

การวิเคราะห์ข้อมูลของเทคนิควัดการกระเจิงแสงแบบพลวัต :

การประยุกต์สำหรับการแจกแจงแบบทวิฐาน

Data Analysis of Dynamic Light Scattering:

Application to Bimodal Distributions

สุชิน ไตรรงค์จิตเหมาะ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อ.วารินชำราบ จ.อุบลราชธานี 34190

Suchin Trirongjitmoah

Faculty of Engineering, Ubon Ratchathani University, Warinchamrap, Ubonratchathani 34190

Tel: 045-353328 E-mail: ensuchtr@ubu.ac.th

บทคัดย่อ

บทความนี้เป็นบทความปริทัศน์ที่อธิบายถึงหลักการวิเคราะห์ข้อมูลของเทคนิควัดการกระเจิงแสงแบบพลวัต (Dynamic Light Scattering, DLS) ซึ่งเป็นเทคนิคที่สามารถใช้ในการศึกษาคุณสมบัติของอนุภาคในสารละลาย โดยได้อธิบายถึงฟังก์ชันอัตโนมัติสหสัมพันธ์ของการกระเจิงของความเข้มแสงที่กระเจิงจากอนุภาคและวิธีการวิเคราะห์ผลเฉลยของขนาดอนุภาคและการแจกแจงของขนาดอนุภาค อีกทั้งมุ่งเน้นอภิปรายความสัมพันธ์ระหว่างฟังก์ชันการแจกแจงขนาดอนุภาคของความเข้มแสง น้ำหนัก และจำนวนอนุภาค ซึ่งจะแสดงให้เห็นถึงข้อจำกัดในการประมาณหาอัตราส่วนของอนุภาคสองชนิดในสารละลายที่มีการแจกแจงแบบทวิฐานจากผลเฉลยการแจกแจงตัวของวิธีวิเคราะห์ทั่วไปที่ยังขาดเสถียรภาพและความสามารถในการทำซ้ำ นอกจากนี้แล้วในบทความนี้ยังได้นำเสนอตัวอย่างวิธีวิเคราะห์ข้อมูลซึ่งใช้พารามิเตอร์จากฟังก์ชันอัตโนมัติสหสัมพันธ์โดยไม่จำเป็นต้องหาผลเฉลยของการแจกแจงขนาดอนุภาคด้วยวิธีวิเคราะห์ทั่วไป เพื่อนำมาใช้ในการลดผลกระทบของอนุภาคเจือปนขนาดใหญ่และการหาอัตราส่วนขององค์ประกอบของอนุภาคสองชนิด

คำหลัก การกระเจิงแสงแบบพลวัต ฟังก์ชันอัตโนมัติสหสัมพันธ์ ขนาดอนุภาค การแจกแจงตัวของอนุภาค การแจกแจงแบบทวิฐาน

Abstract

This review article presents the technique of studying characteristics of particle in solution based on dynamic light scattering (DLS). The brief description of temporal autocorrelation function of the scattered light intensity fluctuation and its several interpretation algorithms for determining the size and size distribution of scatterers are provided. The relationship between the size distribution of intensity, weight and number is described. It shows that the bimodal distribution estimated in DLS is neither stable nor repeatable. Thus, it is not suitable to estimate the particle fraction from the size distribution obtained with a common technique of DLS. Moreover, this article also demonstrates the theoretical derivation of the solutions without using the conventional analysis method for elimination the effect of large scatterers and for fraction estimation of scatterers from the measured autocorrelation function in DLS.

Keywords: Dynamic light scattering, autocorrelation function, particle size, particle size distribution, bimodal distribution

1. บทนำ

Dynamic light scattering (DLS) หรือรู้จักกันอีกชื่อว่า Photon Correlation Spectroscopy (PCS) หรือ Quasi-Elastic Light Spectroscopy (QELS) เป็นเทคนิคการวัดทางแสงเทคนิคหนึ่งที่ยอมรับกันมากในการศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ ของอนุภาค เช่น ขนาด (size) น้ำหนักโมเลกุล (molecular weight) รูปร่าง (shape) การแจกแจงขนาดอนุภาค (particle size distribution) ความยืดหยุ่น (flexibility) รัศมีไจเรชัน (radius of gyration) รวมถึงการจับตัวกัน (Aggregation) [1-3] โดยสามารถวัดและศึกษาขนาดอนุภาคและการแจกแจงของอนุภาคในช่วงขนาด 0.6 - 6000 nm เป็นต้น

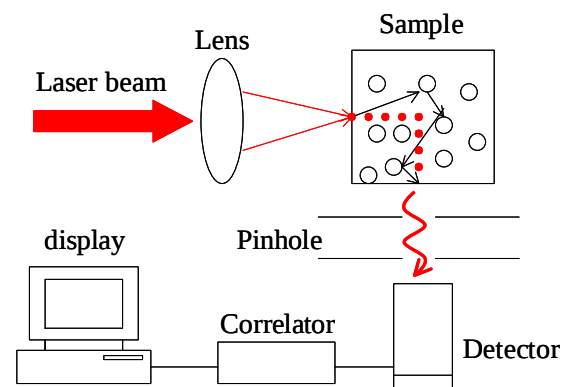
แม้ว่าในปัจจุบันจะมีเทคนิควิเคราะห์อนุภาคขนาดเล็กได้หลายเทคนิค เช่น Atomic Force Microscope (AFM) Scanning Electron Microscopy (SEM) Gel filtration chromatography และ Nuclear Magnetic Resonance (NMR) เป็นต้น แต่วิธีเหล่านี้มีความยุ่งยากซับซ้อนในการดำเนินการวัด อีกทั้งมีค่าใช้จ่ายในการวัดสูง เช่น การวัดด้วย AFM จะต้องทำการวางตำแหน่งแขนวัดและหัวเข็มให้อยู่ในตำแหน่งที่เหมาะสมเพื่อไม่ให้เกิดผลกระทบต่อน้ำหนักและอนุภาคตัวอย่างที่ทำการวัดซึ่งจำเป็นต้องอาศัยความชำนาญ หรือในการเตรียมสารตัวอย่างสำหรับการวัดด้วย SEM จำเป็นต้องทำการตรึงสารตัวอย่างบนวัสดุฐานและฉาบด้วยอนุภาคโลหะจำพวกทองหรือแพลททินัม เป็นต้น และเนื่องจาก DLS เป็นเทคนิคที่ดำเนินการวัดได้ง่าย ใช้เวลาในการวัดน้อย มีระบบวัดไม่ซับซ้อนและขนาดไม่ใหญ่เกินไป จึงเหมาะสำหรับการวัดซ้ำ ๆ หรือกรณีที่มีตัวอย่างจำนวนมาก อีกทั้งสามารถพัฒนาขึ้นเองได้ด้วยงบประมาณที่ไม่สูงนัก ด้วยเหตุนี้ เทคนิค DLS จึงถูกนำไปใช้ในงานวิจัยต่าง ๆ มากมาย เช่น โปรตีน [3] DNA [4] โพลีเมอร์ [5, 6] ยาง [7] การวินิจฉัยโรคหลอดเลือดหัวใจอุดตัน [8] และอัลไซเมอร์ [9] อุตสาหกรรมอาหาร [10] เครื่องสำอาง และยา [11] เป็นต้น

ในส่วนแรกของบทความปริทัศน์นี้ได้อธิบายถึงหลักการพื้นฐานของเทคนิค DLS และวิธีวิเคราะห์ทั่วไปที่ใช้ในปัจจุบัน พร้อมทั้งแสดงให้เห็นข้อจำกัดและเงื่อนไขต่าง ๆ ของเทคนิค DLS จากนั้นในส่วนท้ายจะ

นำเสนอแนวทางการพัฒนาวิธีวิเคราะห์สำหรับสารละลายที่มีการแจกแจงแบบทวิฐานเพื่อก้าวข้ามข้อจำกัดที่พบในปัจจุบัน โดยแสดงตัวอย่างการลดผลของอนุภาคขนาดใหญ่ที่ปะปนอยู่กับอนุภาคขนาดเล็ก และการประมาณหาอัตราส่วนขององค์ประกอบของสารตัวอย่างที่ประกอบไปด้วยอนุภาคสองชนิดที่มีขนาดแตกต่างกันสำหรับอนุภาคที่มีการแจกแจงแบบเกาส์ เชียนจากการใช้ฟังก์ชันอัตโนมัติสหสัมพันธ์ (autocorrelation function) ที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิค DLS

