

基于图像动态光散射的二维纳米颗粒粒度测量

陈远丽, Paul Briard, 蔡小舒*

上海理工大学颗粒与两相流测量技术研究所, 上海 200093

摘要 提出了一种基于图像动态光散射原理测量二维纳米颗粒粒度的新方法,称为平移转动-图像动态光散射(TR-IDLS)法。采用会聚的偏振高斯光束照射样品池中处于布朗运动的二维纳米粒子,分别采集纳米粒子的水平偏振散射光信号和垂直偏振散射光信号。根据两个偏振方向上散射光光强波动的时间相关函数,计算出纳米颗粒的平移和转动扩散系数的分布,进而从扩散系数中获得颗粒的长宽比、等效直径和厚度的分布。采用该方法测量了球形标准纳米颗粒和片状云母颗粒的粒径。采用电镜获得了片状云母颗粒的形状和等效直径,并与 TR-IDLS 方法的实验结果进行比较,验证了 TR-IDLS 方法的可行性。

关键词 测量; 粒度; 图像动态光散射法; 二维纳米颗粒; 转动扩散系数

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.0612005

Two-Dimensional Particle-Size Measurement of Nanoparticles in Imagery by Using Dynamic Light Scattering

Chen Yuanli, Paul Briard, Cai Xiaoshu*

Institute of Particle and Two-Phase Flow Measurement Technology, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

Abstract We propose a new method to measure two-dimensional particle size of nanoparticles in imagery based on the principle of dynamic light scattering, which is called the translation-rotation image-dynamic light-scattering (TR-IDLS) method. The nanoparticles in Brownian motion in the sample pool are illuminated by a focused polarized Gaussian beam; then, the horizontal and vertical polarized scattering signals of the nanoparticles are recorded. According to the time-correlation function applied to the fluctuation of scattered-light intensity in the two polarization directions, the distributions of translational- and rotational-diffusion coefficients of nanoparticles are calculated, and the aspect-ratio, equivalent-diameter, and thickness distributions are obtained. The spherical standard nanoparticles and mica-flake particles are measured by this method. The shape and equivalent diameter of the mica-flake particles obtained by scanning electron microscopy are compared with the experimental results obtained by the TR-IDLS method, thereby verifying the feasibility of the TR-IDLS method.

Key words measurement; particle size; image dynamic light scattering method; two-dimensional nanoparticles; rotational diffusion coefficient

OCIS codes 290.5850; 290.5855; 100.2000

1 引 言

纳米颗粒由于其特殊的化学物理性质,得到了越来越多的关注,其粒径是表征纳米颗粒性能最重要的参数之一^[1]。自石墨烯发现以来,二维纳米颗粒的特殊性质更加倍受关注。测量纳米颗粒粒度的方法众多,例如,扫描电子显微镜(SEM)法^[2]、透射电子显微镜(TEM)法、X射线散射法^[3]、超声衰减

谱法^[4-5]以及动态光散射(DLS)法等。其中,二维纳米颗粒粒径的主要测量方法有 SEM 法、TEM 法和原子力显微镜(AFM)法^[6]。但显微镜方法有其不可避免的缺陷:1)单次检测只能分析少量样品,如果需要得到定性结果,至少还要测量上百次,这样结果才具有统计意义;2)在检测颗粒样品时,需要在真空和高能电子束照射条件下,对干燥样品进行测量,这样可能会影响颗粒的形态和尺寸^[7]。

收稿日期: 2019-01-06; 修回日期: 2019-02-25; 录用日期: 2019-03-12

基金项目: 国家自然科学基金(51573093)

* E-mail: usst_caixs@163.com

DLS 法经过几十年的发展,已成为测量纳米颗粒粒径的重要手段之一^[8],广泛应用于电力、材料、化工、医药、环境等众多领域。本课题组提出了图像动态光散射(IDLS)方法,该方法具有检测速度快^[9]、测量结果准确、可以实现在线原位测量等优点^[10-13]。IDLS 方法以 CCD/互补金属氧化物半导体(CMOS)传感器作为探测器,等效于数以万计的探测器同时进行测量,大大缩短了测量时间^[11-13]。但是目前的 IDLS 方法仅能测量球形纳米颗粒的粒径,不能实现二维纳米颗粒尺度(长度 L 和等效直径 d)的测量。

