

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ДЕПОЛЯРИЗОВАННОГО ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕСФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Е. А. ШМЫТКОВА

Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических
измерений, Россия, Москва, e-mail: oblova.kerc@rambler.ru

Рассмотрен метод мультиуглового деполяризованного динамического рассеяния света, позволяющий определять длину и диаметр несферических частиц нанометрового и субмикронного диапазонов. Проанализированы его преимущества и недостатки по сравнению с другими возможными методами измерения геометрических параметров. Рассмотрены несколько направлений для совершенствования метода в приборной реализации и развитии алгоритмов расчета.

Ключевые слова: нанометровый и субмикронный диапазоны, несферические наночастицы.

The method of multi-angle depolarized dynamic light scattering allowing to determine the length and diameter of non-spherical nanoparticles of nanometer and submicron ranges is considered. Its advantages and disadvantages compared with other methods of nanoparticles geometrical parameters measurement are analyzed. Several ways for instrumental improvement of this method and development of calculation algorithms are considered.

Key words: nanometer and submicron ranges, non-spherical nanoparticles.

В настоящее время наночастицы все больше привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам. Многие из этих свойств обусловлены эффектами, зависящими от размера и формы наночастиц. В зависимости от целей применения интерес представляют наночастицы как сферической, так и более сложной формы.

Приведем несколько примеров использования несферических наночастиц. Например, многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) широко применяют в качестве добавок для упрочнения керамических и композиционных материалов, в том числе в авиационной и ракетно-космической отрасли. В [1] авторы показывают, как равномерное распределение МУНТ в матрице (оксиде алюминия) приводит к значительному улучшению механических свойств (прочности и износостойкости) готового керамического композита. Добавление менее 1 % МУНТ в матрицу (оксид алюминия) повышает электропроводимость композиционного материала на несколько порядков [1].

В биомедицине и фотодинамической терапии [2] несферические наночастицы благородных металлов представляют интерес из-за своих оптических свойств, обусловленных настраиваемым продольным плазмонным резонансом. Форма наночастиц в значительной мере определяет их воздействие на живые организмы: удлиненные наночастицы проникают внутрь клеток в четыре раза быстрее, чем короткие наночастицы цилиндрической или сферической форм того же объема [3]. В биомедицине этот факт может сыграть как положительную роль (например, доставка лекарств в ткани), так и отрицательную (более высокая токсичность стержнеобразных наночастиц).

Приведенные примеры показывают, что измерения геометрических параметров несферических наночастиц важны во многих областях — технической, химической, медицинской, биологической и др. Для данных измерений используют все виды электронной (растровая, просвечивающая) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгеновские, оптические и спектральные методы. Электронная микроскопия позволяет визуализировать нанообъекты, получать фото- и видеоизображения, но при этом требует длительной и высококвалифицированной пробоподготовки, от качества которой зависят результаты измерений. При исследовании в поле зрения попадает ограниченное число частиц, что снижает представительность пробы. Кроме того,

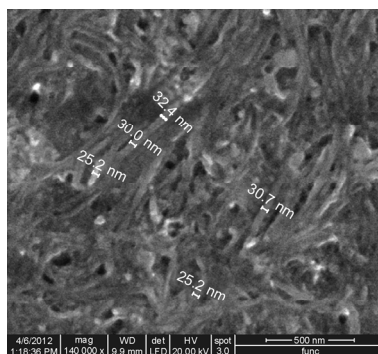


Рис. 1. Изображение МУНТ, полученное на сканирующем электронном микроскопе Quanta 600 FEG

электронная микроскопия не позволяет анализировать взвешенные в жидкости частицы. На рис. 1 приведено фотоизображение МУНТ с указанием измеренных диаметров, полученное при помощи растрового электронного микроскопа Quanta 600 FEG (оборудование ГНЦ ФГУП «Исследовательский центр им. М. В. Келдыша»).

Во многих случаях при измерениях параметров наночастиц альтернативой микроскопии высокого разрешения (электронной, атомно-силовой) являются оптико-спектральные методы, основанные на измерениях параметров электромагнитного излучения после его взаимодействия с образцом и последующем определении (вычислении) по этим параметрам величин, характеризующих исследуемый объект [4]. В отличие от методов электронной микроскопии оптико-спектральные методы не требуют длительной и тщательной подготовки образца. В биологических и медицинских исследованиях наночастицы можно анализировать непосредственно в жидкостях. Анализируемый объем может содержать достаточно большое количество нанообъектов (до нескольких десятков тысяч), что позволяет обеспечить высокую представительность пробы и, соответственно, повышает достоверность и точность измерений [4]. Достаточно простое и недорогое оборудование обеспечивает высокую производительность анализа и автоматизацию аналитических процедур, что сводит к минимуму субъективную погрешность измерений.