2. การกระเจิงแสงแบบพลวัต

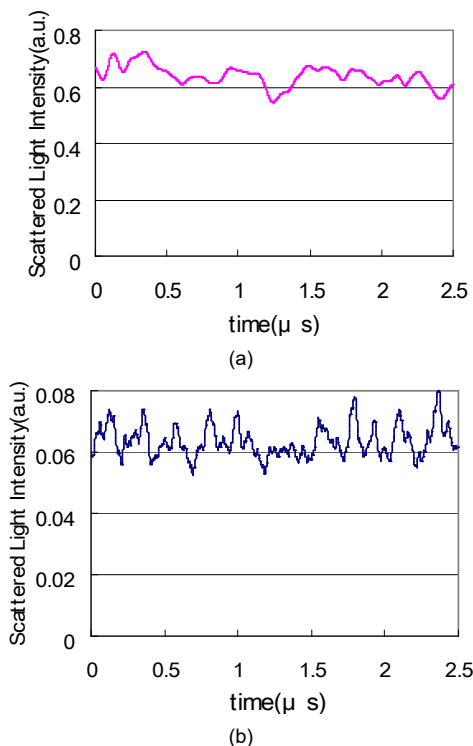
รูปที่ 1 แสดงองค์ประกอบของระบบ DLS ซึ่งประกอบไปด้วย 5 ส่วนหลัก คือ แหล่งกำเนิดแสง (light source) ตัวอย่าง (sample) ตัวตรวจจับแสง (photomultiplier or photodiode) ตัวสร้างฟังก์ชันสหสัมพันธ์ (correlator) ส่วนวิเคราะห์ข้อมูล (data analysis) โดยเมื่อแสงความถี่เดียวหรือเลเซอร์ถูกฉายไปกระทบอนุภาคขนาดเล็กซึ่งเคลื่อนที่แบบบราวเนียน (Brownian Motion) ในสารละลาย การเปลี่ยนแปลงหรือการกระเพื่อม (fluctuation) ของความเข้มแสงที่กระเจิง (scattered light intensity) ออกมานั้นจะสัมพันธ์กับขนาดของอนุภาค กล่าวคือ อนุภาคขนาดใหญ่ซึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่เลื่อนตำแหน่ง (translation diffusion) ต่ำ จะเคลื่อนที่ช้ากว่าอนุภาคขนาดเล็กทำให้ความเข้มแสงที่กระเจิงออกมาจะมีการเปลี่ยนแปลงช้า ในขณะที่อนุภาคขนาดเล็กซึ่งเคลื่อนที่ได้เร็วกว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงความเข้มแสงที่กระเจิงออกมาเร็วกว่า



รูปที่ 1 องค์ประกอบของระบบ DLS

รูปที่ 2 แสดงตัวอย่างการจำลองการกระเพื่อมของความเข้มแสงที่กระเจิงจากอนุภาคขนาดใหญ่และขนาดเล็กที่ได้จากตัวตรวจจับแสง นอกจากขนาดของอนุภาคที่มีผลต่อการกระเพื่อมของความเข้มแสงกระเจิงแล้ว การกระเพื่อมนี้ยังสัมพันธ์กับความยาวคลื่นของแสงที่กระทบอนุภาคด้วย โดยการกระเพื่อมจะช้าลงเมื่อความยาวคลื่นของแสงยาวขึ้น

โดยทั่วไปแล้ว ลำแสงของแหล่งกำเนิดแสงควรมีคุณสมบัติเป็น TEM₀₀ ซึ่งรูปแบบของลำแสงจะมีลักษณะใกล้เคียงกับแบบเกาส์เซียน และลำแสงที่ถูกโฟกัสหรือมีขนาดลำแสงยิ่งเล็กลงก็ยิ่งส่งผลดี เนื่องจากความเข้มแสงกระเจิงจะมีค่าใกล้เคียงกันในปริมาตรกระเจิง (scattering volume) ที่เล็ก อีกทั้งยังเป็นการลดผลของแสงรบกวน (stray light) และแสงที่กระเจิงหลายครั้ง (multiple scattering) [3] นอกจากนี้ เมื่อแสงตกกระทบผิวด้านนอกและด้านในของเซลล์หรือภาชนะที่บรรจุสารตัวอย่างก็ทำให้เกิดแสงรบกวนได้เช่นกัน ดังนั้นการออกแบบและวางตำแหน่งเซลล์อย่างเหมาะสม รวมถึงการทำความสะอาดผิวเซลล์ จะช่วยลดผลของแสงรบกวนลงได้



รูปที่ 2 ตัวอย่างการจำลองการกระเพื่อมของความเข้มของแสงที่กระเจิงของ (a) อนุภาคขนาดใหญ่ (b) อนุภาคขนาดเล็ก

จากการวัดการกระเพื่อมของความเข้มแสงที่กระเจิงนั้น ข้อมูลของอนุภาคจะได้มาจากฟังก์ชันอัตโนมัติสหสัมพันธ์อันดับสอง (second-order autocorrelation function) ดังสมการที่ 1

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

โดย วงเล็บ $\langle \rangle$ คือการหาค่าเฉลี่ยตลอดช่วงเวลา t ที่ทำการวัด (time averaging) I คือความเข้มของแสงที่กระเจิง และ τ คือเวลาสหสัมพันธ์ (Correlation time) แต่เนื่องจากในการศึกษาคุณลักษณะทางเวลาของแสงที่กระเจิงออกมานั้นจะสามารถทำได้สะดวกกว่าเมื่อใช้ฟังก์ชันอัตโนมัติสหสัมพันธ์อันดับหนึ่ง (first-order autocorrelation function) ดังสมการที่ 2

$$G^{(1)}(\tau) = \langle E_s^*(t)E_s(t+\tau) \rangle \quad (2)$$

เมื่อ E_s คือสนามไฟฟ้าของแสงที่กระเจิง เครื่องหมาย * หมายถึงค่าสังยุคเชิงซ้อน (complex conjugate) โดยที่ความเข้มแสงเป็นสัดส่วนกับสนามไฟฟ้ากำลังสอง $I \propto |E_s|^2$ และเมื่อทำสมการที่ 1 และ 2 ให้เป็นบรรทัดฐาน (Normalize) แล้วจะได้สมการที่ 3 และ 4 ตามลำดับ

$$g^{(2)}(\tau) = \langle E_s^*(t)E_s(t)E_s^*(t+\tau)E_s(t+\tau) \rangle / \langle I \rangle^2 \quad (3)$$

$$g^{(1)}(\tau) = \langle E_s^*(t)E_s(t+\tau) \rangle / \langle I \rangle \quad (4)$$

และเมื่อ $E_s(t)$ เป็นตัวแปรสุ่มเกาส์เซียน (Gaussian Random Variable) แล้ว ตามความสัมพันธ์ซีเกิร์ต (Siegert Relation) จะสามารถคำนวณหา $g^{(1)}(\tau)$ จาก $g^{(2)}(\tau)$ ได้ดังสมการที่ 5

$$g^{(1)}(\tau) = \sqrt{g^{(2)}(\tau) - 1} \quad (5)$$

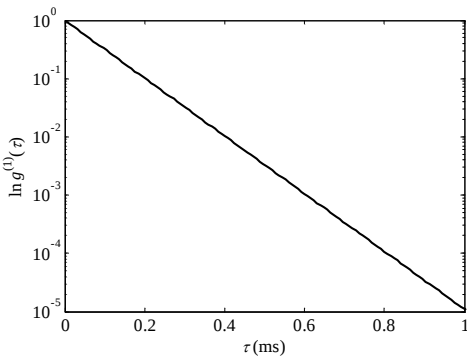
ในกรณีที่สารตัวอย่างมีการแจกแจงแบบฐานนิยมเดี่ยว (monomodal distribution) นั้น จะสามารถแสดง $g^{(1)}(\tau)$ ได้โดยง่ายด้วยฟังก์ชันเลขชี้กำลัง (exponential function) เพียงฟังก์ชันเดียวดังสมการที่ 6

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-\gamma\tau) \quad (6)$$

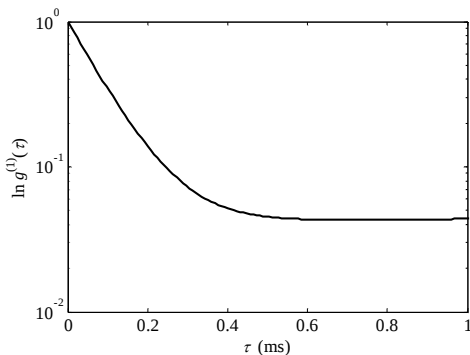
โดยที่ γ คือค่าคงที่การสลายตัว (decay constant) ซึ่งมีค่าเท่ากับ q^2D เมื่อ D คือค่าสัมประสิทธิ์การแพร่เลื่อนตำแหน่ง และ q คือเวกเตอร์ของการกระเจิง (scattering vector) ดังสมการที่ 7

$$|q| = \frac{4\pi m}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (7)$$

เมื่อ n คือดัชนีหักเหของแสง (refractive index) λ คือความยาวคลื่นของแสงตกกระทบ และ θ คือมุมที่ของแสงที่กระเจิงเทียบกับแสงตกกระทบ จะเห็นได้ว่าการหาค่า γ หรือ D ในสมการที่ 6 นี้มีลักษณะเป็นปัญหาผกผัน (inverse problem) ในกรณีของการแจกแจงแบบฐานนิยมเดี่ยวนี้สามารถหาค่า D ได้โดยง่ายด้วยการหาความชันของ ลอการิทึมธรรมชาติของ $g^{(1)}(\tau)$ ดังแสดงผลการจำลองสมการที่ 6 ในรูปที่ 3 และจะสามารถคำนวณขนาดไฮโดรไดนามิก (hydrodynamic diameter : d_h) ซึ่งเป็นขนาดสมมูลของอนุภาคได้ด้วยสมการสโตกส์และไอสไตน์ (stokes- Einstein equation) ได้ดังสมการที่ 8