在 IDLS 方法的基础上,本课题组提出了一种二维纳米颗粒粒度测量的方法,称为平移转动-图像动态光散射(TR-IDLS)法,通过这一方法可以计算得到二维纳米颗粒的纵横比 p 、长度(厚度) L 、等效直径 d 的分布。

2 TR-IDLS 法的原理

对于处于布朗运动中的球形纳米颗粒,因其对称性,颗粒散射光信号只受其平移扩散的影响,而与其自身转动无关。但对于二维纳米颗粒,移动和转动均会影响其散射光信号,可将其运动方式分解成平动和转动。在 DLS 和 IDLS 方法中,仅能测量布朗运动中颗粒的平动信息,即平移扩散系数,而不能测量颗粒的转动信息,即转动扩散系数。因此,目前的 DLS 和 IDLS 方法不能得到颗粒的二维粒度信息。图 1 是 IDLS 原理示意图,图 2 是 CCD 相机记录的纳米颗粒的光散射信号^[13]。

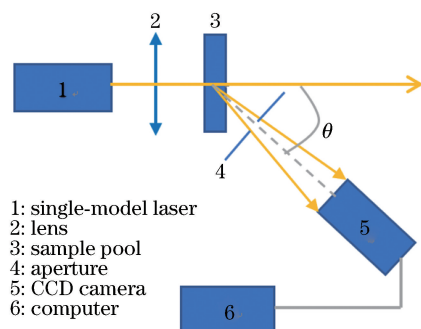


图 1 IDLS 原理示意图

Fig. 1 Diagram of IDLS principle

对二维纳米颗粒建立如图 3 所示的圆柱模型。二维纳米颗粒是指厚度为纳米量级的层状晶体颗粒,或直径为纳米级、长度远大于直径的棒或线状纳米颗粒。将二维纳米颗粒等效为圆柱状纳米颗粒,等效尺寸为 L 、 d 、 p ($p = L/d$)。当 $L \gg d$ 时,呈棒

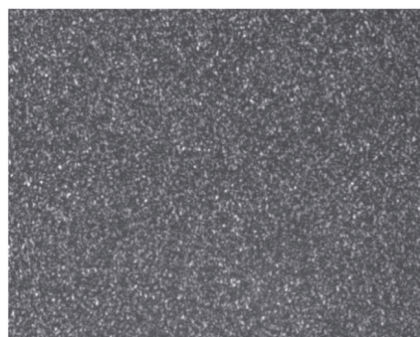


图 2 纳米颗粒的动态光散射信号

Fig. 2 Dynamic light scattering signal of nanoparticles

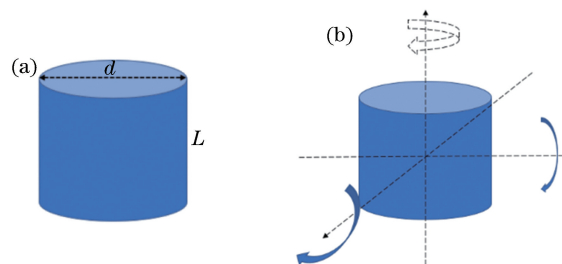


图 3 二维纳米颗粒的等效模型。(a)二维纳米颗粒的等效圆柱模型图;(b)圆柱状纳米颗粒转动示意图

Fig. 3 Equivalent model of 2D nanoparticles. (a) Equivalent cylindrical model of 2D nanoparticles; (b) diagram of rotation of cylindrical nanoparticles

状或线状纳米颗粒;当 $L \ll d$ 时,呈盘状或片状纳米颗粒。

纳米颗粒的布朗运动可由 6×6 的广义扩散张量 \mathbf{D} 描述^[14]。该张量由 4 个 3×3 的张量组成,即

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} \mathbf{D}_{tt} & \mathbf{D}_{tr} \\ \mathbf{D}_{rt} & \mathbf{D}_{rr} \end{bmatrix}, \quad (1)$$

