بیست و هشتمین کنفرانس اپتیک و
فوتونیک ایران و چهاردهمین کنفرانس
مهندسی و فناوری فوتونیک ایران،
دانشگاه شهید چمران اهواز،
خوزستان، ایران.
۱۲-۱۴ بهمن ۱۴۰۰

اندازه‌گیری قطر هیدرودینامیکی نانو ذرات طلا به روش‌های پراکندگی نور دینامیک و شبیه‌سازی سرعت سیال اطراف ذرات

احسان کوشکی، فاطمه میرزائی محمدآبادی، جواد باعدی، عادل زارع طزرقی

دانشگاه حکیم سبزواری، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک، ایران، سبزوار

ehsan.koushki@hsu.ac.ir
fateme.mirzaei2473@gmail.com

چکیده – در این مقاله اطلاعاتی درباره‌ی پراکندگی نور دینامیکی و قطر هیدرودینامیکی ذرات ارائه شده است. هم‌چنین به بررسی تئوری اندازه هیدرودینامیکی ذرات و مقایسه با مقادیر تجربی پرداخته‌ایم که این کار بر روی نانو ذرات طلا انجام شده است. در ابتدا این ذرات را سنتز کرده و سپس به شبیه سازی سیال اطراف آن پرداخته و از این طریق به اندازه هیدرودینامیکی و برآورد عددی سرعت نسبی ذرات نسبت به سیال می‌پردازیم. نتایج حاصل از پراکندگی نور دینامیکی و روش استوکس در تطابق خوبی با هم بودند.

کلید واژه- پراکندگی نور دینامیک، سرعت سیال، قطر هیدرودینامیکی، معادله ناویر_استوکس، نانو ذرات طلا

Measurement of hydrodynamic diameter of gold nanoparticles by dynamic light scattering methods and simulation of fluid velocity around particles

Ehsan Koushki, Fatemeh Mirzaei Mohammadabadi, Javad Baedi, Adel Zare Tazarqi
Hakim Sabzevari University, Faculty of basic sciences, Department of Physics, Iran, Sabzevar

ehsan.koushki@hsu.ac.ir
fateme.mirzaei2473@gmail.com

Abstract- In this paper, information about hydrodynamic diameter of particles is presented. We have also studied the theory of particle hydrodynamic size and compare it with experimental values, which has been done on gold nanoparticles. First, we synthesize these particles, and then we simulate the fluid around it, and through this, we deal with the hydrodynamic size and numerical estimation of the relative velocity of the particles relative to the fluid. Results of dynamic light scattering and Stokes method were in good agreement.

Keywords: dynamic light scattering, fluid velocity, gold nanoparticles, hydrodynamic diameter, Navir_Stokes equation.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-20]

مقدمه

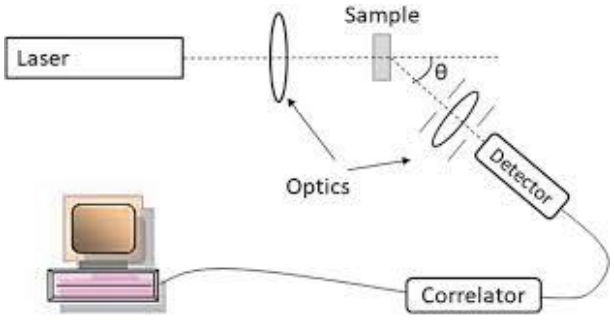
روش پراکندگی نور دینامیکی یا تفرق نور پویا که اصطلاحاً DLS نامیده می‌شود یکی از روش‌های مناسب برای تعیین توزیع ابعاد ذرات است. در روش Dynamic light scattering، از روی حرکت براونی ذرات در فاز سیال می‌توان توزیع ابعاد ذرات در یک محلول را مشخص کرد. اندازه‌گیری حرکت براونی ذرات به وسیله محاسبه میزان نوسانات شدت پرتوهای نور متفرق شده توسط ذرات کوچک و بزرگ تعیین می‌گردد. اندازه‌گیری اندازه ذرات با روش DLS از روی تغییرات الگوی نقطه‌ای که به صورت کم نور شدن و یا پر نور شدن نقاط تیره و روشن است، می‌تواند تغییرات شدت پرتوهای نور متفرق شده توسط ذرات را محاسبه کند که تعیین شدت تفرق پرتوهای نور، به اندازه‌گیری ذرات منتهی می‌شود . از طرفی فهم ارتباط بین اندازه‌گیری ذرات و پتانسیل به نوعی به اندازه گیری پتانسیل جریان سیال زتا که توسط دستگاه سنجش پتانسیل جریان زتا انجام می شود، منجر خواهد شد و به نوعی بیانگر میزان مقاومت الکترواستاتیک بین ذرات است.

