

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI**

**Facultatea Calculatoare, Informatică și Microelectronică**

**Departamentul Microelectronică și Inginerie Biomedicală**

**RAPORT DE CERCETARE**

**Metoda difracție laser (împrăștierea statică a luminii) în  
nanoinginerie**

*Disciplina: Instrumentație și Metrologie pentru Nanoinginerie,*

**Autor:** Lungu Artiom

**Grupa:** MN-251M

**Cadru didactic:** A. Buzdugan

## CUPRINS

CUPRINS .....	2
Introducere.....	3
Fundamente fizice ale împrăștierei luminii .....	4
Fenomenul de împrăștiere a luminii .....	4
Teoria Mie și teoria difracției Fraunhofer .....	4
Parametrul de dimensiune și diametrul echivalent sferic .....	4
Principii instrumentale ale difractometriei laser.....	5
Arhitectura generală a instrumentului .....	5
Surse de lumină și detectoare .....	5
Moduri de dispersie a probei .....	5
SLS vs DLS — Comparatie metodologica.....	6
Procedura de măsurare și surse de eroare.....	7
Pregătirea probei.....	7
Surse principale de eroare .....	7
Parametrii raportați — definiții și interpretare .....	7
Aplicații în nanoinginerie .....	8
Sisteme farmaceutice și sisteme de livrare a medicamentelor.....	8
Nanocompozite și materiale funcționale .....	8
Industria alimentară și agrochimică.....	8
Standarde internaționale aplicabile.....	9
Avantaje, limitări și perspective de dezvoltare.....	10
Avantaje principale ale metodei .....	10
Limitări și situații de aplicabilitate redusă.....	10
Tendențe de dezvoltare instrumentală.....	10
Concluzii .....	11
Bibliografie.....	12

## Introducere

Determinarea distribuției dimensiunilor particulelor reprezintă una dintre cele mai importante sarcini în nanoinginerie și nanotehnologie. Particulele nanometrice se găsesc în numeroase aplicații moderne — de la sisteme de livrare a medicamentelor și nanocompozite la catalizatori, cerneluri funcționale și fluide magnetice. Proprietățile fizice, chimice și biologice ale nanomaterialelor sunt strâns legate de dimensiunea și distribuția particulelor constitutive, ceea ce face ca caracterizarea dimensională să fie o etapă esențială în proiectarea și controlul calității acestor materiale.

Printre tehnicile de caracterizare disponibile — microscopie electronică (TEM, SEM), cromatografie de excludere sterică (SEC), analiza rezistenței de rezonanță (RRA) — metoda difracției laser, cunoscută și sub denumirea de împrăștiere statică a luminii (Static Light Scattering, SLS) sau difractometrie laser, ocupă un loc central datorită versatilității, rapidității și domeniului larg de măsurare pe care îl acoperă: de la fracțiuni de nanometru până la câțiva milimetri.

Prezentul raport analizează fundamentele fizice ale metodei SLS, principiile instrumentale, limitele și avantajele tehnicii, standardele aplicabile și relevanța sa în caracterizarea nanomaterialelor. O atenție specială este acordată comparației cu tehnica complementară de împrăștiere dinamică a luminii (Dynamic Light Scattering, DLS), distincțiilor metodologice și aplicabilității în contexte industriale și de cercetare.

## Fundamente fizice ale împrăștierii luminii

### Fenomenul de împrăștiere a luminii

Când un fascicul de lumină monocromatică interacționează cu o particulă, lumina este deviată în toate direcțiile — fenomen cunoscut drept împrăștiere (scattering). Natura și intensitatea acestei împrăștieri depind de: raportul dintre dimensiunea particulei și lungimea de undă a luminii incidente (parametrul dimensional  $x = \pi d/\lambda$ ), indicele de refracție relativ al particulei față de mediu, forma și omogenitatea particulei, concentrația dispersiei (pentru efectele de interacțiune multiplă).