式中: \mathbf{D}_{tt} 为平移-平移耦合; \mathbf{D}_{tr} 为转动-转动耦合; $\mathbf{D}_{rt} = [\mathbf{D}_{tr}]^T$ 为平移-转动耦合。颗粒的平移扩散系数 D_t 是对角元素 $|\mathbf{D}_{tt}|$ 的平均值。另一个描述粒子平移运动的参数是它的 Stokes 平动半径 R_s , 即具有相同平动扩散系数的球形颗粒的半径:

$$R_s = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D_t}, \quad (2)$$

式中: k_B 为玻尔兹曼常数; T 为温度; η_0 为流体的黏度。平移运动也可用摩擦因数 f 来描述

$$f = \frac{k_B T}{D_t}. \quad (3)$$

处于布朗运动中的二维纳米颗粒的转动可以被分解成两种:围绕其旋转对称轴的转动和垂直于其旋转对称轴的转动。颗粒的转动扩散系数可以表示为

$$D_r = \frac{2D_r^\perp + D_r^\parallel}{3}, \quad (4)$$

式中： D_r^\perp 为二维纳米颗粒垂直于其旋转对称轴转动的转动扩散系数（不包含平行于旋转对称轴的转动）； D_r^\parallel 为二维纳米颗粒围绕其旋转对称轴转动的转动扩散系数。如图 3(b) 所示，对于圆柱状二维纳米颗粒，其散射光强的波动不受颗粒绕轴转动的影响。

TR-IDLS 法建立在动态光散射的基础上，通过探测处于布朗运动中的纳米颗粒散射光光强的起伏涨落反演出颗粒的尺寸信息。当颗粒粒度较小时，其布朗运动速度较快，颗粒散射光光强波动剧烈；反之，当颗粒粒度较大时，其布朗运动较慢，颗粒散射光光强涨落也就较慢。采用一束会聚偏振高斯光束照射处于布朗运动中的悬浮颗粒群，图 4 是原理示意图，在 VV（第一个 V 代表入射激光是垂直偏振入射光，第二个 V 代表散射光是垂直偏振散射光）和 VH（V 代表入射激光是垂直偏振入射光，H 代表散射光是水平偏振散射光）两个偏振方向上探测颗粒散射光光强的涨落。

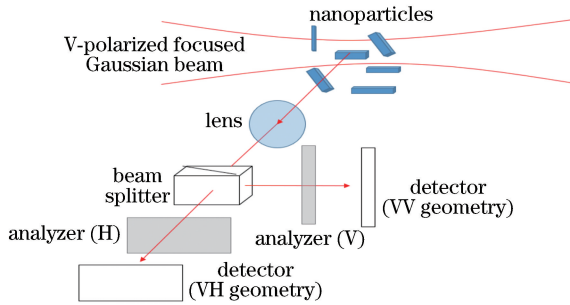


图 4 TR-IDLS 原理示意图

Fig. 4 Diagram of TR-IDLS principle

二维纳米颗粒在 VV 和 VH 两个偏振方向上的散射光涨落的快慢与其布朗运动的扩散系数有关，光强变化的相关函数^[15]可以表示为

$$I_{VV}(t) = \langle N \rangle \alpha_{\text{iso}}^2 \exp(-q^2 D_t \times t) + \frac{4}{45} \langle N \rangle \alpha_{\text{iso}}^2 \cdot \exp[-(q^2 D_t + 6D_r^\perp)t], \quad (5)$$

$$I_{VH}(t) = \frac{1}{15} \langle N \rangle \alpha_{\text{aniso}}^2 \exp[-(q^2 D_t + 6D_r^\perp)t], \quad (6)$$

其中，

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (7)$$

式中： $\langle N \rangle$ 为在测量的散射体积中二维纳米颗粒的平均数量； α_{iso} 和 α_{aniso} 分别为二维纳米颗粒极化率张量的各向同性和各向异性部分； q 为散射矢量的大

小； n 为纳米颗粒周围液体介质的折射率； λ 为入射光的波长； $\theta = (\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_r)$ 为由入射波矢量 \mathbf{k}_i （即入射光的波矢量）和散射波矢量 \mathbf{k}_r （即散射光的波矢量）定义的散射角。 I_{VV} 的第二项相对于第一项较小，为了计算方便，可将其忽略。