DLS به عنوان طیف سنجی همبستگی فوتون نیز شناخته می‌شود. این تکنیک یکی از رایج‌ترین روش‌هایی است که برای تعیین اندازه ذرات استفاده می‌شود. تابش یک پرتو نور تک رنگ، مانند لیزر، به محلولی با ذرات کروی در حرکت براونی باعث تغییر داپلر در هنگام برخورد نور به ذره متحرک می‌شود و طول موج نور ورودی را تغییر می‌دهد. این تغییر به اندازه ذره مربوط می‌شود [1].

نتایج آزمایش DLS را می‌توان به عنوان ابزاری برای بررسی مدل‌های پراکندگی با استفاده از شعاع هیدرودینامیکی استفاده کرد. قطر به دست آمده با این روش، مربوط به کره‌ای با ضریب انتقالی معادل ذره مورد اندازه‌گیری است. پس می‌توان اندازه هیدرودینامیکی را شعاع کره‌ای از حلال اطراف جسم در نظر گرفت که تقریباً همراه ذره حرکت می کند و به همراه آن ماهیت دینامیکی یکسانی دارد. قطر هیدرودینامیکی، کره‌ای است که ضریب انتشار مشابه ذره‌ای مورد نظر را داراست با فرض این که یک لایه هیدراتاسیون در اطراف مولکول یا ذره قرار گرفته باشد. اندازه به دست آمده با DLS می‌تواند بزرگ‌تر از مقدار حاصل از روش میکروسکوپ الکترونی باشد. زیرا قطر هیدرودینامیکی در محلول‌های کلوئیدی آبی شامل لایه‌های محلول (مولکول‌های آب و یون‌ها) می‌شود. هم‌چنین ممکن است در حالت محلول، توده‌ی کوچکی تشکیل شوند که منجر به افزایش اندازه قطر هیدرودینامیکی در آزمایش DLS در مقایسه با اندازه نانوذرات واقعی شود[2]. ضریب انتقالی یا ضریب نفوذ (D_τ) وابسته به غلظت است و باید در غلظت‌های مختلف اندازه‌گیری شود. شعاع هیدرودینامیکی (R_h) را می‌توان با استفاده از معادله معروف استوکس- انیشتین (Stokes- Einstein)(رابطه ۱)بدست آورد.

$$D_\tau = \frac{K_B T}{6\pi\eta R_h} \qquad (۱)$$

K_B ثابت بولتزمن، T دمای مطلق و η ویسکوزیته حلال است[2].



شکل ۱: شماتیک اندازه‌گیری DLS

در این مقاله شعاع هیدرودینامیکی به دو روش تجربی با استفاده از دستگاه DLS و به روش تئوری و شبیه سازی معادله ناویر_استوکس به دست آمده و با هم مقایسه می‌شوند. نتایج نشان می‌دهد روش عددی مبتنی بر محاسبه

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-20]

سرعت سیال کاملاً با نتایج DLS مطابقت دارد و می‌تواند روشی نوین در محاسبه‌ی شعاع هیدرودینامیکی باشد.

تئوری

اضافه و پخش کردن یک فاز جامد در یک سیال نیوتنی تشکیل یک سوسپانسیون را می‌دهد. اگر فاز جامد از ذرات زیر میکرون تشکیل شده باشد، سوسپانسیون کلوئیدی نامیده می‌شود. برای این که بتوانیم حرکت یک نانو ذره را در سیال بررسی کنیم باید از معادله‌ی ناویر_استوکس (Navir_Stokes) بهره ببریم [3]. معادله‌ی سرعت در اطراف یک نانو ذره کروی شناور در یک سیال با استفاده از روش تحلیلی استوکس همراه با به کارگیری شرایط مرزی، به صورت رابطه (۲) در نظر گرفته می‌شود.

