

光学学报

基于去偏振-偏振图像动态光散射的纳米棒尺度测量

刘泽奇^{1,2}, 蔡小舒^{1,2*}, Paul Briard³, 周骛^{1,2}

¹上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093;

²上海市动力工程多相流动与传热重点实验室, 上海 200093;

³西安电子科技大学物理与光电工程学院, 陕西 西安 710071

摘要 二维纳米棒的布朗运动可以用平移扩散和转动扩散运动来描述。提出了一种基于去偏振-偏振图像的动态光散射(DIDLS)测量方法,通过分析纳米棒布朗运动的平移扩散和转动扩散在偏振激光入射下产生的垂直-垂直和垂直-水平偏振动态光散射信号,测量了纳米棒的尺寸和尺寸分布。研究了连续测量的偏振动态光散射信号图像间的相关系数函数,通过两次反演,计算出纳米棒的长度以及长径比,进而得到颗粒的二维尺度分布。分析了不同入射激光波长对测量结果的影响,提出自相关函数的基线值可以作为信噪比的判据。采用 650, 780, 905 nm 三种波长对直径为 20 nm、长度为 300 nm 的纳米金棒进行了测量,得到了纳米金棒的平均尺寸和尺寸分布。

关键词 散射; 二维纳米颗粒; 动态光散射; 偏振光散射; 转动扩散系数

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.2129001

Dimension Measurement of Nanorods Based on Depolarized-Polarized Image-Based Dynamic Light Scattering

Liu Zeqi^{1,2}, Cai Xiaoshu^{1,2*}, Paul Briard³, Zhou Wu^{1,2}

¹ School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

² Shanghai Key Laboratory of Multiphase Flow and Heat Transfer in Power Engineering, Shanghai 200093, China;

³ School of Physics and Optoelectronic Engineering, Xidian University, Xi'an, Shanxi 710071, China

Abstract Brownian motion of 2D nanorods can be described by translational diffusion and rotational diffusion. In this paper, a method called depolarized-polarized image-based dynamic light scattering (DIDLS) is proposed, which is used for measuring the size and size distribution of nanorods by analyzing the vertical-vertical and vertical-horizontal polarized dynamic light scattering signals induced by the translational and rotational diffusions of nanorods with Brownian movement under polarized laser. Firstly, the correlation degree function between consecutive polarized dynamic images is studied, and the average values of the translational and rotational diffusion coefficients can be estimated. Then, the length as well as ratio of length to diameter of nanorods are calculated through two inversions, and the two-dimensional distribution of particles is obtained. The influence of laser wavelength on measurement results is analyzed, and the baseline value is suggested as a criterion for judging the signal and noise ratio (SNR). The measurements for gold nanorods with diameter of 20 nm and length of 300 nm under 650, 780, and 905 nm laser wavelengths are conducted, and the average size and size distribution of gold nanorods are obtained.

Key words scattering; two-dimensional nanoparticles; dynamic light scattering; polarized light scattering; rotational diffusion coefficient

OCIS codes 290.5850; 290.5855; 100.2000

收稿日期: 2021-04-09; 修回日期: 2021-04-27; 录用日期: 2021-05-18

基金项目: 国家自然科学基金(51573093)

通信作者: *usst_caixs@163.com

1 引言

动态光散射(Dynamic Light Scattering, DLS)法通过分析纳米粒子在布朗运动中的电场自相关函数(Electric Field Autocorrelation Function, EACF)来获得纳米粒子的尺寸信息^[1-3]。目前该测量方法的主要测量对象是球形粒子,由于其结构的对称性,其动态光散射信号仅受纳米粒子布朗运动的平移扩散的影响。然而,具有二维特征的圆柱形纳米棒在溶液中的布朗运动不仅涉及平移扩散运动,还涉及不可忽视的转动扩散运动。仅用现有的 DLS 方法测量布朗运动的平移扩散无法获得纳米棒的尺寸。

研究者在 DLS 原理的基础上发展了多种测量技术。其中,图像动态光散射(IDLS)方法^[4-7]采用 CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) 或 CCD(Charge-Coupled Device)相机作为信号检测器,取代了传统 DLS 仪器中使用的光电倍增管(PMT),大大缩短了测量时间。基于该方法,本课题组前期提出了一种测量纳米棒尺寸的新方法——平移转动图像动态光散射(TR-UIDLS)^[8]法。该方法采用分别装有垂直检偏器和水平检偏器的两台相机,分别测量偏振动态光散射信号,获得了纳米棒的平均二维尺寸。

然而,TR-UIDLS 法仅能测量二维纳米颗粒的平均尺度,不能测量其分布,且测量范围较小,误差较大。分析后认为,主要存在以下问题:1) 理论推导时在时间自相关函数的简化过程中仅取了第一项,略去了高阶项,造成较大误差,导致该方法只能用于较小长径比的纳米棒测量;2) 在去偏振和偏振自相关方程中,认为不同偏振方向的仪器常数相同以及假设基线值都等于 1;3) 没有考虑理论中入射激光波长这一参数对测量结果的影响;4) 水平和垂直偏振动态光散射信号的同步性是准确测量的关键因素之一。

为了测量纳米棒的尺寸(长度和直径)分布,扩大 TR-UIDLS 法的测量范围,本文提出了一种改进的去偏振-偏振图像动态光散射(DIDLS)方法,并通过实验验证了该方法的有效性。在波长为 650, 780, 905 nm 的不同激光下,对直径为 20 nm、长度为 300 nm(长径比 $p=15$)的纳米金棒进行了实验测量,获得了平均尺寸和尺寸分布。