与 IDLS 实验一样，根据 VV 和 VH 两个偏振方向上散射光的涨落，散射光光强的自相关函数^[10]可表示为

$$G_{VV}(\tau_{VV}, \Delta t) = \beta \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_{VV}}\right), \quad (8)$$

$$G_{VH}(\tau_{VH}, \Delta t) = \beta \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_{VH}}\right), \quad (9)$$

式中： Δt 为延迟时间； β 为实验常数； τ_{VV} 和 τ_{VH} 分别为两个偏振方向上光强波动的平均弛豫时间。

根据(5)~(6)式和(8)~(9)式，即 I_{VH} 和 I_{VV} 的表达式以及弛豫时间 τ_{VV} 和 τ_{VH} 的表达式，可以推导出二维纳米颗粒的平移和转动扩散系数与弛豫时间的关系表达式为

$$D_t = \frac{1}{q^2 \tau_{VV}}, \quad (10)$$

$$D_r^\perp = \frac{\tau_{VH} + \tau_{VV}}{6\tau_{VV}\tau_{VH}}. \quad (11)$$

Ortega 等使用珠壳模型^[16]推导出了扩散系数与二维纳米颗粒纵横比 p 的相关方程，可表示为

$$f(p) = \left(\frac{9\pi\eta_0}{k_B T}\right)^{2/3} \cdot \frac{D_t}{(D_r^\perp)^{1/3}}. \quad (12)$$

Ortega 等还计算了纵横比 p 在 $[0.1, 20]$ 范围内 $f(p)$ 的插值方程，即

$$f(p) = 1.535 + 0.1278(\ln p) + 0.09209(\ln p)^2 + 1.583 \times 10^{-3}(\ln p)^3 - 3.850 \times 10^{-3}(\ln p)^4. \quad (13)$$

根据 $f(p)$ 的插值方程以及 $f(p)$ 的实验计算值可以插值得到纵横比 p ，当 p 超出 $[0.1, 20]$ 范围时，可以运用外推插值法进行估算。图 5 是本课题组运用珠壳模型得到的 $f(p)$ 的插值图。

下一步根据求得的纵横比 p ，采用(14)~(15)式计算颗粒的长度(厚度) L 及等效直径 d 。

$$L = R_s \left(\frac{f}{f_0}\right)^{-1} \left(\frac{16p^2}{3}\right)^{1/3}, \quad (14)$$

$$d = \frac{L}{p}, \quad (15)$$

式中： f/f_0 为随着 p 变化而变化的无量纲的摩擦因数之比。Ortega 等根据珠壳模型得到其插值方程如下^[16]

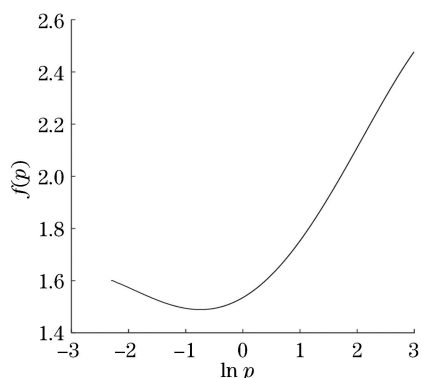


图 5 基于珠壳模型的圆柱状纳米颗粒的 $f(p)$ 随纵横比的变化

Fig. 5 $f(p)$ variation with aspect ratio of cylindrical nanoparticles computed based on bead-shell model

$$\frac{f}{f_0} = 1.009 + 1.395 \times 10^{-2} (\ln p) + 7.880 \times 10^{-2} (\ln p)^2 + 6.040 \times 10^{-3} \times (\ln p)^3. \quad (16)$$

3 实验装置

TR-IDLS 的原理如图 4 所示,处于样品池中的二维纳米颗粒被一束垂直偏振的激光束照射,在 90° 散射角下,散射光通过分光棱镜分成相等的两束光线,一束光线通过垂直偏振片后,由 CCD 相机记录光信号,对应 VV 偏振方向;另一束光线通过水平偏振片后,由 CCD 相机记录光信号,对应 VH 偏振方向,这样便得到了两个偏振方向上的散射光信号。

