

# 基于 Tikhonov 反演的退偏振动态光散射法棒状颗粒测量

尹秀文<sup>1</sup>, 刘伟<sup>1\*</sup>, 慕华宇<sup>1</sup>, 王雅静<sup>1</sup>, 秦福元<sup>2</sup>

<sup>1</sup>山东理工大学电气与电子工程学院, 山东 淄博, 255049;

<sup>2</sup>澳谱特科技(上海)有限公司, 上海, 201109

**摘要** 利用退偏振动态光散射法测量棒状纳米颗粒尺寸时, 计算过程中通常使用指数拟合法, 但该算法受初始值的影响较大, 选取的初值不同拟合结果也不同。为解决该问题, 提出利用 Tikhonov 正则化算法对退偏振动态光散射实验获得的垂直偏振和水平偏振自相关函数进行反演, 从而得到平移和旋转衰减线宽, 再计算得出平移扩散系数和旋转扩散系数, 进而拟合得到纳米棒的长度和直径。搭建了退偏振动态光散射实验装置, 对三种金纳米棒样品进行了退偏振动态光散射测量。实验结果表明, 经过修正去掉吸附层后, 金纳米棒的长度和直径测量值与透射电子显微镜(TEM)测量值相比, 其偏差在 8% 以内, 这表明修正后的测量结果与 TEM 的测量结果一致性较好。

**关键词** 退偏振动态光散射; 金纳米棒; 平移扩散系数; 旋转扩散系数; 多分散性

**中图分类号** O439 **文献标志码** A

**DOI:** 10.3788/AOS231585

## 1 引言

纳米颗粒的性质与其结构、尺寸相关, 比如纳米颗粒的跨膜能力和对膜结构的影响与颗粒的形状有关, 研究表明, 棒状纳米颗粒展现出最强的跨膜能力, 并且对膜结构的影响最小<sup>[1]</sup>。棒状纳米氧化锌可以作为光催化剂, 在苯酚的降解方面具有促进作用<sup>[2]</sup>。碳纳米管因其良好的电气、光学和热学性能广泛应用在电池电极、催化剂和复合材料中<sup>[3-4]</sup>。因此, 对棒状纳米颗粒长度和直径的测量方法进行研究具有实际意义。

透射电子显微镜(TEM)分辨率高, 能提供棒状纳米颗粒的详细形貌特征。然而, 电子显微镜仅能观察少量颗粒, 测量结果缺乏统计学意义; 样品需要干燥和喷金处理, 可能导致样品结构发生变化从而影响测量结果; 样品制备耗时, 不适合实时监测或动态过程观察。动态光散射法可快速表征纳米颗粒的粒径和尺寸分布, 但该方法假设被测颗粒为球形, 因此不能准确测量棒状颗粒的尺寸。

退偏振动态光散射(DDLS)法可以通过测量颗粒布朗运动时的平移扩散系数和旋转扩散系数, 从而获得棒状纳米颗粒的长度和直径。1964年 Pecora<sup>[5]</sup>对刚性棒状颗粒引起的多普勒频移进行了研究; 1968年 Pecora<sup>[6]</sup>提出了光学各向异性大分子稀溶液散射光谱