2 去偏振-偏振图像动态光散射(DIDLS)测量原理

任意形状纳米粒子的布朗运动可以用 6×6 广

义扩散张量 \mathbf{D} 来描述,该扩散张量可由 3×3 的四个张量^[9]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} 为平动-平动耦合; \mathbf{D}_{rr} 为旋转-旋转耦合; $\mathbf{D}_{tr} = [\mathbf{D}_{rt}]^T$ 为平动-旋转耦合。斯托克斯-爱因斯坦关系给出了平动扩散系数 D_t (\mathbf{D}_{tt} 对角线元的平均值)与其他参数之间的关系为

$$D_s = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_s}, \quad (2)$$

式中: k_B 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度; η 为分散介质的黏度系数; D_s 为斯托克斯直径,它是指具有相同平移扩散系数的球体的直径。对于轴对称的纳米棒,其转动扩散运动可分为绕旋转对称轴旋转和垂直于旋转对称轴旋转两种类型。转动扩散系数可以表示为

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

式中: D_r^\parallel 和 D_r^\perp 分别是绕旋转对称轴旋转和垂直于旋转对称轴旋转时的转动扩散系数。纳米棒的散射光强的涨落不受粒子绕轴旋转的影响,因此二维纳米颗粒垂直于旋转对称轴旋转时的平移扩散系数和转动扩散系数与形貌之间的函数关系^[10]可以表示为

$$\begin{cases} D_t = \frac{k_B T}{3\pi\eta L} [\ln p + C_t(p)] \\ D_r^\perp = \frac{3k_B T}{\pi\eta L^3} [\ln p + C_r(p)] \end{cases}, \quad (4)$$

式中: L 为纳米棒的长度; p 为纳米棒的长径比; $C_t(p)$ 和 $C_r(p)$ 分别为平移和转动扩散的修正系数。研究者通过实验拟合出了平动和转动校正系数即 TG 扩散系数^[11],并在其他测量实验^[12]中被证实与实验结果吻合较好。在 $2 \leq p \leq 30$ 的范围内,修正系数表达式为

$$\begin{cases} C_t(p) = 0.312 + \frac{0.565}{p} - \frac{0.100}{p^2} \\ C_r(p) = -0.662 + \frac{0.917}{p} - \frac{0.50}{p^2} \end{cases} \quad (5)$$

Ortega 等^[13]给出了另一种函数拟合方案。将(4)式转化成单一自变量纵横比 p 的函数 $f(p)$:

$$f(p) = \left(\frac{9\pi\eta}{k_B T}\right)^{2/3} \frac{D_t}{(D_r^\perp)^{1/3}} = \frac{\ln(p) + C_t}{[\ln(p) + C_r]^{1/3}}. \quad (6)$$

进一步利用标准纳米棒颗粒测得函数 $f(p)$ 的

拟合结果为

$$f(p) = 1.535 + 0.1278 \times \ln(p) + 0.09209 \times \ln^2(p) + 1.583 \times 10^{-2} \times \ln^3(p) - 3.850 \times 10^{-3} \times \ln^4(p). \quad (7)$$

在 DLS 中,随机散射光信号的涨落速度与扩散系数有关,归一化光强自相关函数 $[g^{(2)}(\tau)]$ 和 EACF $[g^{(1)}(\tau)]$ 表示为

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2, \quad (8)$$

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle I(t) \times I(t+\tau) \rangle}{\langle I^2(t) \rangle} = \exp(-\Gamma\tau), \quad (9)$$

式中: Γ 为衰减线宽; $\langle \cdot \rangle$ 为求平均值; $I(t)$ 和 $I(t+\tau)$ 分别为时间为 t 和 $t+\tau$ 时的光强; τ 为延迟时间; β 为实验常数。

$$\Gamma = D_t q^2, \quad (10)$$

式中: q 为散射矢量大小,可以表示为

$$q = \frac{4\pi m}{\lambda} \times \sin(\theta/2), \quad (11)$$

式中: m 为介质的折射率; λ 为入射激光波长; θ 为散射角。在 IDLS 中,使用 CCD/CMOS 相机记录空间动态散射光信号。对于单分散颗粒体系,得到的自相关函数为

$$G(\tau) = A \{1 + \beta [g^{(1)}(\tau)]^2\} - 1, \quad (12)$$

式中: A 为自相关函数的基线。由于 IDLS 方法采用空间均值代替时间统计得到时间自相关函数,该方法的测量结果受散射图像的整体信噪比的影响较为明显,当信噪比较高时,即噪点对测量的影响可忽略不计时, $A=1$ 。但由于小尺度纳米颗粒的散射光较弱且去偏振对散射光有明显的过滤作用,因此去偏振散射光图像中的信噪比成了不可避免的测量误差来源。

在垂直偏振激光束照射下,粒子散射光既有垂直偏振散射光 (VV),也有水平去偏振散射光 (VH)。纳米棒在 VV 和 VH 中的散射光涨落与布朗运动^[14]的两个扩散系数有关,即

$$g_{VV}^{(1)}(q, \tau) = \exp(-\Gamma\tau) \sum_{k=0}^{\infty} \exp[-D_r^\perp k(k+1)\tau] S_{2k}, \quad (13)$$

$$g_{VH}^{(1)}(q, \tau) = \exp[-(q^2 D_t + 6D_r^\perp)\tau], \quad (14)$$

式中: S_{2k} 为转动扩散运动在自相关函数中的权重系数,其中 $k=0, 1, \dots$, 表达式为

$$S_{2k}(qL) = \frac{(4k+1) \left[\int_{-1}^1 P_{2k}(x) J_0\left(\frac{1}{2}qLx\right) dx \right]^2}{2 \int_{-1}^1 J_0^2\left(\frac{1}{2}qLx\right) dx}, \quad (15)$$