รูปที่ 3 ตัวอย่างผลการจำลองลอการิทึมธรรมชาติของ $g^{(1)}(\tau)$ ของสารละลายที่มีการแจกแจงอนุภาคแบบฐานนิยมเดี่ยว



รูปที่ 4 ตัวอย่างผลการจำลองลอการิทึมธรรมชาติของ $g^{(1)}(\tau)$ ของสารละลายที่มีการแจกแจงอนุภาคแบบพหุฐานนิยม

$$d_h = \frac{kT}{3\pi\eta D} = \frac{kTq^2}{3\pi\eta\gamma} \quad (8)$$

โดยที่ k คือ ค่าคงที่ของโบลทซ์มานน์ (Boltzmann Constant) T คือ อุณหภูมิเป็นองศาเคลวิน η คือ ค่าสัมประสิทธิ์ความหนืดของตัวทำละลาย

ในกรณีของสารตัวอย่างที่มีการแจกแจงอนุภาคแบบพหุฐานนิยม (polymodal distribution) นั้น $g^{(1)}(\tau)$ จะเป็นผลรวมของฟังก์ชันเลขชี้กำลังของแต่ละขนาดอนุภาค ดังสมการที่ 9

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\int_0^\infty G(\gamma) \exp(-\gamma\tau) d\gamma}{\int_0^\infty G(\gamma) d\gamma} \quad (9)$$

โดยที่

$$\int_0^\infty G(\gamma) d\gamma = 1 \quad (10)$$

จากที่กล่าวมาข้างต้น จะพบว่าลอการิทึมธรรมชาติของ $g^{(1)}(\tau)$ ของสารตัวอย่างที่มีการแจกแจงอนุภาคแบบพหุฐานนิยมจะไม่เป็นเส้นตรงดังแสดงผลการจำลองสมการที่ 9 ในรูปที่ 4 เนื่องจากแสงกระเจิงออกมาจากอนุภาคต่างขนาดที่มีสัมประสิทธิ์การแพร่เคลื่อนที่ต่างกัน ผลเฉลย $G(\gamma)$ ในสมการที่ 9 สามารถแสดงในรูปแบบของฟังก์ชันการแจกแจงขนาดอนุภาคได้ด้วยสมการที่ 8 แต่เนื่องจากสมการที่ 9 มีลักษณะเป็นปัญหาผกผัน การหาผลเฉลยนี้จึงมีความยุ่งยากซับซ้อน โดยในปัจจุบันมีวิธีการหาผลเฉลยเหล่านี้ด้วยกันหลายวิธี เช่น Cumulants, CONTIN, NNLS (Non-Negatively constrained Least-Squares) เป็นต้น [12] ซึ่งจะกล่าวถึงรายละเอียดต่อไปในหัวข้อที่ 4

นอกจากการหาผลเฉลย $G(\gamma)$ แล้วนั้น ยังสามารถหาผลเฉลยของการแจกแจงขนาดอนุภาคของความเข้มแสงกระเจิง (intensity-size distribution, $i(r)$) ด้วยความสัมพันธ์ดังสมการที่ 11 [13-15]

$$i(r)dr = G(\gamma)d\gamma \quad (11)$$

ดังนั้นสามารถเขียนสมการที่ 9 ได้ดังนี้

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\int_0^\infty i(r)g^{(1)}(\tau, r)dr}{\int_0^\infty i(r)dr} \quad (12)$$

$$= \frac{\int_0^\infty i(r)\exp(-\alpha\tau/r)dr}{\int_0^\infty i(r)dr}$$

เมื่อกำหนดให้ $g^{(1)}(\tau, r) = \exp(-\alpha\tau/r)$, $\alpha = q^2kT/3\pi\eta$ และ r คือเส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาคกระเจิงแสง โดย $r \in (0, \infty)$ จะเห็นว่า $g^{(1)}(\tau)$ มีค่าเข้าใกล้ศูนย์เมื่อ r เข้าใกล้ศูนย์ และ $g^{(1)}(\tau)$ จะมีค่าเข้าสู่หนึ่งเมื่อ r มีค่าเข้าใกล้อนันต์ ดังนั้นจะได้ว่าค่า $g^{(1)}(\tau)$ จากสมการที่ 12 นี้จะมีค่าในช่วง $[0, 1]$

3. การแจกแจงของขนาดอนุภาค (particle size distribution)

จากหัวข้อที่ผ่านมา ได้กล่าวถึงฟังก์ชันการแจกแจง $i(r)$ ที่แสดงถึงปริมาณของความเข้มแสงที่กระเจิงออกมาของอนุภาคแต่ละขนาด โดยอาจพิจารณาได้ว่า $i(r)$ เป็นผลเฉลยแรกหรือผลเฉลยตรงของการวัดด้วยเทคนิค DLS ได้ แต่เนื่องจากการแจกแจงมวลหรือจำนวนของอนุภาคแต่ละขนาดจะเหมาะกับการใช้งานมากกว่าการแจกแจงความเข้มแสงกระเจิง ดังนั้นในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงความสัมพันธ์ของการแจกแจงทั้งสามแบบ

เริ่มจากพิจารณาความเข้มแสงกระเจิงของอนุภาคที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า $\lambda/10$ หรือมีการกระเจิงแสงแบบเรย์เลห์ (Rayleigh Scattering) นั้นความเข้มแสงกระเจิงจะเป็นสัดส่วนกับขนาดของอนุภาคยกกำลังหก (d^6) ดังนั้นปริมาณหรือค่าถ่วงน้ำหนักของความเข้มของแสง (Intensity weight, I) จะสัมพันธ์กับอนุภาคขนาด d ที่มีจำนวน n อนุภาคและปริมาตร v ดังสมการที่ 13 และ 14 ตามลำดับโดยเงื่อนไขนี้จะเหมาะกับการตีสารละลายของอนุภาคทรงกลมที่มีความเข้มข้นต่ำ [16]

$$I_i \sim n_i d_i^6 \quad (13)$$

$$I_i \sim v_i d_i^3 \quad (14)$$

โดยที่ i คือลำดับของขนาดอนุภาค

เนื่องจากมวลของอนุภาค (w_i) เป็นสัดส่วนกับปริมาตร ดังนั้นสมการที่ 14 จะเขียนใหม่ได้ว่า

$$I_i \sim w_i d_i^3 \quad (15)$$

เพราะฉะนั้นจะเห็นว่า หากทราบขนาดและมวลของอนุภาคแล้วก็สามารถเปลี่ยนการแจกแจงของความเข้มแสงไปเป็นการแจกแจงของน้ำหนักหรือของจำนวนของอนุภาคได้โดยอาศัยความสัมพันธ์ $w_i = I_i/d_i^3$ และ $n_i = I_i/d_i^6$ ตามลำดับ โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยในการแจกแจงความเข้มแสงกระเจิง ปริมาตรและจำนวนของอนุภาคจะหาได้จากสมการที่ 16 17 และ 18 ตามลำดับ

$$d_I = \frac{\sum_i n_i d_i^7}{\sum_i n_i d_i^6} \quad (16)$$

$$d_V = \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \quad (17)$$

$$d_N = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad (18)$$

สำหรับอนุภาคกระเจิงแสงแบบ Gans-Debye ซึ่งมีขนาดของอนุภาคใกล้เคียงกับความยาวคลื่นแสงที่ตกกระทบนั้น ($d_i \cong \lambda$) ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคกับความเข้มแสงกระเจิงและมวลจะเป็นไปดังสมการที่ 19 และ 20 ตามลำดับ [16]

$$I_i \propto d_i^{4.8}, \quad (19)$$

$$w_i \propto I_i/d_i \quad (20)$$

สำหรับกรณีที่อนุภาคมีขนาดใหญ่กว่าความยาวคลื่นมาก ๆ ($d_i \gg \lambda$) จะได้ความสัมพันธ์ตามสมการที่ 21 และ 22 [16]

$$I_i \propto d_i^{3.5} \quad (21)$$

$$w_i \propto I_i/d_i^{0.5} \quad (22)$$

ในกรณีที่อนุภาคเป็นรูปจาน (disc) และเป็นโพลีเมอร์คอลลอยด์อุดมคติ (ideal polymer coils) จะมีความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคกับความเข้มแสงดังสมการที่ 23 [16]

$$I_i \propto d_i^4 \quad (23)$$

อย่างไรก็ตาม พารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่คำนวณได้จากการแจกแจงตัวของน้ำหนักหรือของจำนวนอนุภาคนั้นจะมีความถูกต้องน้อยกว่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการแจกแจงของความเข้มแสง เนื่องจากการส่งผ่านค่าผิดพลาดจากการแปลงฟังก์ชันการแจกแจง