的一般形式, 并研究了与转动扩散系数有关的项对总散射强度的贡献; 1979年 Tirado 和 Garcia de la Torre<sup>[7]</sup>对液体中棒状纳米颗粒的平移扩散系数和旋转扩散系数进行了研究, 基于圆柱体的对称性求解流体动力学相互作用方程, 提出了求解棒状纳米颗粒尺寸的 Tirado-Garcia de la Torre (TG) 方程; 2000年, Lehner 等<sup>[8]</sup>在不同散射角下对烟草花叶病毒、三嵌段共聚物胶束和微乳液进行了 DDLS 测量, 得到了衰减线宽与散射矢量的关系, 并监测到了随温度变化胶束和微乳液颗粒形状由球状到棒状的转变过程; 2004年 Badaire 等<sup>[9]</sup>用 DDLS 法对悬浮液中的碳纳米管进行测量, 研究了超声处理对碳纳米管尺寸的影响; 2012年 Glidden 等<sup>[10]</sup>用 DDLS 法对三种不同尺寸的金纳米棒进行测量, 通过反演衰减线宽分布的方法研究了三种样品的尺寸多分散性; 2015年 Levin 等<sup>[11]</sup>开发了部分去偏振动态光散射法, 推导了任意偏振角度的自相关函数公式; 2017年曹坤武等<sup>[3]</sup>用 DDLS 法测量了短碳纳米管, 用多角度测量的方式改善了测量结果的重复性; 2019年 Nixon-Luke 等<sup>[12]</sup>通过可视化数据缩放的方法选取了合适的散射角度范围, 可以更好地拟合扩散系数; 2021年刘泽奇等<sup>[13]</sup>在去偏振-偏振图像动态光散射法的基础上经过两次反演, 测量了纳米棒的尺寸和尺寸分布; 同年 Cui 等<sup>[14]</sup>考虑了十六烷基三甲基溴化胺

收稿日期: 2023-09-20; 修回日期: 2023-11-08; 录用日期: 2023-11-30; 网络首发日期: 2023-12-12

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2020MF124)

通信作者: \*weike@sdu.edu.cn

(CTAB)吸附层的影响,对 DDLS 测量结果进行了校正;2023 年徐佳星等<sup>[15]</sup>提出了非球形颗粒粒径分布的机器学习反演算法;2021 年夏伊丁·亚库普等<sup>[16]</sup>研究了金纳米旋转椭球、纳米圆柱和纳米棒的共振后向光散射特性。

为了获得棒状纳米颗粒布朗运动的平移和旋转扩散系数,需要分别拟合平移和旋转衰减线宽,在拟合衰减线宽的过程中常用的拟合算法有单指数拟合和双指数拟合,但由于颗粒尺寸的分散性及噪声的影响,指数拟合算法的初值设定不当容易陷入局部极小值,导致拟合误差偏大。本文利用 Tikhonov 正则化算法拟合平移和旋转衰减线宽,反演得到三种不同金纳米棒样品的尺寸,并将测量结果与 TEM 的测量结果进行了对比。

## 2 DDLS 法原理

动态光散射法假设被测颗粒为球形,由于球形颗粒的对称性,其动态光散射信号的涨落仅受纳米颗粒布朗运动平移扩散的影响。对窄分布的颗粒悬浮液有

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-\Gamma\tau) = \exp(-D_t q^2 \tau), \quad (1)$$

式中: $\tau$ 为延迟时间; $\Gamma$ 为衰减线宽; $D_t$ 为颗粒的平移扩散系数; $q = \left(\frac{4\pi n}{\lambda_0}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ 为散射波矢量的幅值,其中  $n$  为溶液的折射率, $\lambda_0$  为入射光的波长, $\theta$  为散射角; $g^{(1)}(\tau)$  为归一化电场自相关函数。常用的光电探测器只能测量散射光的强度,而无法直接测量电场强度,通过对散射光强信号处理后得到的归一化光强自相关函数  $g^{(2)}(\tau)$  与  $g^{(1)}(\tau)$  符合 Siegert 关系式:

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

式中, $\beta$  为散射光场的相干度。

在垂直偏振激光束的照射下,由于棒状颗粒在液体中不仅存在平移扩散运动,还存在旋转扩散运动,因此散射光包含平移和旋转扩散系数有关的信息,用格兰-汤普森透镜可以将散射光分为垂直偏振(VV)和水平偏振(VH)光路,在两条光路上分别安装光电探测器,可以同时接收两条光路的信号,对光强信号进行计数并做自相关运算,从而得到两个偏振方向上的光强自相关函数,根据 Siegert 关系式,可分别获得两个偏振方向上的电场自相关函数,电场自相关函数满足以下关系式:

$$g_{VV}^{(1)}(\tau) = A \exp(-\Gamma_t \tau) + B \exp(-\Gamma_{\text{mix}} \tau), \quad (3)$$

$$g_{VH}^{(1)}(\tau) = \exp(-\Gamma_{\text{mix}} \tau), \quad (4)$$

$$\begin{cases} \Gamma_t = D_t q^2 \\ \Gamma_{\text{mix}} = \Gamma_t + \Gamma_r = D_t q^2 + 6D_r \end{cases}, \quad (5)$$