实验装置包括激光器、比色皿、温度传感器、分光棱镜、透镜、偏振片、两部 CMOS 相机。光源采用的是偏振会聚高斯光束激光,波长为 650 nm。分光棱镜的透射率/反射率是 50/50。透镜焦距为 40 mm。两部 CMOS 相机的分辨率均为 $1280 \text{ pixel} \times 1024 \text{ pixel}$,像素尺寸均为 $4.8 \mu\text{m}$ 。实验前,在激光器前加装垂直偏振片,两部 CCD 相机前分别加装水平偏振片和垂直偏振片,用来保证散射光分成两

个偏振接收方向。这里的垂直偏振和水平偏振是指偏振光轴与散射平面的几何相对位置。

实验前先将样品稀释,加入分散剂后再将其置于超声分散仪中超声 2 min,使其充分分散。实验在 $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的环境下进行,分别测量球形标准颗粒和云母颗粒的粒度分布,每组样品均进行了 10 次以上的重复测量实验,每次实验均测量 1000 次。

4 数据处理及结果分析

4.1 数据处理

传统的动态光散射方法根据时间相关函数的数学定义,通过长时间采集大量散射光信号来拟合时间自相关曲线。与传统的动态光散射方法相比,图像动态光散射方法以空间平均代替时间平均,利用相机连续拍照记录散射光信号的波动,得到两个偏振方向上的平均弛豫时间,再由(10)~(11)式得到平移和转动扩散系数。根据(12)~(13)式插值得到二维纳米颗粒的纵横比,最后由(14)~(15)式计算二维纳米颗粒的 L 和 d 。

图 6 是相机连续拍摄的一组图像,其中: t 为拍摄两幅图片的时间间隔;下标 i 是指在 VV 或 VH 方向上记录的第 i 组照片。根据连续两幅图片之间的二维相关性依次计算第 i 幅和第 $i+1$ 幅图像之间的相关度,不仅大大缩短了测量时间,而且每两幅图像之间都可以反演出一组结果,最终可以得到所求参数(L 和 d)的分布结果。

4.2 结果分析

图 7 是 TR-IDLS 实验测量粒径为 203 nm 的标准颗粒对应两个偏振方向的图像信号。

由图 7 可见,VH 方向的图像很暗,没有散射光斑,散射光信号几乎为零,从而验证了文献[17]的结论:对于球形纳米颗粒,VH 和 HV 偏振方向的散射光光强为零,即