นอกจากนี้แล้ว หากอนุภาคมีการแจกแจงตัวกว้าง (broad distribution) และมีขนาดอยู่นอกช่วงการกระเจิงแบบเรย์เลห์นั้น การวัดวัดความเข้มของแสงกระเจิงที่มุมต่าง ๆ จะสามารถช่วยปรับปรุงผลเฉลยได้ [17-19]

4. วิธีวิเคราะห์ข้อมูล

วิธีการหาผลเฉลยของการแจกแจงของอนุภาคมีด้วยกันหลายวิธี โดยสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่ม คือ วิธีที่ต้องการและไม่ต้องการข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับการแจกแจงตัวของอนุภาค โดยข้อมูลเบื้องต้นนั้นอาจจะเป็นช่วงขนาดอนุภาคหรือการสมมติลักษณะการแจกแจงตัวเป็นต้น ในส่วนนี้จะกล่าวถึงหลักการโดยย่อของวิธี Cumulants CONTIN และ NNLS ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้ในงานวิจัยอย่างกว้างขวาง [12]

4.1 Cumulants [20]

Cumulants เป็นวิธีที่ไม่ต้องการสมมติฐานเบื้องต้นใด ๆ เกี่ยวกับขนาดหรือการแจกแจงตัวของอนุภาค ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้กันมาก วิธีนี้จะใช้โมเมนต์ของการแจกแจง (moments of the distribution) หรือเรียกว่า Cumulants เป็นตัวบ่งบอกลักษณะของการแจกแจงตัวของอนุภาค เมื่อทำการกระจายการแปลงลาปลาซรอบค่าเฉลี่ยการสลายตัว $\bar{\gamma}$

$$\bar{\gamma} = \int_0^\infty \gamma G(\gamma) d\gamma \quad (24)$$

จะได้ว่า

$$\ln g^{(1)}(\tau) = \ln B^{1/2} - \bar{\gamma}\tau + \frac{K_2\tau^2}{2} - \frac{K_3\tau^3}{6} + \dots, \quad (25)$$

โดยที่ B คือระดับสัญญาณพื้นหลัง (background level) $K_2, K_3, \dots$ คือโมเมนต์ของการแจกแจงซึ่งกำหนดดังสมการ 26

$$K_n = \int_0^\infty (\gamma - \bar{\gamma})^n G(\gamma) d\gamma. \quad (26)$$

โมเมนต์อันดับหนึ่ง ($\bar{\gamma}$) สามารถหาได้จากความชันตอนช่วงต้นของฟังก์ชันอัตราสลายตัวโดยมีค่าความผิดพลาดน้อยกว่า $\pm 1\%$ ในขณะที่โมเมนต์อันดับสอง (K_2) ซึ่งบ่งบอกถึงความกว้างของการแจกแจง (width of the distribution) จะหาได้จากความโค้งในส่วนแรกของฟังก์ชันอัตราสลายตัว และ polydispersity index (P.I.) จะหาได้จาก $K_2/\bar{\gamma}^2$ โดยมีความคลาดเคลื่อนอยู่ในช่วง $\pm 5 - 10\%$ สำหรับโมเมนต์อันดับสามจะบ่งบอกถึงความสมมาตรของการแจกแจงตัว โดยมีความคลาดเคลื่อนอยู่ประมาณ 100%

ดังที่กล่าวมาแล้ว ตัวอย่างที่มีอนุภาคขนาดเดียว จะมีฟังก์ชันอัตราสลายตัว $g^{(1)}(\tau)$ ที่ประกอบด้วยฟังก์ชันเลขชี้กำลังเพียงฟังก์ชันเดียว โดยความชันที่หาได้จาก $\ln(g^{(1)}(\tau))$ จะมีค่าขึ้นอยู่กับอัตราการสลายตัว (decay rate) หรือแปรผกผันกับขนาดของอนุภาค สำหรับตัวอย่างที่ประกอบด้วยอนุภาคหลายขนาดนั้น $g^{(1)}(\tau)$ จะประกอบไปด้วยฟังก์ชันเลขชี้กำลังหลายตัวส่งผลให้ $\ln(g^{(1)}(\tau))$ ไม่เป็นฟังก์ชันเชิงเส้นของ τ

ในกรณีของการกระเจิงแสงของแบบเรย์เลห์นั้น สำหรับอนุภาคทรงกลมที่มีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับความยาวคลื่นของแสงที่ตกกระทบนั้น ความเข้มของแสงที่กระเจิงออกมานั้นจะเป็นสัดส่วนกับปริมาตรยกกำลังสองหรือขนาดอนุภาคยกกำลังหก ($I_i \sim n_i d_i^6$) ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่คำนวณด้วยสมการที่ 8 จากค่าเฉลี่ย γ ในสมการ 24 จะเรียกว่า harmonic z-average diameter ($d_{1/z}$) จะแสดงดังสมการ 28 [16, 21]

$$d_{1/z} = \frac{\sum_i n_i d_i^6}{\sum_i n_i d_i^5} \quad (27)$$

โดยเมื่อเปรียบเทียบกับขนาดอนุภาคเฉลี่ยของการแจกแจงแบบต่าง ๆ แล้วจะพบว่า $d_N \leq d_V \leq d_{1/2} \leq d_I$ ซึ่งขนาดของอนุภาคเหล่านี้จะมีค่าเท่ากันเมื่อการแจกแจงขนาดอนุภาคเป็นแบบฐานนิยมเดี่ยว [22]

4.2 CONTIN

Provencher ได้นำเสนออัลกอริทึมเพื่อใช้หาอินทิกรัลย้อนกลับของ Fredholm เรียกว่า CONTIN [23] วิธีนี้มีข้อดีต่าง ๆ ดังเช่นวิธีข้างต้น แต่กระทำได้โดยอาศัยสมมติฐานที่ว่า การแจกแจงตัวของอนุภาคนั้นมีรูปร่างที่ไม่แน่นอนหรือเป็นแบบสุ่มและมีคุณสมบัติเป็นฟังก์ชันปรับเรียบ (smooth function) วิธีนี้จะเลือกผลเฉลยที่ดีที่สุดจากหลาย ๆ ผลเฉลย โดยจะเป็นผลเฉลยที่เป็นบวกและสามารถสร้างฟังก์ชันอัตโนมัติสัมพันธ์กลับได้ใกล้เคียงกับฟังก์ชันอัตโนมัติสัมพันธ์ที่ได้จากการทดลองมากที่สุดหรือสอดคล้องกับหลัก parsimony [16]

จุดเด่นอีกข้อหนึ่งของวิธี CONTIN นี้ก็คือ สามารถคำนวณค่าถ่วงน้ำหนักของการแจกแจงขนาดอนุภาคได้อย่างชัดเจนด้วยการแบ่งช่วงของขนาดอนุภาค โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีที่มีการแบ่งช่วงมีขนาดไม่สม่ำเสมอกัน อย่างไรก็ตาม ผลเฉลยสุดท้ายจะไวต่อการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยของระดับฐานของฟังก์ชันอัตโนมัติสัมพันธ์และไม่เป็นอิสระต่อช่วงขนาดของอนุภาค [24]

สำหรับการแจกแจงแบบทวิฐานนิยม (bimodal distribution) การวิเคราะห์ด้วย CONTIN จะสามารถแยกการแจกแจงตัวขององค์ประกอบอนุภาคที่มีขนาดแตกต่างกันออกจากกันได้ก็ต่อเมื่ออัตราส่วนระหว่างขนาดของอนุภาคขนาดใหญ่และขนาดเล็กมีค่ามากกว่าสองเท่าขึ้นไปและพื้นที่ใต้กราฟการแจกแจงของแต่ละขนาดอนุภาคมีค่าไม่แตกต่างกัน [13] แต่การวิเคราะห์ด้วย CONTIN มีแนวโน้มที่จะโอเวอร์สมูท (Over smooth) ซึ่งทำให้ได้กราฟการแจกแจงตัวที่ราบเรียบไม่สามารถแยกจุดยอด (Peak) ของแต่ละขนาดอนุภาคออกจากกันได้ และในบางครั้งก็อาจไม่สามารถหาจุดยอดได้เลยเมื่อมีสัญญาณรบกวน