式中: $P_k(x)$ 为 k 阶 Legendre 多项式函数; J_0 为 0 阶球面 Bessel 函数。纳米颗粒在悬浮液中的布朗运动随着纳米颗粒尺寸的减小而加快,粒径较小的纳米棒具有较大的扩散系数。当纳米棒长度较短时, k 为零, $g_{VV}^{(1)}$ 中包含旋转扩散系数的项相对较小,系数 S_0 接近于 1,因此(13)式可以简化为

$$g_{VV}^{(1)}(q, \tau) = \exp(-D_t q^2 \tau). \quad (16)$$

由于纳米棒的体积可表示为 $V = \pi L^3/4\rho^2$, 则具有相同体积的球形粒子的摩擦系数 f_0 可由(6)式推导为

$$f_0 = \frac{k_B T}{D_t} = 6\pi\eta L \left(\frac{3}{16}\rho^2\right)^{1/3}. \quad (17)$$

长径比 $p \approx 1$ 的纳米棒的形状接近球形颗粒,则纳米棒长度 L 可转化为

$$L = \frac{D_s}{2} \left(\frac{f}{f_0}\right)^{-1} \left(\frac{16\rho^2}{3}\right)^{1/3}, \quad (18)$$

式中: f/f_0 为无因次系数比,随 p 变化,可以用插值公式表示为

$$\frac{f}{f_0} = 1.009 + 1.395 \times 10^{-2} \times \ln(p) + 7.880 \times 10^{-2} \times \ln^2(p) + 6.040 \times 10^{-3} \times \ln^3(p). \quad (19)$$

在 TR-UIDLS 方法中,假设纳米棒的长度很短 ($qL < 5$),自相关函数只考虑 S_0 项,省略了含有较高阶系数 ($k > 0$) 的项。当 $qL > 5$ 时,这些高阶系数 $S_{2k}(qL)$ 就不能再忽略。

如图 1(a) 所示,在纳米棒长度一定的情况下,随着波长 λ 的增大, S_2 逐渐减小。在较长波长下, S_4 和 S_6 的值相对于 S_0 和 S_2 的值较小,可以忽略不计。对于长度小于 200 nm 的短纳米棒, S_2 、 S_4 和 S_6 比 S_0 小得多。这意味着在测量短纳米棒时可以忽略 S_0 以外的项,而在任何时候,较长的波长有利于测量。当使用较长的波长测量小于 400 nm 的纳米棒时,只需要考虑 S_0 和 S_2 两项,则(13)式可以简化为 $k=0$ 和 $k=1$ 的多项式,即

$$g_{VV}^{(1)}(q, \tau) = S_0 \exp(-D_t q^2 \tau) + S_2 \exp[-(q^2 D_t + 6D_r^\perp)\tau]. \quad (20)$$

当测量长度为 400~600 nm 的纳米棒时,需要考虑 S_0 、 S_2 和 S_4 三项, S_6 及更高项可以忽略不计。对于长度大于 600 nm 的纳米棒,需要考虑所有项。由于考虑了全部项,函数方程过于复杂,难以求解。本文只讨论了简化到前面两项时即纳米棒长度小于 400 nm 的情况。

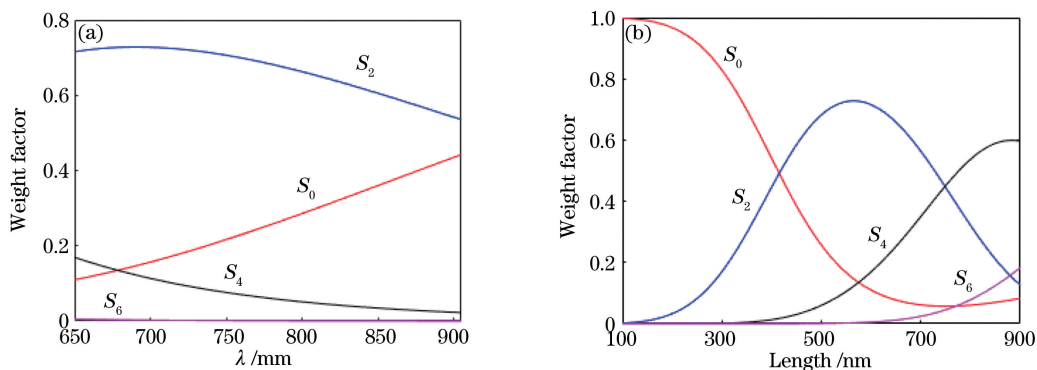


图 1 S_{2k} 与波长和纳米棒长度的关系。(a)纳米棒的长度为 500 nm 时, S_{2k} 随波长的变化;
(b)当光源波长为 650 nm 时, S_{2k} 随纳米棒长度的变化

Fig. 1 Relationships of S_{2k} with wavelength and nanorod length. (a) S_{2k} versus wavelength when nanorod length is 500 nm; (b) S_{2k} versus nanorod length when laser wavelength is 650 nm

根据(4)式和(5)式,预设长度 L 和长径比 $p^{(1)}$ 两个一维矩阵,并利用 TG 扩散系数理论方程,计算出对应的二维扩散系数矩阵 $D_t^{(1)}$ 、 $D_r^{(1)}$ 和一维系数矩阵 S_0 。然后将 $D_t^{(1)}$ 、 $D_r^{(1)}$ 代入(14)式中进行第一次反演计算,得到对应长度的一维长径比矩阵 $p^{(2)}$ 和扩散系数矩阵 $D_t^{(2)}$ 、 $D_r^{(2)}$ 。最后在(20)式中代入系数矩阵 S_0 。进行二次反演计算,得到纳米棒的长度和长径比。