$$I_{VH}(q, t) = I_{HV}(q, t) = 0. \quad (17)$$

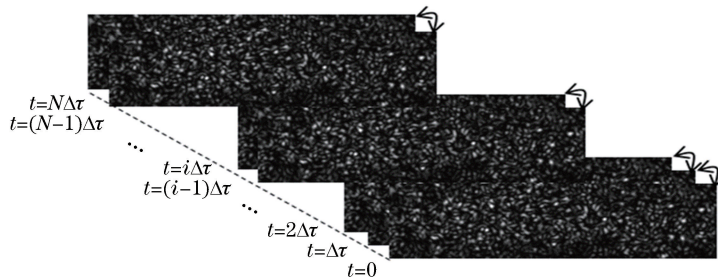


图 6 一组连续的散斑图

Fig. 6 Continuous series of speckle patterns

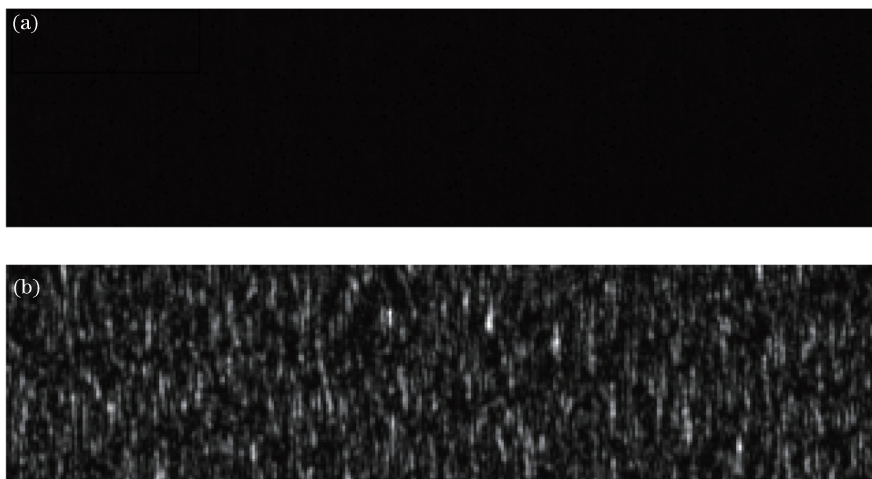


图 7 从两个偏振方向上采集的 203 nm 纳米颗粒的散斑图。(a) VH 方向;(b) VV 方向
Fig. 7 Speckle patterns of 203 nm nanoparticles collected from two polarization directions.

(a) VH direction; (b) VV direction

图 8 是根据 VV 信号得到的 203 nm 标准颗粒的粒径分布图(σ 为标准偏差),可见,平均粒径 D_{mean} 与粒径标称值的偏差小于 1%。

图 9 是 TR-IDLS 实验中片状云母颗粒在两个偏振方向的图像。与球形标准颗粒的图像信号不同,在图 9(b)所示的 VH 方向上可以明显看到偏振散射信号。图 10 和图 11 分别为测量得到的片状云母颗粒等效直径 d 及颗粒长度(厚度) L 的分布。

对片状云母颗粒样品用扫描电镜拍摄多组照片,根据图 12 所示的电镜照片统计得到各粒度参数值,它们基本位于 TR-IDLS 实验测量得到的 L 和 d 的分布范围内,说明测量结果与根据电镜照片得到

的统计结果基本吻合。

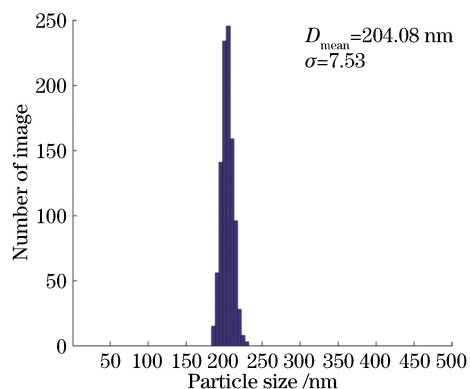


图 8 203 nm 颗粒粒径分布图

Fig. 8 Particle size distribution diagram of 203 nm

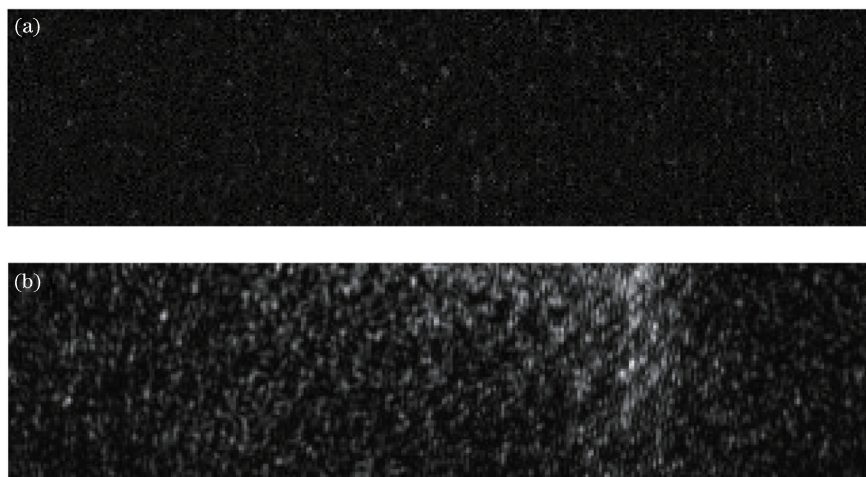


图 9 两个偏振方向上采集的云母颗粒的散斑图。(a) VV 方向;(b) VH 方向
Fig. 9 Speckle patterns of mica particle collected from two polarization directions.