4.3 Non-negatively constrained least-squares (NNLS) [25]

NNLS เป็นวิธีที่ถูกแนะนำสำหรับหาผลเฉลยของกรณีที่สารตัวอย่างมีการแจกแจงตัวแบบพหุฐานนิยม โดยฟังก์ชันการแจกแจงไม่จำเป็นต้องเป็นฟังก์ชันปรับ

เรียบ แนวคิดของวิธี NNLS นี้คือการสันนิษฐานในเบื้องต้นว่าฟังก์ชันการแจกแจงตัวจะมีค่าเป็นบวกเพื่อเลือกผลเฉลยที่เหมาะสมที่สุดจากผลเฉลยทั้งหมดที่เป็นไปได้ดังเช่นวิธี CONTIN และเนื่องจากผลเฉลยสุดท้ายจะขึ้นอยู่กับช่วงขนาดของอนุภาค สำหรับข้อมูลเพิ่มเติม ๆ ที่จำเป็นต่อการเลือกผลเฉลยที่เป็นไปได้นั้น จะได้มาจากฟังก์ชันอัตโนมัติสัมพันธ์ที่ได้จากการทดลอง

โดยทั่วไปแล้ว NNLS จะให้ฟังก์ชันการแจกแจงตัวของทวิฐานนิยมที่คล้ายจริงมากกว่าวิธีอื่น ๆ แต่อย่างไรก็ตาม จากการศึกษาของ Stock et al. [12] พบว่า NNLS มีแนวโน้มที่จะสร้างจุดยอดเท็จ (false peaks) ขึ้นมาด้วย

5. การพัฒนาวิธีวิเคราะห์ข้อมูล

ในการวิเคราะห์หาขนาดของอนุภาคและการแจกแจงตัวของขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค DLS นั้น หากอนุภาคในสารตัวอย่างมีเพียงขนาดเดียวหรือมีการแจกแจงตัวแบบฐานนิยมเดี่ยว การวิเคราะห์จะทำได้โดยง่ายและผลลัพธ์ที่ได้จะมีความถูกต้องและความน่าเชื่อถือสูง แต่สิ่งที่ก่อให้เกิดปัญหาหรือความยากลำบากในการวิเคราะห์ข้อมูลของเทคนิค DLS ก็คือการมีอยู่ของอนุภาคเจือปนขนาดใหญ่และหากในสารตัวอย่างนั้นประกอบไปด้วยอนุภาคหลายขนาดหรือมีการแจกแจงตัวแบบพหุฐานนิยม การแจกแจงตัวที่ได้จะมีความถูกต้องเที่ยงตรงลดลง [26] อีกทั้งผลเฉลยที่ได้ยังมีความแตกต่างกันขึ้นอยู่กับวิธีวิเคราะห์ผลที่เลือกใช้อีกด้วย อย่างไรก็ตาม เนื่องจากจุดเด่นและศักยภาพของเทคนิค DLS ดังที่กล่าวข้างต้น ทำให้เทคนิค DLS ถูกพัฒนาอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในส่วนของวิธีวิเคราะห์การแจกแจงตัวของอนุภาคและวิธีการประมาณสัดส่วนขององค์ประกอบของสารตัวอย่างที่ประกอบไปด้วยอนุภาคสองชนิดที่มีขนาดแตกต่างกันหรือมีการแจกแจงแบบทวิฐานนิยมซึ่งเมื่อขนาดของอนุภาคทั้งสองชนิดแตกต่างกันน้อยกว่าหนึ่งเท่าซึ่งวิธีวิเคราะห์ทั่วไปจะประสบปัญหาในการแยกการแจกแจงของอนุภาคทั้งสองขนาดออกจากกัน และจากการสืบค้นก็ยังไม่พบวิธีใดที่ถือได้ว่าเป็นวิธีมาตรฐานทั่วไปสำหรับกรณีนี้ [5, 8, 16, 19, 26-28]

จากที่กล่าวมาแล้วนั้น ในส่วนนี้ได้นำเสนอแนวคิดของการพัฒนาวิธีวิเคราะห์พารามิเตอร์จากฟังก์ชันอัตโนมัติสหสัมพันธ์เพื่อข้ามขีดจำกัดของเทคนิคทั่วไป และยังช่วยลดขั้นตอนในการคำนวณและความผิดพลาดจากการใช้พารามิเตอร์ที่ได้จากการแจกแจงตัวของขนาดอนุภาคซึ่งเป็นข้อมูลทุติยภูมิลงไปได้ โดยแสดงในตัวอย่างการลดผลกระทบของอนุภาคเจือปนและการประมาณอัตราส่วนในกรณีที่มีสารตัวอย่างประกอบด้วยอนุภาคสองชนิดหรือมีการแจกแจงแบบทวิฐานนิยมด้วยสมมติฐานการแจกแจงอนุภาคเป็นแบบเกาส์เซียน

5.1 การลดผลกระทบของอนุภาคเจือปนขนาดใหญ่

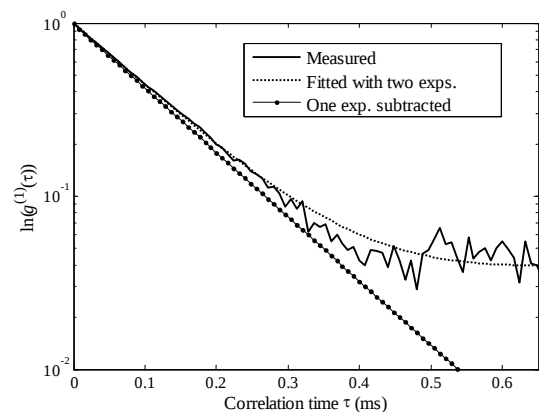
เนื่องจากการกระเพื่อมของความเข้มของแสงที่กระเจิงจากอนุภาคฝุ่นหรือสิ่งสกปรกซึ่งมีอนุภาคขนาดใหญ่จะมีขนาดสูงมากและไปบดบังการกระเพื่อมของความเข้มแสงของอนุภาคที่สนใจได้ ยกตัวอย่างเช่น ในสารละลายประกอบด้วยอนุภาคขนาด 10 nm จำนวน 10 อนุภาค และอนุภาคขนาด 100 nm จำนวน 1 อนุภาค เมื่อพิจารณาการกระเจิงแสงแบบเรย์เลห์แล้ว คำนวณหักของความเข้มแสงที่กระเจิง I_i ตามสมการที่ 13 จะได้ว่า $I_{10\text{ nm}} \sim 10(10)^6 = 10^7$ ในขณะที่ $I_{100\text{ nm}} \sim 1(100)^6 = 10^{12}$ จะเห็นว่าค่านับหักความเข้มแสงที่กระเจิงของอนุภาคขนาด 100 nm เพียงอนุภาคเดียวมีปริมาณมากกว่าของอนุภาคขนาด 10 nm จำนวน 10 อนุภาคอยู่ถึงหนึ่งแสนเท่า

จะเห็นว่า เทคนิค DLS เป็นเทคนิคที่ต้องการความสะอาดสูง ซึ่งการกำจัดผลของอนุภาคขนาดใหญ่นั้นสามารถทำได้ตั้งแต่ขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่างโดยการกรองเพื่อขจัดอนุภาคขนาดใหญ่เหล่านี้ออกไปก่อนหรือการเติมสารลดแรงตึงผิว (surfactant) เพื่อป้องกันไม่ให้อนุภาคขนาดเล็กเกาะตัวกันจนกลายเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ แต่อย่างไรก็ตามเป็นเรื่องยากที่จะกำจัดอนุภาคขนาดใหญ่ออกไปได้ทั้งหมด จึงอาจจำเป็นต้องปรับปรุงข้อมูลด้วยเทคนิควิธีประมวลผลสัญญาณด้วย เมื่อสารละลายประกอบด้วยอนุภาคที่สนใจกับอนุภาคของสิ่งเจือปนมีขนาดแตกต่างกันมาก ฟังก์ชันอัตโนมัติสหสัมพันธ์ของสารละลายนี้จะแบ่งออกได้เป็นสองส่วนหลัก ดังในรูปที่ 5 ลอการิทึมธรรมชาติของฟังก์ชันอัตโนมัติสหสัมพันธ์ $\ln(g^{(1)}(\tau))$ ที่ได้จากการวัดสารตัวอย่างของ