3 测量系统与样品颗粒

实验系统如图 2 所示,垂直偏振激光光源固定在样品池前端,偏振相机安装在样品池的左侧。垂直偏振激光束入射到样品池内的纳米棒上,偏振相机同步接收 90° 散射角方向上的偏振和去偏振动态光散射信号以及 45° 和 135° 偏振角信号。

偏振相机内部的传感器结构如图 3 所示,传感器是 LUCID Vision Labs 公司生产的 PHX050S-P/Q。CMOS 传感器的分辨率为 $2448 \text{ pixel} \times 2048 \text{ pixel}$,像素单元的大小为 $3.45 \mu\text{m}$ (宽) \times $3.45 \mu\text{m}$ (高)。

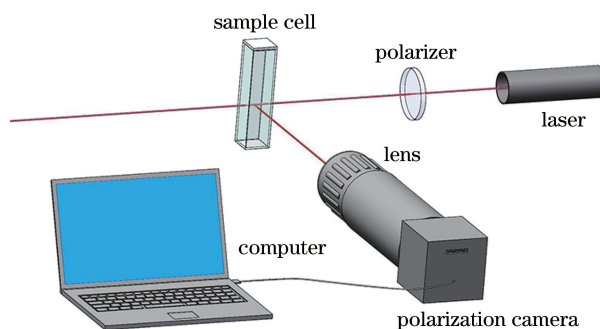


图 2 偏振动态光散射测量系统图

Fig. 2 Schematic of polarized dynamic light scattering measurement system

CMOS 传感器每四个像素上有一组偏振阵列滤波器和微透镜,可以分别收集四个偏振方向(0° 、 45° 、 90° 和 135°)的散射光。相机拍摄完图像后,自身软件会将原始图像按照 0° 、 45° 、 90° 和 135° 四个偏振方向划分为四幅图像。

利用偏振相机测量不同大小的纳米颗粒时需要选择合适的延迟时间(τ),这与相机的帧率有关。减小测量图像区域会降低单幅图像包含的散射光信息

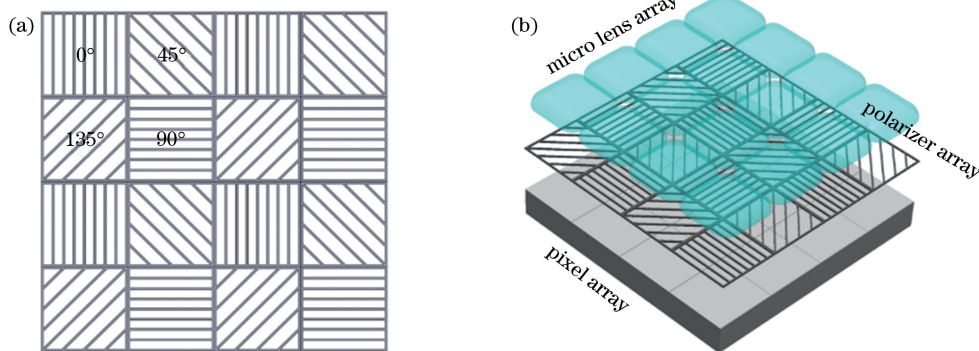


图 3 偏振相机传感器原理图。(a)偏振阵列;(b)偏振光接收单元

Fig. 3 Principle diagram of polarization camera sensor. (a) Polarizer array; (b) polarized light receiving unit

量,但可以增大相机的最高帧率。颗粒粒度测量下限受到相机最高帧率的限制,因此测量区域的选择需要从测量稳定性和最高帧率两方面考虑。在稳定测量所需要最小图像条件下,该偏振相机能够达到的最高帧率是 1000 frame/s。在实验过程中,每次测量都需要拍摄 1001 frame 图像,这意味着只需要一秒钟就可以获得 1000 个测量结果。为了得到更为准确的结果,实验中所有测量都是以 1000 个结果为一组,单次测量重复 5 组并求取平均值。

为了验证该实验装置系统的测量稳定性,测量了杜克(Duke)科技公司生产的粒径为 51,122,269,565,903 nm 的标准球形纳米颗粒。由于球形颗粒

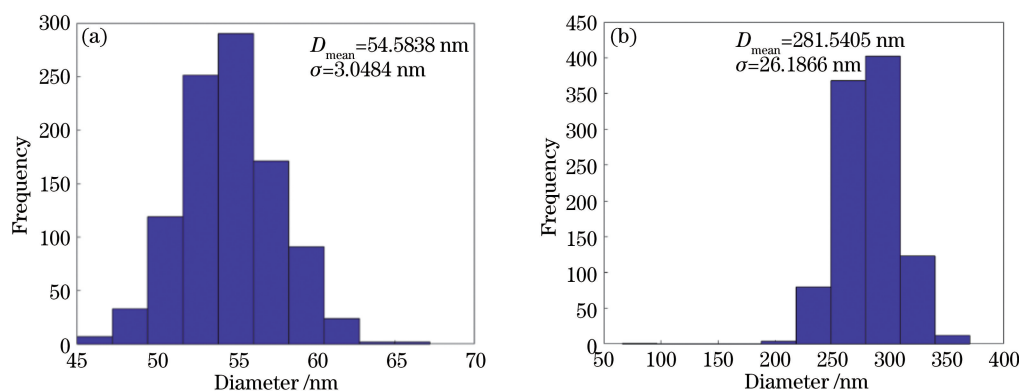


图 4 测得的不同标准球形颗粒的粒径分布。(a)粒径为 51 nm;(b)粒径为 269 nm

Fig. 4 Size distributions of different standard spherical particles. (a) Diameter of 51 nm; (b) diameter of 269 nm

