972) 4814.
21. J K G Dhont, "An Introduction to Dynamics of Colloids", Elsevier (1996).
22. B Chu, "Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice", Courier Corporation (1991).
23. S W Provencher and P Štěpánek, *Part. Part. Syst. Charact.* **13** (1996) 291.
24. I-G Marino, rilt, Matlab central (2013).
25. P C Hansen, "Computational Inverse Problems in Electrocardiology", WIT Press (2000)
26. H J Rabal and R A Braga Jr, "Dynamic Laser Speckle and Applications", CRC Press (2009).
27. J Vanhoudt and J Clauwaert, *Langmuir* **15** (1999) 44.
1. A M Doyle, S K Shaikhutdinov, and H Freund, *Angew. Chem. Int.* **44** (2005) 629.
2. A J Maira, K L Yeung, C Y Lee, P L Yue, and C K Chan, *J. Catal.* **192** (2000) 185.
3. J Sarkar, P Pal, and G B Talapatra, *Chem. Phys. Lett.* **401** (2005) 400.
4. H G Merkus, "Particle Size Measurements", Springer (2009).
5. B J Berne and R Pecora, "Dynamic Light Scattering: With Application to Chemistry, Biology and Physics", Wiley (1975).
6. R Pecora, "Dynamic Light Scattering: Application of Photon Correlation Spectroscopy", Plenum Press (1985).
7. W Scharlt, "Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions", Springer (2007).
8. N Ostrowsky, D Sornette, P Parker, and E R Pike, *Opt. Acta* **28** (1981) 1059.
9. S W Provencher, *Comput. Phys. Commun.* **27** (1982) 229.
10. J C Thomas, *Adv. Colloid Interface Sci.* **117** (1987) 187.
11. G Alastair Mailer, S Paul Clegg, and N Peter Pusey, *J. Phys. Condens. Mat.* **27** (2015) 145102.
12. M Chang, *BGGN* **266** (2010).
13. H Kato, A Nakamura, and N Noda, *Mater. Express* **4**