อนุภาคลาเท็กซ์ (Latex spheres) ขนาด 28 nm (เส้นทึบ) สามารถแบ่งออกได้เป็นสองส่วนหลัก คือ ส่วนขององค์ประกอบหลักที่มีความชันหรือค่า γ สูงและส่วนของสิ่งรบกวนที่มีความชันหรือค่า γ ต่ำ [16] และด้วยสมมติฐานดังกล่าวนี้ฟังก์ชันอัตโนมัติสหสัมพันธ์จะสามารถแสดงได้ดังสมการที่ 28 [5, 19]

$$g_m^{(1)}(\tau) = \frac{I_S g_S^{(1)}(\tau) + I_N g_N^{(1)}(\tau)}{I_S + I_N} \quad (28)$$

เมื่อ $g_m^{(1)}(\tau)$ คือฟังก์ชันอัตโนมัติสหสัมพันธ์ที่ได้จากการวัด S และ N หมายถึงองค์ประกอบของสัญญาณที่สนใจและของสัญญาณรบกวน ตามลำดับ โดยในทางปฏิบัติ $g_m^{(1)}(\tau)$ จะได้มาจาก $g_m^{(2)}(\tau)$ ตามสมการที่ 5



รูปที่ 5 ตัวอย่างลอการิทึมของฟังก์ชันอัตโนมัติสหสัมพันธ์ที่ได้จากการวัด $\ln(g_m^{(1)}(\tau))$ (เส้นทึบ) ลอการิทึมของฟังก์ชันอัตโนมัติสหสัมพันธ์โดยการปรับเส้นโค้งด้วยฟังก์ชันเลขชี้กำลัง 2 ฟังก์ชัน (เส้นประ) และลอการิทึมของฟังก์ชันอัตโนมัติสหสัมพันธ์ที่ได้จากการลบเทอมของอนุภาคขนาดใหญ่ออก (เส้นและวงกลมทึบ) [8]

ตารางที่ 1 ขนาดของอนุภาคลาเท็กซ์ด้วยวิธี Cumulant ก่อนและหลังการลดผลของอนุภาคขนาดใหญ่ [8]

อนุภาคลาเท็กซ์ (nm)	ก่อนการลดผลของอนุภาคขนาดใหญ่		หลังการลดผลของอนุภาคขนาดใหญ่	
	ขนาด (nm)	เปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อน	ขนาด (nm)	เปอร์เซ็นต์ความคลาดเคลื่อน
21	24.7	17.6%	21.2	0.95%
28	31.4	12.1%	28.8	2.86%

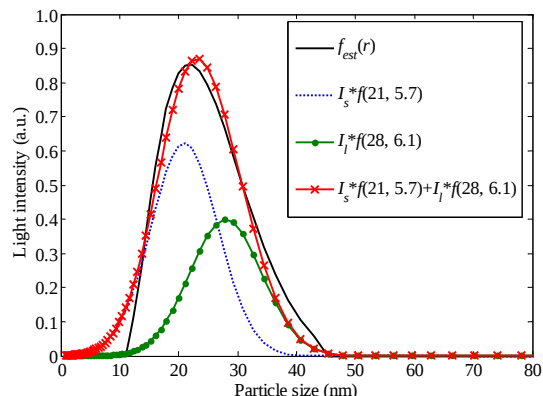
การลดผลของสิ่งรบกวนนี้ทำได้โดยใช้การปรับเส้นโค้ง (curve fitting) ของฟังก์ชันเลขชี้กำลัง 2 ฟังก์ชัน ดังแสดงด้วยเส้นประในรูปที่ 5 และเมื่อทำการลบเทอมของอนุภาคขนาดใหญ่หรือสิ่งรบกวนออก $g_N^{(1)}(r)$ จากสมการที่ 28 ก็จะได้ฟังก์ชันอัตโนมัติสัมพันธ์ของอนุภาคหลัก $g_S^{(1)}(r)$ ดังกราฟเส้นและวงกลมทึบในรูปที่ 5 และตารางที่ 1 เปรียบเทียบผลการใช้วิธีลดผลของสิ่งรบกวนในการวัดขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค DLS ซึ่งจะเห็นว่าขนาดอนุภาคที่ได้หลังจากการลดผลของอนุภาครบกวนนี้มีความคลาดเคลื่อนจากค่าจริงน้อยลง อย่างไรก็ตาม การลดผลกระทบของอนุภาคเจือปนดังกล่าวมานี้จะเกิดความคลาดเคลื่อนสูงขึ้นเมื่ออนุภาคนั้นมีขนาดเล็กหรือสิ่งรบกวนมีขนาดใกล้เคียงกับอนุภาคที่สนใจ

5.2 การประมาณอัตราส่วนขององค์ประกอบในสารละลาย

การแปลผลการวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบในสารละลายที่มีอนุภาคหลายชนิดจะเป็นการหาปริมาณสารเชิงสัมพันธ์ ซึ่งอาจจะแสดงโดยฟังก์ชันการแจกแจงขนาดอนุภาค แต่อย่างไรก็ตาม การวิเคราะห์หาอัตราส่วนขององค์ประกอบสองชนิดในสารละลาย โดยคำนวณจาก ความสูงของจุดยอด หรือ พื้นที่ใต้กราฟการแจกแจงตัวของขนาดอนุภาคนั้นก็จะประสบปัญหาจากการปรับเรียบฟังก์ชันในของแต่ละวิธีวิเคราะห์ที่กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 3 โดยเฉพาะในกรณีที่ขนาดของอนุภาคทั้งสองชนิดมีขนาดใกล้เคียงกันมาก วิธีวิเคราะห์ทั่วไปนี้จึงไม่สามารถแยกจุดยอดหรือการแจกแจงตัวของอนุภาคทั้งสองชนิดออกจากกันได้

รูปที่ 6 แสดงตัวอย่างของการแจกแจงขนาดอนุภาคลาเท็กซ์ในสารละลายผสมที่ประกอบด้วยอนุภาคขนาด 21 nm และ 28 nm ได้จากวิธี CONTIN ($f_{est}(r)$) ซึ่งแสดงโดยเส้นทึบ โดยจะเห็นว่าไม่สามารถแยกแยะจุดยอดของแต่ละขนาดอนุภาคได้จากการแจกแจงอนุภาคนี้นี้ และเมื่อหาฟังก์ชันจากการปรับเรียบด้วยฟังก์ชันการแจกแจงปกติสองฟังก์ชันที่ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 21 nm ที่มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 5.7 nm ($f(21, 5.7)$) (เส้นประ) และขนาดอนุภาคเฉลี่ย 28 nm ที่มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 6.1 nm ($f(28, 6.1)$) (เส้นและวงกลมทึบ) โดยผลรวมของฟังก์ชันการแจกแจงทั้งสองแสดงด้วยเส้นและกากบาท และเมื่อหาอัตราส่วนปริมาณอนุภาคจากค่าถ่วงน้ำหนัก

สำหรับอนุภาคนั้นทั้งสองจากฟังก์ชันการแจกแจงปกติทั้งสองแล้วแล้วจะพบว่ามีความคลาดเคลื่อน ดังแสดงในรูปที่ 7



รูปที่ 6 ตัวอย่างการแจกแจงอนุภาคลาเท็กซ์ โดย $f_{est}(r)$ คือการแจกแจงขนาดในสารละลายผสมของอนุภาคขนาด 21 nm และ 28 nm ที่ได้จากวิธี CONTIN (เส้นทึบ) $I_s * f(21, 5.7)$ คือการแจกแจงปกติที่ได้จากการปรับเรียบของอนุภาคขนาด 21 nm ที่มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 5.7 nm (เส้นประ) $I_l * f(28, 6.1)$ คือการแจกแจงปกติที่ได้จากการปรับเรียบของอนุภาคขนาด 28 nm ที่มีค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน 6.1 nm (เส้นและวงกลมทึบ) โดยที่ I_s, I_l คือค่าถ่วงน้ำหนักสำหรับอนุภาคนขนาดเล็กและขนาดใหญ่ ตามลำดับ และ $I_s * f(21, 5.7) + I_l * f(28, 6.1)$ คือผลรวมของการแจกแจงทั้งสอง (เส้นและกากบาท) [8]

ในส่วนต่อไปนี้จะนำเสนอวิธีการหาอัตราส่วนขององค์ประกอบสองชนิดในสารตัวอย่างจากฟังก์ชันอัตโนมัติสัมพันธ์โดยตรง โดยไม่ใช้ผลเฉลยของการแจกแจงตัวของอนุภาคที่ได้จากวิธีวิเคราะห์ทั่วไป