Благодаря этим преимуществам в последнее время оптико-спектральные методы представляют все больший интерес при применении наночастиц в медицине, биологии и химии, а также при проведении процедур сертификации и оценки соответствия в наноиндустрии.

Деполаризованное динамическое рассеяние света. Среди оптических методов хорошо известен метод динамического рассеяния света (ДРС) [5], основанный на определении коэффициента диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света и построении автокорреляционной функции (АКФ). Размер частиц рассчитывают по формуле Стокса-Эйнштейна, которая связывает его с коэффициентом диффузии и вязкостью жидкости.

Обычно при измерениях методом ДРС определяют средний гидродинамический диаметр, равный диаметру сферической частицы, имеющей такой же коэффициент трансляционной диффузии, что и анализируемая. Поэтому метод ДРС точнее всего позволяет измерять частицы по форме близкие к сфере, а для несферических частиц

результаты значительно усредняются: определяются приближенные соотношения между их геометрическими параметрами и средним гидродинамическим диаметром. Таким соотношением является, например, обобщенная формула Стокса-Эйнштейна:

$$D_t^o = Ak_B T / 3\pi\eta_0,$$

$$D_t^o = Rk_B T / 3\pi\eta,$$

где D_t^o — коэффициент трансляционной диффузии (для обобщенной формулы); R — параметр, зависящий от размеров и формы частицы (может быть вычислен из теоретической модели, описывающей трансляционную диффузию частиц соответствующей формы в жидкости [4]); k_B — коэффициент Больцмана; T — температура; η — вязкость.

Несферические частицы участвуют как в трансляционной, так и в ротационной (вращательной) диффузии, поэтому для точной оценки их геометрических размеров одного только коэффициента трансляционной диффузии недостаточно. Для этого может быть использован метод деполяризованного ДРС (ДДРС), основанный на учете как трансляционной, так и ротационной диффузии частиц несферической формы. Метод ДДРС использует эффект частичной деполяризации лазерного излучения при его рассеянии на несферических частицах, взвешенных в жидкости [4], и позволяет измерять зависимости от времени интенсивности рассеянного излучения при двух поляризациях, одна из которых IV совпадает с поляризацией возбуждающего излучения, а другая VH перпендикулярна ей.

Для каждой из зарегистрированных зависимостей вычисляют АКФ. Зависимость АКФ G от времени задержки τ для простейшего случая взвеси монодисперсных сферических частиц описывается уравнением

$$G_{VV}(\tau) = A[1 + B \exp(-\Gamma_{VV}\tau)],$$

где A — уровень базовой линии (значение АКФ при $\tau \rightarrow \infty$); B — параметр, зависящий от схемы измерений ($B \leq 1$); Γ_{VV} — скорость релаксации флуктуаций для вертикальной поляризации (IV).

Пример общей схемы измерений методом ДДРС приведен на рис. 2 [6]. Пучок света от He-Ne-лазера (633 нм) 1 проходит через первую призму Глана-Томпсона 2 и фокусируется при помощи линзы 3 на кювету с образцом 4. Рассеянный свет собирается под углом 90° и проходит через вторую призму Глана-Томпсона 5, которая в

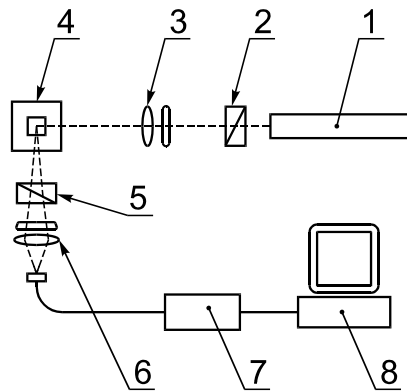


Рис. 2. Пример оптической схемы метода ДРС:

- 1 – He-Ne-лазер, $\lambda=633$ нм;
 2, 5 – призмы Глана-Томпсона;
 3, 6 – линзы; 4 – кювета с образцом;
 7 – фотодиодный детектор;
 8 – персональный компьютер

зависимости от ориентации пропускает свет с заданной поляризацией VV или VH . Линза 6 фокусирует рассеянный свет на фотодиодный детектор 7. При помощи персонального компьютера 8 обрабатывается сигнал и вычисляется АКФ.