Se disting trei regimuri principale de împrăștiere, în funcție de valoarea parametrului  $x$ :

- Regimul Rayleigh ( $x \ll 1$ ): particulele sunt mult mai mici decât lungimea de undă; intensitatea împrăștiată variază cu  $\lambda^{-4}$ ; valabil pentru particule sub  $\sim 100$  nm cu lumină vizibilă.
- Regimul Mie ( $x \approx 1$ ): teoria completă a lui Mie descrie împrăștierea pentru particule comparabile cu lungimea de undă; este aplicabilă instrumentelor comerciale de difracție laser.
- Regimul difracției Fraunhofer ( $x \gg 1$ ): particulele sunt mult mai mari decât lungimea de undă; modelul geometric al difracției este suficient pentru calcul.

### Teoria Mie și teoria difracției Fraunhofer

Teoria Mie (Gustav Mie, 1908) reprezintă soluția exactă a ecuațiilor Maxwell pentru împrăștierea undelor electromagnetice plane pe o sferă omogenă. Aceasta furnizează funcțiile de intensitate unghiulară  $S_1(\theta)$  și  $S_2(\theta)$  pentru componentele polarizate perpendicular și paralel față de planul de împrăștiere, permițând calculul eficienței de extincție, absorbție și împrăștiere.

Teoria difracției Fraunhofer — o aproximare mai simplă — presupune că toate particulele sunt opace și mai mari decât lungimea de undă. Deși mai puțin precisă pentru nanoparticule, aceasta este implementată în instrumentele mai vechi și oferă rezultate acceptabile pentru distribuții de particule micrometrice.

Instrumentele moderne de difracție laser utilizează teoria Mie ca metodă implicită de calcul, dar necesită cunoașterea indicelui de refracție complex al particulei ( $n = n' - ik$ ), unde  $n'$  este indicele de refracție real și  $k$  este coeficientul de absorbție. Alegerea necorespunzătoare a indicilor optici poate genera erori sistematice semnificative în distribuțiile calculate.

### Parametrul de dimensiune și diametrul echivalent sferic

Diffractometria laser măsoară diametrul echivalent sferic ( $x_s$ ) — diametrul sferei care produce același model de împrăștiere ca particula reală. Această definiție operațională este importantă: pentru particule anizotrope (fibre, plachete, agregate),  $x_s$  poate diferi semnificativ de dimensiunile geometrice reale, ceea ce implică necesitatea utilizării metodelor complementare de caracterizare pentru forme neregulate.

## Principii instrumentale ale difractometriei laser

### Arhitectura generală a instrumentului

Un difractometru laser tipic este compus din trei blocuri funcționale principale: blocul optic de iluminare, blocul de dispersie a probei și blocul optic de detecție. Fascicolul laser (He-Ne 632,8 nm sau diodă laser albastru 405-450 nm) este colimizat și îndreptat spre celula de măsurare unde se află dispersia de particule. Lumina împrăștiată este captată de un detector multi-element (matrice de fotodiode sau detector CCD), cu elemente poziționate în intervalul unghiular 0°-180°.

Componentă	Funcție	Specificație tipică	Importanță
Sursă laser	Iluminare monocromatică	$\lambda = 405\text{--}680\text{ nm}$ ; $P = 1\text{--}20\text{ mW}$	Definește domeniul de măsurare
Lentilă Fourier	Focalizarea luminii difractate	$f = 100\text{--}1000\text{ mm}$	Determină sensibilitatea la dimensiuni mici
Detector multi-element	Captarea intensității unghiulare	32–144 elemente; 0.01°–180°	Determină rezoluția distribuției
Celula de măsurare	Containment probă	Volum 50–800 mL	Dispersie uniformă, fără sedimentare
Sistem de circulare	Omogenizare probă	Pompă peristaltică + ultrasunete	Previne aglomerarea

*Tabelul 1: Componentele principale ale unui difractometru laser și specificațiile lor*

### Surse de lumină și detectoare

Instrumentele moderne utilizează frecvent surse multiple de lumină — de obicei un laser roșu (632,8 nm) și un laser albastru sau verde (405–532 nm) — pentru a extinde domeniul de măsurare. Sursa de lumină albastru asigură o sensibilitate mai bună pentru particulele sub 1  $\mu\text{m}$ , datorită relației Rayleigh unde intensitatea variază cu  $\lambda^{-4}$ .