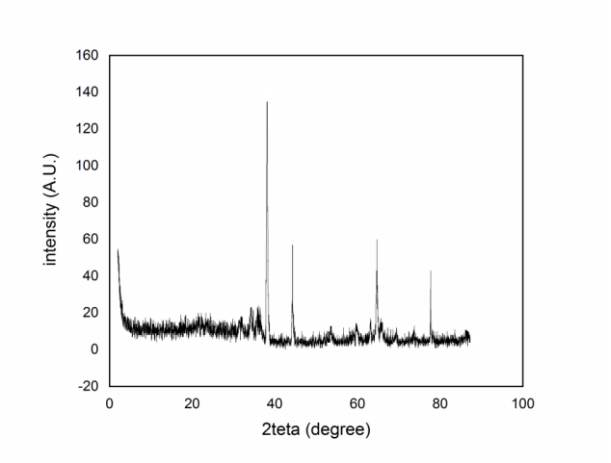
$$\vec{v} = v\cos\theta\left(1-\frac{3a}{2r}+\frac{a^3}{2r^3}\right)\hat{e}_r - v\sin\theta\left(1-\frac{3a}{4r}-\frac{a^3}{4r^3}\right)\hat{e}_\theta \qquad (۲)$$

که v سرعت، a شعاع ذره و r فاصله نقطه مورد نظر تا مرکز ذره می باشد.

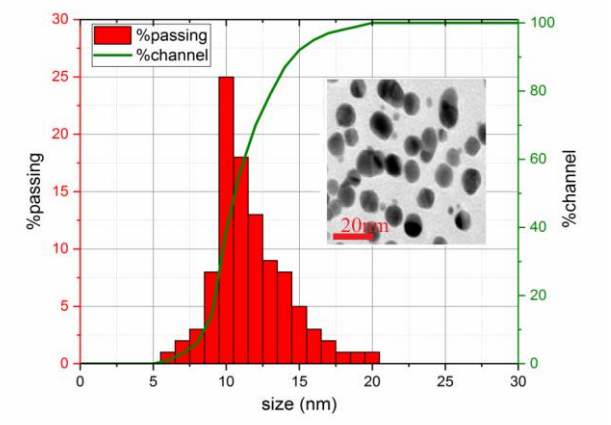
سنتز و مشخصه‌یابی نانو ذرات طلا

برای سنتز نانو ذرات طلا به روش Turkovich ، در ابتدا ۰/۲ گرم سیترات سدیم در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شده و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد هم زده شد. پس از آن ، ۶/۷۷ میلی گرم $HAuCl_4$ در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد و به مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد روی همزن مغناطیسی گرم کننده قرار گرفت تا حجم آن به ۱۵ میلی لیتر برسد. سپس ۲ میلی لیتر از محلول سدیم سیترات به مدت ۴ ثانیه به صورت قطره‌ای به محلول $HAuCl_4$ اضافه شد و به مدت ۸ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بر روی صفحه گرم قرار گرفت.

برای مشخصه‌یابی نانو ذرات طلا، از پراکندگی اشعه ایکس (XRD) استفاده می‌کنیم که همان گونه که در شکل (۲) مشاهده می‌شود نمودار بیانگر تشکیل نانو ذرات از جنس طلا است. تجزیه و تحلیل پراکندگی نور دینامیک (DLS) توسط یک دستگاه Malvern Zetasizer 3000 انجام شده است و تشکیل ذرات با میانگین قطر۱۲ نانو متر را نشان می‌دهد (شکل ۳). در شکل (۳) تصویری که با میکروسکوپ الکترونی عبوری(TEM) گرفته شده است نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود اندازه واقعی ذرات ۸ نانومتر گزارش شده است که یقیناً از اندازه هیدرودینامیکی کوچک‌تر است.



شکل ۲: پراکندگی اشعه ایکس (XRD) از نمونه خشک شده کلوئید طلا

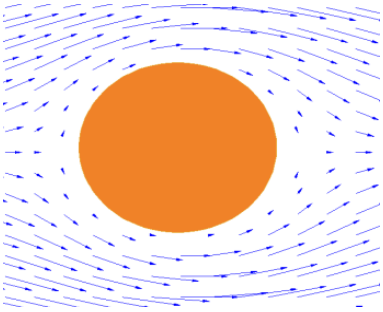


شکل ۳: نمودار فراوانی ذرات طلای عبوری توسط اندازه‌گیری نور دینامیک (DLS) و شکل درونی؛ تصویر میکروسکوپ گذار الکترونی (TEM) که تشکیل ذرات با اندازه واقعی میانگین ۸ نانومتر را نشان می‌دهد.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-20]