实验测量中使用的纳米棒为先丰公司的 CTAB 包覆棒状金属颗粒,尺度为 20 nm×300 nm,图 5 是其扫描电镜(SEM)照片。

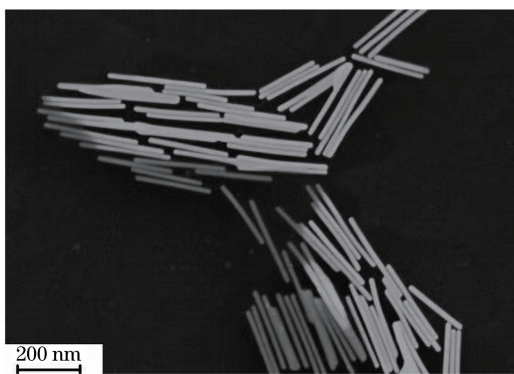


图 5 20 nm×300 nm 纳米金棒的电镜图像

Fig. 5 SEM image of 20 nm×300 nm gold nanorods

4 测量结果与分析

利用图像动态光散射法测量颗粒时,由于测量结果会受到镜头倍率、样品池壁面反射、部分颗粒引起的复散射、散射光的信噪比、入射激光的偏振度等

结构的对称性,可以忽略颗粒转动对动态散射光的影响,利用(2)、(9)~(12)式可推导计算出来颗粒的球径 D_s ,测量结果如表 1 所示。其中,所有测量结果均在 6% 的误差范围内,且基线 A 值在 1.001~1.003 范围之内。图 4 所示为测得的 51 nm 和 269 nm 标准球形颗粒的粒径分布,其中 D_{mean} 为平均直径, σ 为标准差。

表 1 五种标准纳米颗粒的测量结果

Table 1 Measurement results of five kinds of standard nanoparticles

Nominal size /nm	51	122	269	565	903
Measured result	54	126	281	549	934
Error /%	5.8	3.2	4.8	2.8	3.4

参数的影响,需要对仪器实验常数 β 和基线 A 值进行修正,前者主要与仪器相关,后者主要取决于被测颗粒。

图 6 所示为偏振相机在 90° 散射角下拍摄的标准球形纳米颗粒和纳米金棒颗粒的偏振和去偏振动态光散射信号的原始图像。入射激光束为振动方向垂直水平面方向的线偏振光,图像中 0°、45°、90°、135° 代表偏振阵列的偏振方向与入射光振动方向不同的夹角。在偏振光理论^[1]中,标准球形粒子在 90° 偏振方向上收集到的去偏振光散射的光强 I_{VH} 等于零,而该偏振相机采集的球形颗粒的散射光信号在 90° 偏振方向上的整帧像素的平均灰度值也小于 1 (灰度范围为 0~255),这与理论相吻合。与球形粒子的动态光散射信号完全不同的是,纳米棒在 90° 偏振角下存在明显的光散射信号,且在 90° 偏振角下,纳米棒的动态光散射信号强度随纳米棒纵横比的增加而增大。

沿着光带方向选取 320 pixel×20 pixel 大小的图像单元作为数据处理对象,利用(12)式求解基线

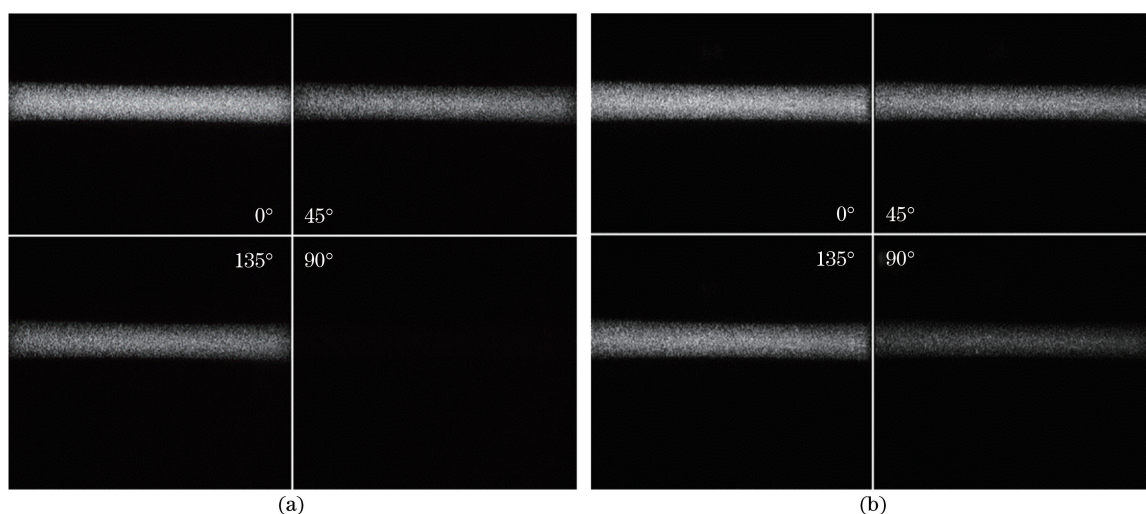


图 6 四个偏振方向散射光信号的原始图像。(a) 粒径为 100 nm 的标准球形颗粒; (b) 尺寸为 20 nm×300 nm 的纳米金棒颗粒
Fig. 6 Original images of polarized scattering signals in four polarization directions. (a) 100 nm standard spherical particles; (b) 20 nm×300 nm gold nanorods