(a) VV direction; (b) VH direction

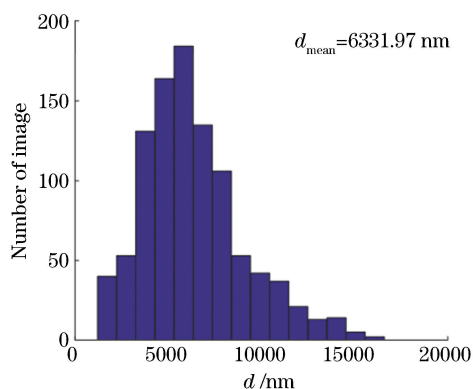


图 10 片状云母颗粒的等效直径分布

Fig. 10 Equivalent diameter distribution of flake mica particles

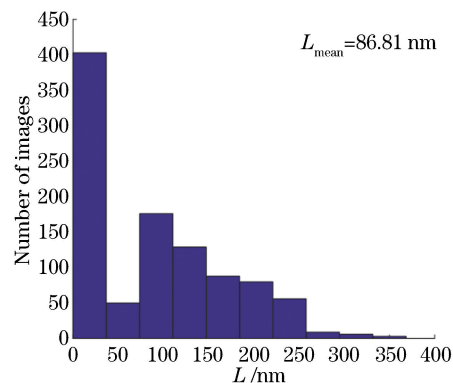


图 11 片状云母颗粒的厚度分布

Fig. 11 Thickness distribution of flake mica particles

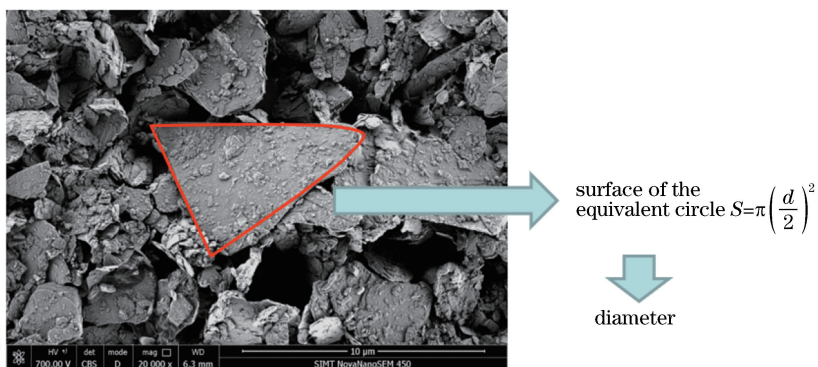


图 12 片状云母颗粒的电镜照片

Fig. 12 Electron microscopy of flake mica particles

5 结 论

二维纳米颗粒的布朗运动可以分解成平移和转动两种运动方式,在入射激光是偏振光的情况下,分别测量垂直和水平方向的散射偏振光,可以测得这两种运动方式对应的扩散系数,即平移扩散系数和转动扩散系数。建立了长度为 L 和直径为 d 的圆柱模型,将二维纳米颗粒等效为圆柱状纳米颗粒。当 $L \gg d$ 时,模型可以描述成棒状或线状纳米颗粒;当 $L \ll d$ 时,模型可以描述成盘状或片状纳米颗粒;当 $L \approx d$ 时,模型近似为球形纳米颗粒。搭建了 TR-IDLS 实验平台,在偏振光入射的情况下,通过测量二维纳米颗粒在两个方向上的动态偏振散射光得到转动扩散系数。纳米片状云母颗粒的实验验证了 TR-IDLS 方法可以测量二维纳米颗粒的等效尺寸分布,从而可以对二维纳米颗粒尺度进行定量分析。

二维纳米颗粒受到了越来越广泛的关注,但其粒度测量目前只能采用电镜、原子力显微镜或 X 光小角散射等方法。本课题组提出的 TR-IDLS 方法克服了上述方法只能进行定性分析的缺点,可以定