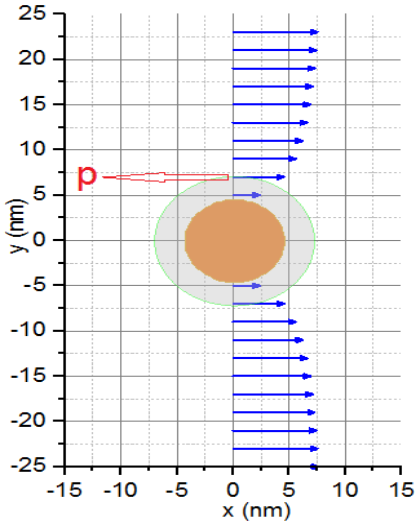
شبیه سازی عددی اندازه هیدرودینامیکی و سرعت شاره

در شکل (۴) ذره طلا با قطر ۸ نانومتر را در نظر گرفته‌ایم و به کمک رابطه (۲) میدان سرعت حلال در محلول کلوئیدی در اطراف آن شبیه سازی شده است. این کار را برای سرعت ذره $v = 1.25nm/s$ نسبت به شاره انجام دادیم. همان‌طور که مشاهده می‌شود شکل(۴) کاملاً الگوی میدان سرعت اطراف سیال را به ما می‌دهد. در نقاط نزدیک سرعت کم‌تر و مایل به صفر و در نقاط دور، سرعت به سمت سرعت سیال میل می‌کند.



شکل ۴: نمایش میدان برداری اطراف نانو ذره طلای ۸ نانومتری با سرعت نسبی $v = 1.25nm/s$ نسبت به سیال اطراف

اکنون می‌خواهیم بررسی کنیم که آیا از مدل میدان سرعت استوکس می‌توان به شعاع هیدرودینامیکی دست یافت یا خیر. برای این کار کد برنامه نویسی را کمی تغییر داده‌ایم که در دستگاه مختصات متصل به مرکز ذره، سرعت‌های موازی با سرعت سیال (در جهت محور xها) را روی محور عمود بر آن (در جهت محور yها) در فاصله‌های مختلف بدهد. در شکل (۵)، هاله‌ی اطراف ذره با قطر ۱۲ نانومتر از آزمایش DLS ترسیم شده است. در لبه این هاله و در نقطه-ای مانند نقطه‌ی p اندازه بردار سرعت به دو سوم مقدار بیشینه‌ی نهایی خود (در دور دست) رسیده است. به عبارت دیگر دستگاه DLS اندازه هیدرودینامیکی را در فاصله‌ای از ذره می‌گیرد که سرعت سیال به حدود ۶۵ درصد سرعت در دور دست رسیده باشد که این نتیجه با توجه به ماهیت نمایی بودن بردار سرعت نسبت به فاصله کاملاً منطقی می‌باشد.



شکل ۵: میدان برداری در راستای عمود بر سرعت سیال و مقایسه فاصله تغییرات سرعت از ذره با شعاع هیدرودینامیکی

نتیجه‌گیری

شعاع هیدرودینامیکی به دو روش تجربی با استفاده از دستگاه پراکندگی نور دینامیکی و به روش تئوری و شبیه سازی معادله ناویر_استوکس به دست آمد و با هم مقایسه شد که نتایج به دست آمده در تطابق خوبی با هم بودند. به عنوان یک نتیجه مهم از شبیه سازی انجام شده می‌توان گفت شعاع هیدرودینامیکی ذره در واقع فاصله‌ای از مرکز ذره می‌باشد که سرعت سیال به حدود ۶۵ درصد سرعت در دوردست رسیده باشد.

مرجع‌ها

[۱] مرتضی نظری، علی حلاج جهانی، سهیل شیرازیان، *نشریه دانشگاه مراغه*، دوره۳، شماره۳، ۱۳۹۸، ۱۸-۱۳.

[2] H. Shagholani, S.M. Ghoreishi, *International Journal of Biological Macromolecules*, 78, (2015), 130.

[3] L. Pengzhi, L. F. Liu. Philip, "Internal Wave-Maker for Navier-Stokes Equations Models", *Journal of Waterway, Port, Coastal, and Ocean Engineering*, (1999), 125-207.

[Downloaded from opsi.ir on 2024-04-20]