和实验常数。20 nm×300 nm 和 20 nm×64 nm 两种纳米金棒颗粒的自相关函数 G_{VV} (垂直偏振散射光图像处理得到的自相关函数) 的拟合情况如图 7 所示。在理论曲线拟合过程中, 小尺寸纳米棒的 G_{VV} 比大尺寸纳米棒衰减快, 用于拟合的有效点较少, 实验测量结果会因实验误差而产生较大的波动。

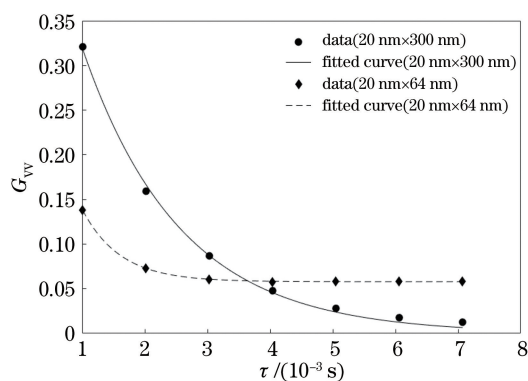


图 7 不同尺寸纳米金棒颗粒的 G_{VV} 随 τ 的变化
Fig. 7 G_{VV} versus τ for gold nanoparticles with different sizes

测得的 20 nm×64 nm 纳米棒的衰减曲线并不随着衰减时间的增加而减小到零。原因是这种尺度的纳米棒的散射信号太弱, 信噪比较低, 在这种条件下测量得到的基线 A 值较大, 即偏离 $A=1$ 的理想测量状况, 测量结果不可接受。如图 8 所示, 在不同浓度条件下对 269 nm 标准颗粒的粒径和对应基线 A 值进行了测量。由于浓度较低时散射光图像的信噪比较低, 基线 A 值随浓度的降低而逐渐增大, 当 A 值小于 1.03 时, 测量结果也出现偏离颗粒名义尺寸的情况。其中, 当 $A=1.004$ 时, 测量结果为

270.0 nm, 最接近颗粒的真实尺寸。另外, 表 1 中的实验结果表明, 为了获得较好且稳定的结果, A 值应小于 1.004, 这可以作为判断信噪比是否足够高的一个标准。

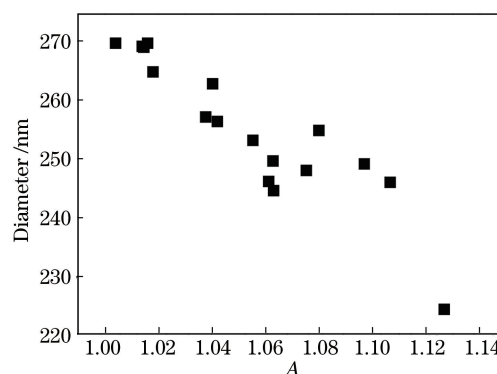


图 8 粒径为 269 nm 的标准粒子的粒径测量结果随 A 的变化情况

Fig. 8 Measured diameter versus A for standard particles with 269 nm diameter

在图像动态光散射方法中, 两幅散射光图像之间的迟豫时间 τ 是一个重要的实验参数, 可以通过调整相机的帧率来改变。目前, 相机在百万像素条件下已经能够达到百万级的拍摄帧率, 但是受到偏振阵列的影响, 市面上现有的各种偏振相机的传感器大多采用 Sony IMX250MZR 型号, 其最高帧率只能达到 1000 frame/s 以内, 这使得偏振相机对纳米颗粒等效粒径的测量范围受到严格限制。自相关函数 G_{VH} (水平去偏振散射光图像处理得到的自相关函数) 包含了转动扩散系数项, G_{VH} 小于 G_{VV} , 因此纳米棒的二维形貌测量下限主要受制于理论数值

更小的 G_{VH} 。

为了研究迟豫时间 τ 对测量的影响,将不同帧率下 G_{VH} 的实验测量结果和 TG 扩散系数理论值进行对比分析。偏光相机的最大帧率为 1000 frame/s,不足以验证粒径测量下限处的帧率对纳米棒 G_{VH} 测量结果的影响,所以实验使用德国 Ximea 公司的一款最高帧率达 4800 frame/s 的普通工业面阵相机作为探测器,并在这台相机前面安装了水平偏光镜仅接收 90° 偏振方向上的散射光,悬浮液的分散介质为去离子水。

在 100~4500 frame/s 帧率下,大小为 $20\text{ nm} \times 300\text{ nm}$ 的纳米棒的相关函数测量值与 TG 理论值的对比如图 9 所示,其中 F 为帧率,三角形和十字分别为实验结果和 TG 理论值。当帧率较低时, G_{VH} 的理论结果小于实际测量结果,且随着帧率的降低而趋近于零,这意味着延迟时间 τ 太长,小颗粒的动态光散射图像的相关性较低,不足以反映颗粒的粒度信息。当帧率大于 1000 frame/s 时,随着相机帧数的增加,理论与实验结果的差异逐渐减小。在帧率达到 3000 frame/s 左右时,理论和实验结果基本一致。这意味着,在悬浮水溶液中测量大小为 $20\text{ nm} \times 300\text{ nm}$ 的纳米棒时,测量帧率应该至少高于 3000 frame/s,或延迟时间 τ 应小于 $300\text{ }\mu\text{s}$ 。此时整体自相关系数的测量下限在 0.085 左右。