ฟังก์ชันอัตโนมัติสัมพันธ์อันดับหนึ่งของสารตัวอย่างที่ประกอบไปด้วยอนุภาคสองขนาดผสมกันจะเขียนได้ดังสมการที่ 29 [5, 29]

$$g_{sl}^{(1)}(r) = \frac{I_s g_s^{(1)}(r) + I_l g_l^{(1)}(r)}{I_s + I_l} \quad (29)$$

โดยที่ตัวห้อย s และ l หมายถึงอนุภาคนขนาดเล็กและอนุภาคนขนาดใหญ่ ตามลำดับ และค่าน้ำหนักของความเข้มแสง I กำหนดตามสมการที่ 30

$$I_s = \int_0^\infty i_s(r) dr, \quad I_l = \int_0^\infty i_l(r) dr \quad (30)$$

เมื่อกำหนดให้อัตราส่วนของความเข้มแสง (intensity fraction) $X_I = I_s/(I_s + I_l)$ สมการที่ 29 จะลดรูปลงเหลือดังสมการที่ 31

$$g_m^{(1)}(\tau) = X_I g_s^{(1)}(\tau) + (1 - X_I) g_l^{(1)}(\tau) \quad (31)$$

จากนั้นจะได้ว่า

$$X_I = \frac{g_m^{(1)}(\tau) - g_l^{(1)}(\tau)}{g_s^{(1)}(\tau) - g_l^{(1)}(\tau)} \quad (32)$$

ด้วยวิธีนี้จะสามารถหาค่า X_I ได้โดยการประมาณค่าเทอมทางขวามือของสมการที่ 32 แต่โดยทั่วไปแล้วปริมาณที่ต้องการทราบคือค่าอัตราส่วนของน้ำหนักหรือปริมาตร (Weight fraction) ดังนั้นถ้ากำหนดให้อัตราส่วนน้ำหนักคือ $X_W = W_s/(W_s + W_l)$ โดยที่ W คือค่าถ่วงน้ำหนักของมวลของอนุภาค และในกรณีของการกระเจิงแสงแบบเรย์เลห์หรืออนุภาคมีขนาดเล็กกว่าความยาวคลื่นแสงมาก ๆ ความเข้มของแสงที่กระเจิงจะเป็นสัดส่วนกับกำลังสองของปริมาตรของอนุภาคนั้น ดังนั้น X_W จะคำนวณได้จาก X_I ดังสมการที่ 33

$$X_W = \frac{X_I r_l^3}{X_I (r_l^3 - r_s^3) + r_s^3} \quad (33)$$

5.3 การประมาณอัตราส่วนสำหรับการแจกแจงตัวแบบเกาส์เซียน

การหาอัตราส่วนจากสมการที่ 32 ในหัวข้อ 5.2 นั้น จะเป็นไปได้เมื่อทราบฟังก์ชันอัตโนมัติสหสัมพันธ์ของอนุภาคทั้งสองขนาด หรือ $g_s^{(1)}(\tau)$ และ $g_l^{(1)}(\tau)$ แต่เนื่องจากข้อมูลที่ได้จากการวัดนั้นมีเพียง $g_m^{(1)}(\tau)$ เท่านั้น ในหัวข้อนี้จึงนำเสนอการสร้างฟังก์ชันอัตโนมัติสหสัมพันธ์ของอนุภาคจากข้อมูลที่ทราบในเบื้องต้นอยู่ก่อนแล้ว เพื่อนำไปใช้ในการหาอัตราส่วน X_I และ X_W ต่อไป

พิจารณาสมการที่ 12 ซึ่งสามารถเขียนได้ใหม่ดังสมการที่ 34

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty i_0(r) \exp(-\alpha\tau/r) dr \quad (34)$$

เมื่อ $i_0(r)$ คือค่าแอมพลิจูดของ $i(r)$ และหากทราบค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของแต่ละขนาดอนุภาค

อยู่ก่อนแล้ว และสันนิษฐานว่าการแจกแจงของแต่ละขนาดอนุภาคเป็นแบบเกาส์เซียนดังสมการที่ 35

$$i_0(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(r-m)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (35)$$

โดยที่ m และ σ คือค่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการแจกแจงขนาดอนุภาค ตามลำดับ

พิจารณาเทอมฟังก์ชันเลขชี้กำลังในสมการที่ 35 ซึ่งสามารถประมาณได้ด้วยการขยายของเทย์เลอร์ (Taylor Expansion) รอบขนาดอนุภาคเฉลี่ย ($r_0 = m$) ดังสมการที่ 36

$$\exp\left(-\frac{\alpha\tau}{r}\right) = \exp\left(-\frac{\alpha\tau}{m}\right) \left(1 + \frac{\alpha\tau}{m^2}(r-m) + \dots\right) \quad (36)$$

เมื่อทำการประมาณค่าผลรวมทางด้านขวาของสมการ 36 ด้วยอนุกรมกำลัง (power series) จะได้ว่า

$$\exp\left(-\frac{\alpha\tau}{r}\right) \approx \exp\left(\frac{\alpha\tau}{m^2} - \frac{2\alpha\tau}{m}\right) \quad (37)$$

จากสมการที่ 35 จะได้เห็นได้ว่าเมื่อ $r < 0$ ค่า $i_0(r)$ จะน้อยจนละเลยได้ และโดยอาศัยสมการที่ 35 และ 37 จะสามารถประมาณสมการที่ 34 ได้ดังสมการที่ 38

$$g^{(1)}(\tau) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{2\alpha}{m}\tau} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(\frac{r-m}{\sqrt{2}\sigma}\right)^2 + \frac{\alpha}{m^2}r\tau} dr \quad (38)$$

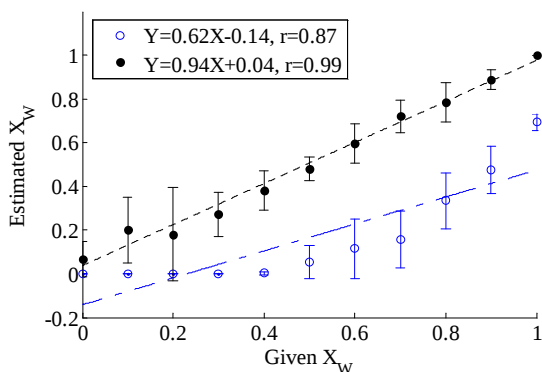
โดยสามารถหาผลเฉลยของสมการอินทิกรัลนี้ดังสมการที่ 39

$$g^{(1)}(\tau) \approx \exp\left[\left(\frac{\sigma\alpha\tau}{\sqrt{2}m^2}\right)^2 - \frac{\alpha}{m}\tau\right] \quad (39)$$

โดยกำหนดให้ $X_I = I_s/(I_s + I_l)$ และสมการ 39 อัตราส่วนความเข้มแสงจะได้จากสมการที่ 40

$$X_I = \frac{g_{sl}^{(1)}(\tau) - \exp\left[\left(\frac{\sigma_l\alpha\tau}{\sqrt{2}m_l^2}\right)^2 + \frac{\alpha}{m_l}\tau\right]}{\exp\left[\left(\frac{\sigma_s\alpha\tau}{\sqrt{2}m_s^2}\right)^2 + \frac{\alpha}{m_s}\tau\right] - \exp\left[\left(\frac{\sigma_l\alpha\tau}{\sqrt{2}m_l^2}\right)^2 + \frac{\alpha}{m_l}\tau\right]} \quad (40)$$

โดยที่อัตราส่วนน้ำหนัก X_W จะคำนวณได้จากสมการที่ 33



รูปที่ 7 ค่าอัตราส่วนของอนุภาคขนาด 21 nm ในสารละลายผสมของอนุภาคขนาด 21 nm และ 28 nm ที่ได้จากการแจกแจงปกติ (○) และจากขั้นตอนวิธีในหัวข้อ 5.3 (●)

ผลการประมาณหาอัตราส่วนของอนุภาคขนาด 21 nm ในสารละลายผสมของอนุภาคขนาด 21 nm และ 28 nm ที่มีอัตราส่วนต่าง ๆ กัน 11 ตัวอย่าง ด้วยขั้นตอนวิธีในหัวข้อ 5.3 นี้แสดงในรูปที่ 7 ซึ่งจะพบว่าผลการประมาณมีความเป็นเชิงเส้นและค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์สูงกว่าผลที่ได้จากการหาอัตราส่วนของการแจกแจงปกติ สอดคล้องกับงานศึกษาวิจัยของ Shibayama *et al.* [5] และ Rasteiro *et al.* [16] ที่แสดงให้เห็นว่าการประมาณหาอัตราส่วนขององค์ประกอบสองชนิดจากฟังก์ชันการแจกแจงอนุภาคจะมีความคลาดเคลื่อนสูง