Dectoarele sunt dispuse pe trei domenii unghiulare: detecție față (forward scattering, 0.02°–20°) pentru particule mari, detecție laterală (side scattering, 60°–120°) și detecție inversă (backscattering, 120°–165°) pentru particule fine și nanoparticule. Această arhitectură circulară completă este caracteristică instrumentelor de ultimă generație (Malvern Mastersizer 3000, Sympatec HELOS 3D).

### Moduri de dispersie a probei

Proba poate fi introdusă în instrument sub diferite forme, în funcție de natura materialului:

1. Dispersie lichidă (wet dispersion): particule dispersate în solvent (apă, etanol, izopropanol); permite analiza nanoparticulelor și materialelor sensibile la aer.
2. Dispersie uscată (dry dispersion): particule dispersate în flux de aer sau gaz inert; adecvată pentru pulberi industriale și farmaceutice.
3. Suspensii concentrate: pentru materiale care nu pot fi diluate (paste, suspensii coloidale); necesită corecție pentru efectele de împrăștiere multiplă.

## SLS vs DLS — Comparatie metodologica

Difracția laser (SLS) și împrăștierea dinamică a luminii (DLS) sunt tehnici complementare care exploatează același fenomen fizic de bază — împrăștierea luminii de nanoparticule — dar prin modalități de analiză fundamental diferite.

criteriu	SLS (Difracție laser)	DLS (Împrăștiere dinamică)
Principiu	Model de difracție angular	Fluctuații temporale ale intensității
Parametru măsurat	Intensitate funcție de unghi	Funcție de autocorelare temporală
Domeniu de măsurare	0,1 nm – 3500 μm	1 nm – 10 μm
Rezultat principal	Distribuție volumetrică a dimensiunii	Diametru hidrodinamic (Dh), PDI
Timp de analiză	30 secunde – 2 minute	1 – 5 minute
Sensibilitate la aglomerare	Medie	Înaltă
Standard aplicabil	ISO 13320:2020	ISO 22412:2017
Aplicații tipice	Pulberi farmaceutice, ciment, pigmenți	Liposomi, proteine, nanoparticule AuNP

*Tabelul 2: Comparație SLS vs DLS — caracteristici metodologice principale*

Un aspect important al interpretării rezultatelor este natura mărimii reportate: SLS furnizează distribuții bazate pe volum (sau suprafață), în timp ce DLS furnizează diametrul hidrodinamic mediu ponderat în intensitate. Aceste convenții diferite pot conduce la valori numerice diferite pentru aceeași probă, aparent contradictorii, dacă nu sunt luate în considerare definițiile corecte.

## Procedura de măsurare și surse de eroare

### Pregătirea probei

Pregătirea corespunzătoare a probei este factorul critic care influențează cel mai semnificativ acuratețea rezultatelor în difractometria laser. Etapele principale includ: selectarea solventului dispersant (compatibil cu materialul, indice de refracție cunoscut, fără absorbție la lungimea de undă a laserului), dezaglomerarea prin ultrasunete sau agitare mecanică, stabilizarea suprafeței prin agenți tensioactivi (surfactanți) pentru sisteme cu tendință de reaglomerare și ajustarea concentrației în fereastra de obscurăție optică optimă (3–10% pentru dispersii lichide).

### Surse principale de eroare

Erorile în difractometria laser pot fi clasificate în erori sistematice și erori aleatorii:

- Alegerea incorectă a indicilor optici: eroarea cea mai frecventă și mai semnificativă; un indice de refracție greșit cu  $\pm 0,05$  poate deplasa D50 cu 10–30%.
- Particule anizotrope: fibrele și plăcuțele prezintă orientare preferențială în flux, generând distribuții artefactuale.
- Aglomerarea reziduală: nesuprimată de preparare, poate produce un peak artificial de dimensiuni mari.
- Obscureția necorespunzătoare: concentrații prea mari generează împrăștiere multiplă; prea mici — raport semnal/zgomot insuficient.
- Bule de aer sau contaminanți: perturbă modelul de difracție și generează distribuții bimodale false.