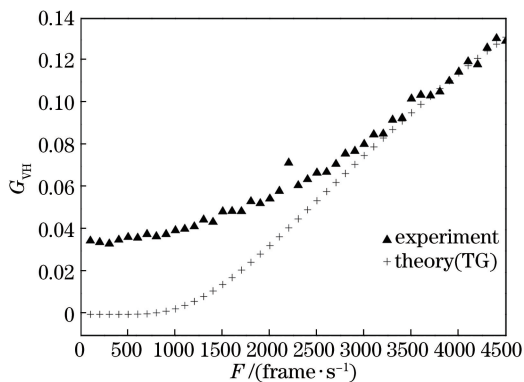


图 9 尺寸为 $20\text{ nm} \times 300\text{ nm}$ 的纳米棒在水溶液中的 G_{VH} 的实验结果和理论结果

Fig. 9 Measured and theoretical G_{VH} of $20\text{ nm} \times 300\text{ nm}$ nanorods in aqueous solution

根据(4)式可知,分散介质的黏度对颗粒扩散运动有很大的影响,黏度越高,颗粒扩散运动越慢,从而相同颗粒测量得到的自相关系数就越高。甘油是一种高黏度液体,研究者利用它提高动态光散射在测量粒度较小的纳米颗粒时的精度^[15-17]。实验中选择的分散介质为质量分数为 50% 的甘油水溶液。

实验测量结果如图 10 所示,当帧率大于 700 frame/s 时,理论结果和实验结果吻合较好,这意味着利用甘油提高悬浮溶液的黏度以降低测量下限是可行的,而对于最高帧率仅为 1000 frame/s 的偏振相机,可以在质量分数为 50% 的甘油水溶液中稳定测量尺寸为 $20\text{ nm} \times 300\text{ nm}$ 的纳米棒。

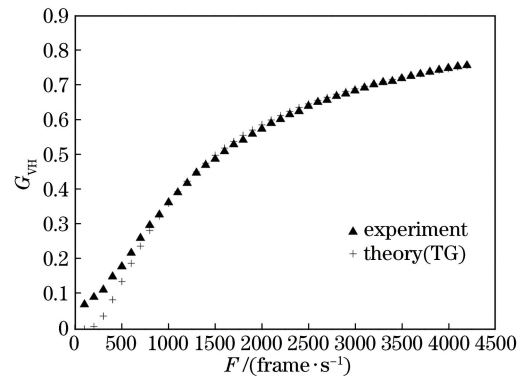


图 10 尺寸为 $20\text{ nm} \times 300\text{ nm}$ 的纳米棒在质量分数为 50% 的甘油水溶液中的 G_{VH} 的实验结果和理论结果

Fig. 10 Measured and theoretical G_{VH} of $20\text{ nm} \times 300\text{ nm}$ nanorods in glycerol aqueous solution with mass fraction of 50%

为了验证入射激光波长的影响,用偏振相机对 $20\text{ nm} \times 300\text{ nm}$ 标准纳米金棒进行了实验测量,分别采用了 650, 780, 905 nm 三个波长的激光。实时温度为 $26.1\text{ }^\circ\text{C}$,配置的质量分数为 50% 的甘油水溶液的黏度为 $4.6225\text{ mPa}\cdot\text{s}$,相机曝光时间为 $33\text{ }\mu\text{s}$,帧率为 1000 frame/s。

分别采用 DIDLS 和 TR-UIDLS 两种方法进行处理,测量结果如表 2 所示,其中 β_{VV} 和 β_{VH} 分别为测量偏振散射光和去偏振散射光的实验常数。在 905 nm 和 780 nm 波长激光下, DIDLS 法测量 $20\text{ nm} \times 300\text{ nm}$ 纳米棒的结果与标称尺寸基本一致,然而 TR-UIDLS 法得到的测量结果完全偏离。当激光波长为 650 nm 时,两种方法的测量结果都不正确。实验证实了测量尺度较大的纳米棒时不能忽略权重系数 S_2 ,且长测量波长条件下的结果较好。DIDLS 方法在 905 nm 波长下的测量效果不佳的原因主要是该波长下相机的响应较低,动态光散射信号的信噪比低。

DIDLS 方法不仅可以测量纳米棒的二维尺度均值,还可以得到分布信息。图 11 所示为测得的 $20\text{ nm} \times 300\text{ nm}$ 纳米金棒的尺寸分布,长度均值在 300 nm 左右,分布主要集中在 297~313 nm 区间,这与纳米金棒的标称尺寸一致,测得的平均长径比

表 2 当 $A=1.001$, $\beta_{VV}=0.6085$ 和 $\beta_{VH}=0.2212$ 时, $20\text{ nm}\times 300\text{ nm}$ 纳米棒在不同激光波长下的测量结果

Table 2 Measurement results of $20\text{ nm}\times 300\text{ nm}$ nanorods for different laser wavelengths when $A=1.001$, $\beta_{VV}=0.6085$, and $\beta_{VH}=0.2212$

Wavelength / nm	S_0+S_2	DIDLS		S_0	TR-UIDLS	
		L/nm	p		L/nm	p
905	0.9987	335	16.64	0.9053	1035	>30
780	0.9986	308	17.09	0.8288	903	>30
650	0.9940	406	26.71	0.6680	12604	>30

为 17.09, 与标称值相差 14.55%, 其中约 65.1% 的测量结果在 10~24 长径比范围内。纳米金棒的尺寸分布较宽, 这与颗粒真实长径比情况(图 5)吻合。另外, 由于 TG 理论的适用条件为 $2\leq p\leq 30$, 因此在对颗粒二维尺度进行反演计算时, 设置了 $p\leq 30$ 的边界条件。在二次反演的二维粒度分布结果中, 存在着部分长径比为 30 的情况, 此时长度 L 偏离颗粒名义尺寸。