Существует мультиугловой вариант метода ДДРС (МДДРС), при котором сбор рассеянного излучения осуществляется при нескольких углах рассеяния. Такой усовершенствованный вариант метода, например, был использован в [7], также он реализован в анализаторе размеров наночастиц АРН-2. В приборе обеспечивается сбор рассеянного излучения в диапазоне углов рассеяния $15^\circ \leq \theta \leq 165^\circ$. Для каждого из углов рассеянное излу-

чение регистрируется при двух положениях поляризационного анализатора (VV и VH). По вычисленным АКФ находят скорости релаксации флуктуаций Γ_{VV} , Γ_{VH} [4].

Алгоритмы обработки результатов. Самый простой способ определения Γ_{VV} , Γ_{VH} заключается в использовании метода кумулянтов [7], в котором заложена достаточно простая математическая модель, позволяющая вычислять эти величины из АКФ. По найденным Γ_{VV} , Γ_{VH} можно определить коэффициенты трансляционной и ротационной диффузий D_t , D_r . Данный метод расчета подробно описан в работе [7], посвященной измерениям геометрических параметров одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) методом МДДРС:

$$\Gamma_{VV} = D_t q^2;$$

$$\Gamma_{VH} = D_t q^2 + 6D_r,$$

где $q = \sin(\theta/2)4\pi n/\lambda$ – волновой вектор рассеянного излучения, θ – угол рассеяния, n – показатель преломления жидкости, в которой взвешены рассеивающие частицы, λ_0 – длина волны лазерного излучения.

Длину L и диаметр d несферических наночастиц, в свою очередь, вычисляют через D_p , D_r . Если считать, что частицы имеют форму цилиндра, то их диффузия в жидкости может быть описана в зависимости от соотношения L/d , одной из двух альтернативных моделей, где выражена связь коэффициентов диффузии и геометрических параметров.

Модель стержня применима при соотношении длины и диаметра цилиндра $2 < L/d < 20$ [8], а модель проволоки (тонкого негнущегося стержня) используется для расчета при $L \gg d$ [7].

Существует альтернативный метод расчета геометрических параметров наночастиц по полученным АКФ [9]. В нем предложена более сложная математическая модель, описывающая вклад трансляционной и ротационной диффузий в АКФ при помощи сферических гармоник (в [9] для расчета использованы гармоники до 12-го порядка). Также в модели заложена возможность учета полидисперсности суспензии — вводится показатель полидисперсности α .

Скорость затухания флуктуаций Γ в явном виде не используется, а три параметра L , α , d подгоняются таким образом, чтобы АКФ, вычисленная с ними, лучше всего совпадала с экспериментальной. Полученные при разных углах рассеяния данные обрабатываются независимо друг от друга.

Применяют и другие модели, основанные на определении параметров частиц, исследуемых методом ДДРС, путем подгонки АКФ. В качестве примера приведем формулы, которые использовались для обработки результатов МДДРС в [6]:

$$G_{VH} = \left\{ \beta_{VH} \exp - \left[(\Gamma_t + \Gamma_r) \tau \right] \right\}^2 + B_{VH};$$

$$G_{VV} = \beta_{VV}^2 \left\{ A_1 \exp - (\Gamma_t \tau) + A_2 \exp - \left[(\Gamma_t + \Gamma_r) \tau \right] \right\}^2 + B_{VV}. \quad (1)$$

Здесь A_1 , A_2 — амплитуды; B_{VV} , B_{VH} — базовые линии соответствующих АКФ; β_{VV} , β_{VH} — факторы когерентности, зависящие от оптической схемы, используемой при регистрации АКФ; Γ_t , Γ_r — скорости затухания флуктуаций интенсивностей рассеянного излучения.

Как следует из (1), АКФ поляризованного излучения в случае несферических частиц содержит две релаксационные моды. Амплитуды A_1 , A_2 дают информацию об аспектном отношении частиц.

Примеры использования. Метод ДРС, чаще его мультиугловой вариант, применяется для химических, биомедицинских исследований, а также

оказывается очень полезен для материаловедческих задач при создании материалов с улучшенными свойствами. Углеродные нанотрубки и золотые наностержни представляют большой интерес для различных приложений, поэтому исследованиям этих нанообъектов при помощи метода МДДРС посвящено несколько работ.