量分析二维纳米颗粒粒度的分布,这为二维纳米颗粒测量提出了一种新的测量方法,但不足之处是实验样品种类少,需要进一步开展研究。

参 考 文 献

- [1] Delben J R J, Pimentel O M, Coelho M B, *et al.* Synthesis and thermal properties of nanoparticles of bioactive glasses containing silver [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 97(2): 433-436.
- [2] Gu Z M, Gu C X, Chen Z G. Study on measurement and characterization of nanoparticle diameters [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing*, 2005, 41(1): 24-26, 35.
顾卓明, 顾彩香, 陈志刚. 纳米粒子粒径的测量研究 [J]. *理化检验(物理分册)*, 2005, 41(1): 24-26, 35.
- [3] Zhang J Y, Zheng Y, Zhu R Z. Characterization of particle size distribution of nanometer system by small angle X-ray scattering method [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2003(2): 3-8.
张晋远, 郑毅, 朱瑞珍. 纳米体系粒度分布的 X 射线小角散射表征 [J]. *现代科学仪器*, 2003(2): 3-8.
- [4] Hu J, Su M X, Cai X S, *et al.* Broad-band high-

- frequency ultrasonic attenuation spectrum method for measuring nanoparticle size distribution [J]. *CIESC Journal*, 2010, 61(11): 2985-2991.
- 呼剑, 苏明旭, 蔡小舒, 等. 高频宽带超声衰减谱表征纳米颗粒粒度的方法 [J]. *化工学报*, 2010, 61(11): 2985-2991.
- [5] Mc Clements J, Povey W. Scattering of ultrasound by emulsions [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1989, 22(1): 38-47.
- [6] Horisberger M, Rosset J. Colloidal gold, a useful marker for transmission and scanning electron microscopy [J]. *Journal of Histochemistry & Cytochemistry*, 1977, 25(4): 295-305.
- [7] Rodríguez-Fernández J, Pérez-Juste J, Liz-Marzán L M, *et al.* Dynamic light scattering of short Au rods with low aspect ratios [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(13): 5020-5025.
- [8] Xu R L. Particle characterization: light scattering methods [J]. *China Particuology*, 2003, 1(6): 271.
- [9] Zhou W, Zhang J, Liu L L, *et al.* Ultrafast image-based dynamic light scattering for nanoparticle sizing [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2015, 86(11): 115107.
- [10] Wang N N. Measurement techniques for optical particle sizing and its applications [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2000: 289-309.
- 王乃宁. 颗粒粒径的光学测量技术及应用 [M]. 北京: 原子能出版社, 2000: 289-309.
- [11] Wang Z Y, Cai X S, Xu C Z, *et al.* Nanoparticle sizing by image processing with dynamic light scattering [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(1): 0129002.
- 王志永, 蔡小舒, 徐呈泽, 等. 动态光散射图像法测量纳米颗粒粒度研究 [J]. *光学学报*, 2014, 34(1): 0129002.
- [12] Zhang J, Cai X S, Zhou W. Nanoparticle size distribution inversion algorithm in image dynamic light scattering [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(9): 0929001.
- 张杰, 蔡小舒, 周骛. 图像动态光散射法纳米颗粒粒度分布反演算法研究 [J]. *光学学报*, 2016, 36(9): 0929001.
- [13] Liu L L, Cai X S, Zhang J, *et al.* Research on a novel fast imaging dynamic light scattering method for nanoparticle size measurement [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(5): 0529001.
- 刘丽丽, 蔡小舒, 张杰, 等. 一种纳米颗粒粒度测量的快速图像动态光散射法研究 [J]. *光学学报*, 2015, 35(5): 0529001.
- [14] Fernandes M X, de la Torre J G. Brownian dynamics simulation of rigid particles of arbitrary shape in external fields [J]. *Biophysical Journal*, 2002, 83(6): 3039-3048.
- [15] Khouri S, Shams M, Tam K C. Determination and prediction of physical properties of cellulose nanocrystals from dynamic light scattering measurements [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(7): 2499.
- [16] Ortega A, de la Torre J G. Hydrodynamic properties of rodlike and disklike particles in dilute solution [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 119(18): 9914-9919.
- [17] Berne B J, Pecora R. Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology and physics [M]. Mineola, New York: Dover Publication, Inc., 2000: 56-56.