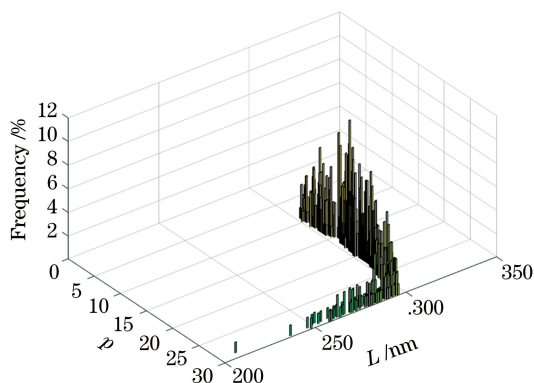


图 11 当入射激光波长为 780 nm 时, DIDLS 法测得的 $20\text{ nm}\times 300\text{ nm}$ 纳米棒的尺寸分布

Fig. 11 Size distribution of $20\text{ nm}\times 300\text{ nm}$ nanorods measured by DIDLS for 780 nm laser wavelength

5 结 论

与纳米球形粒子不同, 纳米棒的布朗运动分为平移和旋转两种。当偏振激光束入射到纳米棒悬浮液中时, 0° 偏振方向和 90° 偏振方向上的偏振动态光散射信号包含纳米棒的尺寸、长度和直径信息。在 TR-UIDLS 方法中, 为了精确测量纳米棒, 需要假设纳米棒满足 $qL<5$ 的条件, 因此忽略了自相关函数的高阶权重系数 S_{2k} 。但当纳米棒尺度相对于波长较大时, 会出现较大理论偏差。分析表明, 在 650 nm 入射激光波长下, 当纳米棒长度达到 400 nm 左右时, 自相关函数应包含权重系数 S_0 和

S_2 。当纳米棒长度大于 400 nm 且小于 600 nm 时, 需要考虑权重系数 S_0 、 S_2 和 S_4 。如果测量的纳米棒长度大于 600 nm, 则必须考虑更多的权重系数项。

DIDLS 方法的理论和实验分析表明, 较长的激光波长有利于获得较好的测量结果, 但波长的选择还需要考虑相机的灵敏度。DIDLS 方法的测量下限取决于相机的帧率和溶液的黏度。在相机帧率不够高的情况下, 可以使用甘油水溶液等黏度较高的液体以降低测量下限。

偏振图像过低的信噪比和过低的动态光散射信号会使纳米棒的测量误差增大, 而基线 A 值可以作为测量信噪比的一个标准。为了得到良好的测量结果, A 值应小于 1.004。

利用所提方法同步连续测量垂直偏振散射光和水平去偏振散射光信号, 可以得到纳米棒的尺寸分布。实验测得的 $20\text{ nm}\times 300\text{ nm}$ 纳米金棒尺寸与该纳米金棒的标称尺寸吻合很好。

参 考 文 献

- [1] Berne R J, Pecora R. Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology and physics [M]. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- [2] Thomas J C. Photon correlation spectroscopy: technique and instrumentation [J]. Proceedings of SPIE, 1991, 1430: 2-18.
- [3] Tscharnuter W. Photon correlation spectroscopy in particle sizing encyclopaedia of analytical chemistry [M]. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- [4] Cai X S, Su M X, Shen J Q. Particle size measurement technology and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010. 蔡小舒, 苏明旭, 沈建琪. 颗粒粒度测量技术及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [5] Zhou W, Zhang J, Liu L L, et al. Ultrafast image-based dynamic light scattering for nanoparticle sizing [J]. The Review of Scientific Instruments, 2015, 86 (11): 115107.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Briard P, Liu Z Q, Cai X S. Measurement of the mean aspect ratio and two characteristic dimensions of polydisperse arbitrary shaped nanoparticles, using translational-rotational ultrafast image-based dynamic light scattering[J]. Nanotechnology, 2020, 31(39): 395709.
- [9] 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.
- [10] Tirado M M, de la Torre J G. Translational friction coefficients of rigid, symmetric top macromolecules. Application to circular cylinders[J]. The Journal of Chemical Physics, 1979, 71(6): 2581-2587.
- [11] Tirado M M, de la Torre J G. Rotational dynamics of rigid, symmetric top macromolecules. Application to circular cylinders [J]. The Journal of Chemical Physics, 1980, 73(4): 1986-1993.
- [12] Eimer W, Pecora R. Rotational and translational diffusion of short rodlike molecules in solution: oligonucleotides [J]. The Journal of Chemical Physics, 1991, 94(3): 2324-2329.
- [13] Ortega A, García de la Torre J. Hydrodynamic properties of rodlike and disklike particles in dilute solution[J]. The Journal of Chemical Physics, 2003, 119(18): 9914-9919.
- [14] Nixon-Luke R, Bryant G. A depolarized dynamic light scattering method to calculate translational and rotational diffusion coefficients of nanorods [J]. Particle & Particle Systems Characterization, 2019, 36(2): 1800388.
- [15] Wong A P Y, Wiltzius P. Dynamic light scattering with a CCD camera [J]. Review of Scientific Instruments, 1993, 64(9): 2547-2549.
- [16] Kirsch S, Frenz V, Schärtl W, et al. Multispeckle autocorrelation spectroscopy and its application to the investigation of ultraslow dynamical processes [J]. The Journal of Chemical Physics, 1996, 104(4): 1758-1761.
- [17] Xu C Z, Cai X S, Zhang J, et al. Fast nanoparticle sizing by image dynamic light scattering [J]. Particuology, 2015, 19: 82-85.