В [9] предложено применять метод МДДРС для определения длины и диаметра функционализированных ОУНТ, равномерно распределенных в суспензии. В качестве объектов исследования выбраны ОУНТ, распределенные в воде с использованием разных функциональных групп (PABS и PEG). Длина нанотрубок составляла не менее 300 нм и не более 4 мкм из-за естественных ограничений оптического метода. В результате измерений получены данные L и d , сравнимые с измерениями методом АСМ.

Для первого образца PABS были получены следующие результаты. $L=949\pm 70$ нм, $d=0,8\pm 0,3$ нм (метод МДДРС) и для сравнения $L=408\pm 50$ нм, $d=8,4\pm 0,8$ нм (метод АСМ). Для второго образца PEG – соответственно $L=541\pm 6$ нм, $d=4,4\pm 0,2$ нм и $L=458\pm 29$ нм, $d=6,8\pm 0,7$ нм.

Метод МДДРС по сравнению с методом АСМ обладает рядом преимуществ: большая представительность пробы, экспресс-измерения в жидкости без длительной пробоподготовки. Основной недостаток – отсутствие визуализации образца. Также в [9] приведены результаты измерений размеров ОУНТ этим методом. Авторы показали, что с увеличением длительности и мощности ультразвукового воздействия уменьшаются длина и диаметр нанотрубок. Воздействие ультразвука позволяет разбивать пучки нанотрубок на отдельные нанотрубки и препятствовать их агломерации. Кроме этого, доказано, что размеры ОУНТ влияют на электрические свойства УНТ-волокон: значения электропроводимости увеличиваются более, чем на 2 порядка. Измерения параметров нанотрубок методом МДДРС были проведены в следующих диапазонах $L \sim 800 \dots 2300$ нм, $d \sim 3 \dots 40$ нм.

В [6] приведены результаты применения метода МДДРС для измерения геометрических параметров золотых наностержней, равномерно распределенных в жидкости. Объекты измерения – образцы наностержней с параметрами: $L=45$ нм, $d=10$ нм; $L=135$ нм, $d=20$ нм. Метод МДДРС позволил получить следующие значения длин: $L \sim 40$ нм (при номинальном значении 45 нм), $L \sim 80$ нм (при номинальном значении 135 нм). Полученные в [6] результаты согласуются с результатами, полученными методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

В [10] исследованы шесть золотых наностержней с малым аспектным отношением ($L \sim 32 \dots 70$, $L/d \sim 4,1 \dots 5,6$). Методом ДРС определены коэффициенты трансляционной и ротационной диффузий наночастиц, а длина и аспектные отношения частиц — методом ПЭМ. Применяя гидродинамическую модель, эти параметры преобразуют в коэффициенты диффузии. Рассчитанные коэффициенты диффузии сравнивают с полученными методом МДДРС.

В [11] рассмотрены два основных метода измерений геометрических параметров применительно к золотым наночастицам с разной морфологией: просвечивающая электронная микроскопия и ДДРС. Исследованы наночастицы с аспектным отношением $L/d \sim 0,1 \dots 10$ при $L \sim 50 \dots 200$, $d \sim 0 \dots 180$. Приведены результаты исследований, проанализированы и проведено сравнение преимуществ и недостатков этих методов.

В [4] отражены результаты работ, выполненных во ВНИИОФИ по характеристике наночастиц методом МДДРС при помощи упомянутого выше прибора АРН-2. Объектами исследования были ОУНТ и МУНТ. По полученным коэффициентам трансляционной и ротационной диффузий были вычислены геометрические параметры: $L \sim 400$ нм, $d \sim 30$ нм для МУНТ и $L \sim 600$ нм, $d \sim 10$ нм для ОУНТ. Для МУНТ полученные значения диаметра согласуются с данными ПЭМ, приведенными на рис. 1.

На рис. 3 в качестве примера приведен график зависимости Γ_{VV} и Γ_{VH} от квадратичного волнового вектора (для ОУНТ). Данные получены методом МДДРС на приборе АРН-2.