### Parametrii raportați — definiții și interpretare

Parametru	Definiție	Interpretare practică
D10	10% din volum sub această dimensiune	Definește capătul mic al distribuției
D50 (Dv50)	Mediană volumetrică; 50% din volum	Parametrul central de caracterizare
D90	90% din volum sub această dimensiune	Definește capătul mare al distribuției
Span	$(D90 - D10) / D50$	Măsura lărgimii distribuției; ideal < 1,5
D[4,3]	Diametru mediu ponderat în volum (De Brouckere)	Sensibil la particule mari; util pentru sedimentare
D[3,2]	Diametru mediu Sauter (suprafață/volum)	Util pentru procese de transfer de masă

Tabelul 3: Parametrii statistici raportați în difractometria laser

## **Aplicații în nanoinginerie**

Difracția laser este utilizată extensiv în caracterizarea nanomaterialelor pentru o gamă largă de aplicații industriale și de cercetare.

### **Sisteme farmaceutice și sisteme de livrare a medicamentelor**

Nanoparticulele lipidice solide (SLN), liposomii, nanocapsulele polimerice și particulele PLGA utilizate în livrarea controlată a medicamentelor sunt caracterizate prin SLS pentru monitorizarea distribuției dimensionale pe parcursul proceselor de fabricație și stocare. Standardul ISO 13320:2020 și ghidurile USP <429> și Ph. Eur. 2.9.31 reglementează utilizarea difracției laser în caracterizarea farmaceutică.

### **Nanocompozite și materiale funcționale**

Nanopulberile de oxizi metalici ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), nanoparticulele de carbon (fullerene, nanotuburi CNT, grafen oxidat) și nanoparticulele ceramice sunt caracterizate prin SLS pentru monitorizarea proceselor de sinteză și optimizarea proceselor de dispersie. Distribuția dimensională influențează direct proprietățile optice (transparență, culoare), mecanice (duritate, tenacitate) și termice ale nanocompozitelor.

### **Industria alimentară și agrochimică**

Emulsiile alimentare (maioneze, sosuri, lapte omogenizat), nanoemulsiile cu arome și ingrediente bioactive și pesticidele în formulări micro/nanoemulsionale sunt caracterizate prin difracție laser pentru controlul calității și stabilității pe durata depozitării. Dimensiunea picăturilor în emulsii controlează biodisponibilitatea, textura și stabilitatea la separare de faze.

## Standarde internaționale aplicabile

Difracția laser este reglementată de un cadru normativ internațional matur, care asigură comparabilitatea rezultatelor între laboratoare și instrumente.

Standard	Organizație	Domeniu de aplicare
ISO 13320:2020	ISO/TC 24/SC 4	Standard principal al metodei; cerințe pentru instrument, pregătire probă, calcul și raportare
ISO 9276-1:1998	ISO	Reprezentarea grafică a distribuțiilor dimensionale
ISO 9276-2:2014	ISO	Calculul mediei, dispersiei și percentilelor din datele SLS
USP <429>	USP (SUA)	Analiza dimensiunii particulelor prin difracție laser în industria farmaceutică
Ph. Eur. 2.9.31	EDQM (Europa)	Caracterizarea particulelor prin difracție laser — Farmacopeea Europeană
ASTM E1458	ASTM	Calibrarea instrumentelor de difracție laser cu materiale de referință

*Tabelul 4: Standarde internaționale pentru difracția laser*

## **Avantaje, limitări și perspective de dezvoltare**

### **Avantaje principale ale metodei**

- Domeniu dinamic larg: 0,1 nm – 3500 μm într-o singură măsurare, fără schimbarea setărilor.
- Viteză ridicată: rezultate în 30–60 secunde; adecvat pentru control în timp real în procesele industriale.
- Nedestructiv: proba poate fi recuperată după analiză în modul lichid.
- Reproductibilitate înaltă: CV < 1% pentru probe bine dispersate; adecvat pentru validări farmaceutice.
- Standarde mature: ISO 13320:2020 asigură comparabilitate interlaboratoare; larg acceptat de autorități regulatory (FDA, EMA).