อย่างไรก็ตาม แม้การประมาณหาอัตราส่วนจากฟังก์ชันอัตราสัมพันธ์โดยตรงนั้นจะมีความคลาดเคลื่อนน้อยกว่าแต่มีเงื่อนไขที่จำเป็นคือต้องทราบขนาดของอนุภาคหรือทำการสันนิษฐานฟังก์ชันการแจกแจงของอนุภาคทั้งสองชนิดที่ประกอบอยู่ในสารละลายในเบื้องต้นก่อน จึงจะสามารถประมาณอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านั้นได้อย่างถูกต้อง ด้วยเหตุนี้เองการพัฒนาวิธีวิเคราะห์เหล่านี้จึงมีความเฉพาะสำหรับปัญหาวิจัยหนึ่ง ๆ ที่มีข้อมูลคุณสมบัติของอนุภาคสารตัวอย่างที่ต้องการวัดอยู่ก่อน

จากที่กล่าวมาข้างต้น จะเห็นว่าวิธีวิเคราะห์สำหรับเทคนิค DLS นั้นยังเป็นปัญหาวิจัยที่ต้องการการศึกษาพัฒนาในอีกหลายแง่มุม เช่น การใช้สมมติฐานของ

รูปทรงของการแจกแจงขนาดอนุภาคที่แตกต่างออกไป การวิเคราะห์หาอัตราส่วนโดยปราศจากข้อมูลเบื้องต้นเพื่อใช้ในกรณีทั่วไป การหาอัตราส่วนในสารละลายที่มีอนุภาคมากกว่าสองขนาดขึ้นไป หรือการพัฒนาการหาการแจกแจงของขนาดอนุภาค เป็นต้น

6. สรุป

เทคนิค DLS เป็นเทคนิคการวัดทางแสงที่ได้รับคามนิยมและได้รับการศึกษาพัฒนาอย่างต่อเนื่อง แต่ก็ยังไม่สามารถก้าวผ่านข้อจำกัดบางอย่างไปได้ จึงเป็นเหตุให้ยังมีการศึกษาพัฒนาเพื่อพัฒนาประสิทธิภาพในการวิเคราะห์ข้อมูลกันอย่างกว้างขวาง จากที่ได้นำเสนอในการพัฒนาวิธีวิเคราะห์ข้อมูลซึ่งใช้ฟังก์ชันอัตราสัมพันธ์ของการกระจายแสงของอนุภาคที่อยู่ในยานการกระจายแสงแบบเรย์เลห์เพื่อนำมาใช้ในการลดผลกระทบของอนุภาคเจือปนขนาดใหญ่และในการหาอัตราส่วนขององค์ประกอบอนุภาคสองชนิดที่มีการแจกแจงตัวแบบเกาส์เซียนโดยไม่จำเป็นต้องหาผลเฉลยของการแจกแจงอนุภาค นอกจากนี้แล้ววิธีการหาอัตราส่วนนี้ยังมีความเป็นไปได้ที่จะพัฒนาไปสู่การหาอัตราส่วนในสารละลายที่มีอนุภาคมากกว่าสองขนาดขึ้นไป หรือการพัฒนาการแจกแจงของขนาดอนุภาคซึ่งเป็นปัญหาวิจัยที่ต้องการการพัฒนาในอนาคต

เอกสารอ้างอิง

- [1] Berne BJ, Pecora R. 2000. Dynamic light scattering : with applications to chemistry, biology, and physics. Dover ed. Mineola, N.Y.: Dover Publications, vii, 376 pp.
- [2] Johnson CS, Gabriel DA. 1994. Laser light scattering. New York: Dover, 96 pp.
- [3] Lomakin A, Teplow DB, Benedek GB. 2005. Quasielastic light scattering for protein assembly studies. *Methods Mol Biol*, 299:153-174.
- [4] Murphy RM. 1997. Static and dynamic light scattering of biological macromolecules: what can we learn? *Curr Opin Biotechnol*, 8:25-30.
- [5] Shibayama M, Karino T, Okabe S. 2006.

- Distribution analyses of multi-modal dynamic light scattering data. *Polymer*, 47:6446-6456.
- [6] Zanetti-Ramos BG, Fritzen-Garcia MB, de Oliveira CS, Pasa AA, Soldi V, Borsali R, Creczynski-Pasa TB. 2009. Dynamic light scattering and atomic force microscopy techniques for size determination of polyurethane nanoparticles. *Mater Sci Eng*, 29:638-640.
- [7] Bogner A, Guimarães A, Guimarães R, Santos A, Thollet G, Jouneau P, Gauthier C. 2008. Grafting characterization of natural rubber latex particles: wet-STEM imaging contributions. *Colloid Polym Sci*, 286:1049-1059.
- [8] Trirongjitmoah S, Sakurai T, Iinaga K, Chiba H, Shimizu K. 2010. Fraction estimation of small, dense LDL using autocorrelation function of dynamic light scattering. *Opt Express*, 18:6315-6326.
- [9] Thunecke M, Lobbia A, Kosciessa U, Dyrks T, Oakley AE, Turner J, et al. 1998. Aggregation of A beta Alzheimer's disease-related peptide studied by dynamic light scattering. *J Pept Res*, 52:509-517.
- [10] Alexander M, Dalgleish D. 2006. Dynamic Light Scattering Techniques and Their Applications in Food Science. *Food Biophys*, 1:2-13.
- [11] Haskell RJ. 1998. Characterization of submicron systems via optical methods. *J Pharm Sci*, 87:125-129.
- [12] Stock RS, Ray WH. 1985. Interpretation of photon correlation spectroscopy data: A comparison of analysis methods. *Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 23:1393 - 1447.
- [13] Flamberg, A, Pecora, R. 1984. Dynamic light scattering study of micelles in a high ionic strength solution. *J Phys Chem* 88, 3026-3033
- [14] Taylor TW, Scrivner SM, Sorensen CM, Merklin JF. 1985. Determination of the relative number distribution of particle sizes using photon correlation spectroscopy. *Appl Opt*, 24:3713-3717.
- [15] Ruf H, Gould BJ. 1998. Size distributions of chylomicrons from human lymph from dynamic light scattering measurements. *Eur Biophys J*, 28:1-11.
- [16] Rasteiro MG, Lemos CC, Vasquez A. 2008. Nanoparticle Characterization by PCS: The Analysis of Bimodal Distributions. *Particul Sci Technol*, 26:413 - 437.
- [17] Bryant G, Abeynayake C, Thomas JC. 1996. Improved Particle Size Distribution Measurements Using Multiangle Dynamic Light Scattering. 2. Refinements and Applications. *Langmuir*, 12:6224-6228.
- [18] Bryant G, Thomas JC. 1995. Improved Particle Size Distribution Measurements Using Multiangle Dynamic Light Scattering. *Langmuir*, 11:2480-2485.
- [19] Vega JR, Gugliotta LM, Gonzalez VD, Meira GR. 2003. Latex particle size distribution by dynamic light scattering: novel data processing for multiangle measurements. *J Colloid Interface Sci*, 261:74-81.
- [20] Koppel DE. 1972. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy. The method of cumulants. *J Chem Phys*, 57:4814-20.
- [21] Hanus LH, Ploehn HJ. 1999. Conversion of Intensity-Averaged Photon Correlation Spectroscopy Measurements to Number-Averaged Particle Size Distributions. 1. Theoretical Development. *Langmuir*, 15:3091-3100.
- [22] Gun'ko VM, Klyueva AV, Levchuk YN, Leboda R. 2003. Photon correlation spectroscopy investigations of proteins. *Adv*

Colloid Interfac, 105:201-328.

- [23] Provencher SW. 1982. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Comput Phys Commun*, 27:213-27.
- [24] Finsy R. 1994. Particle sizing by quasi-elastic light scattering. *Adv Colloid Interfac*, 52:79-143.
- [25] Morrison ID, Grabowski EF, Herb CA. 1985. Improved techniques for particle size determination by quasi-elastic light scattering. *Langmuir*, 1:496-501.
- [26] Martine S, Timothy FM. 2002. Comparative Study of Methods for the Measurement of. *Part Part Syst Char*, 19:28-37.
- [27] Frantzen CB, Ingebrigtsen L, Skar M, Brandl M. 2003. Assessing the accuracy of routine photon correlation spectroscopy analysis of heterogeneous size distributions. *AAPS PharmSciTech*, 4:E36.
- [28] Faraone A, Magaz S, Maisano G, Villari V, Maschio G. 1999. Possibilities and limits of photon correlation spectroscopy in determining polymer molecular weight distributions. *Macromol Chem Physic*, 200:1134-1142.
- [29] Cagigal MP, Rebolledo MA, Moreno F. 1984. Determination of the radii and the concentration ratio in binary mixtures of spherical macromolecules from the measurement of $n^{(2)}(T)$. *Appl Opt*, 23:2091-2096.