Выводы. Метод МДДРС позволяет определять длину и диаметр несферических частиц, имеющих форму, близкую к цилиндрической, путем регистрации флуктуаций интенсивности рассеянного излучения при двух взаимно-перпендикулярных поляризациях и различных углах рассеяния. Метод измерений МДДРС достаточно быстрый, простой, неразрушающий и недорогой в реализации. У него есть потенциал для

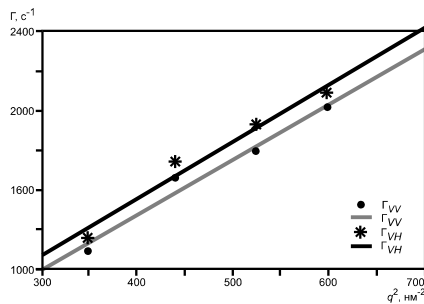


Рис. 3. Зависимости скорости затухания флуктуаций Γ от волнового вектора q^2 для двух поляризаций рассеянного излучения, полученные методом МДДРС

совершенствования как в приборной реализации (улучшении конструкции приборов), так и в развитии алгоритмов расчетов и программного обеспечения. При аппаратной реализации метода МДДРС необходимо тщательно обеспечивать поляризационную чистоту излучения, направленного на образец, что достигается при помощи внесения изменений в оптическую схему прибора. Чем выше поляризационная чистота, тем достовернее получаемая информация от рассеянного излучения и точнее результаты измерений.

Метод также может быть усовершенствован с точки зрения алгоритмов расчета и математических моделей, реализованных в программной части. Как упоминалось выше, существуют два основных подхода расчета параметров по АКФ. В первом случае используют простейшие формулы, связывающие скорость затухания АКФ с коэффициентами трансляционной и ротационной диффузий, а во втором скорость затухания флуктуаций вообще не используется, вместо нее проводится подгонка нескольких параметров. Второй подход учитывает больше параметров в своей модели, в том числе полидисперсность, но и у него есть возможности для совершенствования.

Кроме этого, используемые модели для расчетов коэффициентов диффузий не описывают все возможные формы наночастиц. Например, для описания диффузии наночастиц в свернутом состоянии нет соответствующих моделей расчета: все сводится к цилиндрической форме.

Неисследованным остается вопрос о вкладе различных составляющих в неопределенность результатов измерений геометрических параметров наночастиц. Для обычного ДРС и сферических наночастиц подобный анализ проведен в ряде работ [12]. Для МДДРС существует целый ряд специфических составляющих неопределенности и их изучение еще предстоит.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. **Yamamoto G. e. a.** A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties // Nanotechnology. 2008. V. 19. N 31. P. 1–7. [Электрон. ресурс] <http://iopscience.iop.org/0957-4484/19/31/315708> (дата обращения 08.08.2013 г.)

2. **Алексеева А. В.** Золотые наностержни: синтез, оптические свойства и потенциальные применения в биосенсорике: Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук. М., 2006.

3. **Shape Matters for Nanoparticles** [Электрон. ресурс]. <http://www.technologyreview.com/news/410568/shape-matters-for-nanoparticles/?a=f> (дата обращения 08.08.2013 г.).

4. **Левин А. Д. и др.** Развитие оптико-спектральных методов характеристики наночастиц // Российские нанотехнологии. 2012. № 5–6. С. 86–92.

5. **Левин А. Д., Рукин Е. М.** Оптико-спектральные методы характеристики наночастиц // В кн.: Метрологическое обеспечение нанотехнологий и продукции наноиндустрии. М.: Логос, 2011. С. 244–272.

6. **Glidden M. e. a.** Characterizing Gold Nanorods in Solution Using Depolarized Dynamic Light Scattering // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 8128–8137.

7. **Shetty A. M. e. a.** Multiangle Depolarized Dynamic Light Scattering of Short Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. N 17. P. 7129–7133.

8. **Tirado M. M. e. a.** Comparison of theories for the translational and rotational diffusion coefficients of rod like macromolecules. Application to short DNA fragments // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. N 4. P. 2047–2052.

9. **Badaire S. e. a.** In Situ Measurements of Nanotube Dimensions in Suspensions by Depolarized Dynamic Light Scattering // Langmuir. 2004. N 20. P. 10367–10370.

10. **Rodriguez-Fernandez J.** Dynamic Light Scattering of Short Au Rods with Low Aspect Ratios // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 5020–5025.

11. **Reddy N. K. e. a.** Flow Dichroism as a Reliable Method to Measure the Hydrodynamic Aspect Ratio of Gold Nanoparticles // ACS nano. 2011. V.5. N. 6. P. 4935–4944.

12. **Takahashi K. e. a.** Precise measurement of size of nanoparticles by dynamic light scattering with uncertainty analysis // Particle & Particle Systems Characterization. 2008. V. 25. P. 31–38.

Дата принятия 08.10.2013 г.