### **Limitări și situații de aplicabilitate redusă**

- Rezoluție limitată pentru distribuții strânse sub 100 nm: DLS sau NTA (Nanoparticle Tracking Analysis) oferă informații mai detaliate.
- Necesită cunoașterea indicilor optici: lipsa valorilor precise pentru  $n$  și  $k$  introduce erori sistematice.
- Asumă sfericitate: distribuțiile sunt exprimate ca diametre echivalente sferice; pentru particule cu raport de aspect mare (>3:1), rezultatele sunt mai puțin relevante.
- Nu furnizează informații morfologice: nu distinge între particule primare și aglomerate de aceeași dimensiune efectivă.

### **Tendențe de dezvoltare instrumentală**

Evoluțiile recente în difractometria laser includ: integrarea cu detectoare de backscattering pentru extinderea domeniului sub 100 nm, miniaturizarea pentru aplicații in-line și at-line în procese industriale (PAT — Process Analytical Technology), combinarea cu DLS într-un singur instrument pentru acoperire completă 1 nm–3500 μm, și utilizarea algoritmilor de machine learning pentru optimizarea inversiei distribuției de dimensiuni din datele de împrăștiere.

## Concluzii

1. Difracția laser (împrăștierea statică a luminii) este metoda de referință pentru determinarea distribuției dimensionale a particulelor în nanoinginerie, acoperind un domeniu dinamic de la 0,1 nm la 3500  $\mu\text{m}$ , rapid, reproductibil și standardizat la nivel internațional (ISO 13320:2020).
2. Baza fizică a metodei este teoria Mie, care descrie exact împrăștierea electromagnetică pe sfere omogene și permite calculul distribuțiilor volumetrice din modelele de difracție unghiulare, cu condiția cunoașterii indicilor optici ai materialului.
3. Pregătirea corectă a probei — dezaglomerare, selectarea dispersantului adecvat, ajustarea concentrației — este factorul cu impactul cel mai semnificativ asupra calității rezultatelor.
4. SLS și DLS sunt tehnici complementare: SLS excelează în domeniul 1  $\mu\text{m}$  – 3500  $\mu\text{m}$  și pentru distribuții largi, în timp ce DLS este superioară pentru nanoparticule sub 1  $\mu\text{m}$  și detectarea aglomerării.
5. Principalii parametri raportați (D10, D50, D90, Span) trebuie interpretați în context — natura distribuției (monomodal, bimodal), baza statistică (volum, număr, suprafață) și metoda de calcul — pentru a evita concluzii eronate.
6. Perspectivele de dezvoltare includ miniaturizarea pentru aplicații PAT în-linie, integrarea ML pentru inversie ameliorată a distribuțiilor și hibridizarea SLS/DLS pentru acoperire completă de la nanometric la milimetric.

## Bibliografie

1. ISO 13320:2020 — Particle size analysis — Laser diffraction methods. International Organization for Standardization, Geneva.
2. Mie, G. (1908). Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Annalen der Physik*, 330(3), 377–445.
3. Malvern Panalytical (2020). *A Basic Guide to Particle Characterization*. Malvern Instruments Ltd., UK.
4. Rawle, A. (2003). The importance of particle sizing to the coatings industry. Part 1: Particle size measurement. *Advances in Colour Science and Technology*, 2, 1–12.
5. ISO 9276-2:2014 — Representation of results of particle size analysis — Part 2: Calculation of average particle sizes/diameters and moments from particle size distributions.
6. USP <429> — Light Diffraction Measurement of Particle Size. United States Pharmacopeia, 2024 Edition.
7. European Pharmacopoeia 11.0 — 2.9.31 Particle size analysis by laser light diffraction. EDQM, 2023.
8. Babick, F. (2016). Dynamic Light Scattering (DLS). In: *Characterization of Nanoparticles*. Elsevier.
9. Sympatec GmbH (2022). HELOS 3D — Laser diffraction sensor for the full angular range. Application Note AN-0542.
10. Xu, R. (2015). Light Scattering: A Review of Particle Characterization Applications. *Particuology*, 18, 11–21.