式中: $A$ 、 $B$  分别为两指数项的权重系数; $D_t$  为棒状颗粒的平移扩散系数; $D_r$  为旋转扩散系数; $\Gamma_t$  和  $\Gamma_r$  分别为对应  $D_t$  和  $D_r$  的衰减线宽; $\Gamma_{\text{mix}}$  为两个衰减线宽

的和。

通常使用单指数或双指数拟合算法对式(3)、式(4)的电场自相关函数进行拟合,求解出  $\Gamma_t$  和  $\Gamma_r$ , 再分别计算出  $D_t$  和  $D_r$ , 然后利用扩散系数与棒状颗粒尺寸的反演模型求解纳米棒的长度  $L$  和直径  $D$ 。在纳米棒的长宽比  $p = L/D$  为  $2 < p < 30$  时,适用于 TG 模型<sup>[17]</sup>, TG 模型如下式所示:

$$\begin{cases} D_t = \frac{kT}{3\pi\eta L} [\ln(p) + \nu] \\ D_r = \frac{3kT}{\pi\eta L^3} [\ln(p) + \sigma] \end{cases}, \quad (6)$$

$$\begin{cases} \nu = 0.312 + 0.565(p)^{-1} - 0.1(p)^{-2} \\ \sigma = -0.662 + 0.917(p)^{-1} - 0.05(p)^{-2} \end{cases}, \quad (7)$$

式中: $k$  为玻尔兹曼常数; $\eta$  为分散介质的黏度; $T$  为绝对温度; $\nu$  和  $\sigma$  分别为平移和旋转扩散的修正系数。通过对 TG 模型进行拟合,可以计算得到棒状纳米颗粒的长度  $L$ 、直径  $D$  和长宽比  $p$ 。

## 3 优化算法

目前拟合衰减线宽的方法主要有单指数曲线拟合和双指数曲线拟合。然而,这种方法选取的初始值不同,拟合结果也不同。另外,纳米棒样品的尺寸和形状存在分散性,以及实验数据噪声的影响,都会导致实验结果出现偏差。

对于宽分布的纳米颗粒,电场自相关函数可以表示为衰减线宽概率密度函数的拉普拉斯变换。因此,电场自相关函数可以被写为

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^{\infty} G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma, \quad (8)$$

式中, $G(\Gamma)$  为归一化衰减线宽的强度加权概率密度函数,且有  $\int_0^{\infty} G(\Gamma) d\Gamma = 1$ 。式(8)为第一类 Fredholm

积分方程,即使只有微小的实验误差也可能导致解的明显偏离,为了从带有噪声的实验数据中求解衰减线宽分布,需要求解这个病态方程。Tikhonov 法是一种常用的反问题求解方法,通过引入正则化项,可以有效地抑制噪声的影响,提高解的稳定性和准确性。将式(8)离散化可得

$$g^{(1)}(\tau_m) = \sum_{i=1}^N \exp(-\Gamma_n \tau_m) G(\Gamma_n), \quad (9)$$

进一步将式(9)写为矩阵形式:

$$A_{m,n} \cdot x_n = b_m, \quad (10)$$

式中:矩阵  $A_{m,n} = \exp(-\Gamma_n \tau_m)$ ;  $b_m = g^{(1)}(\tau_m)$  为测量的电场自相关函数,求解式(10)可以得到相应的衰减线宽分布  $x_n$ 。由于式(10)属于不适定方程,难以直接求得稳定解,可以通过 Tikhonov 正则化的方法在目标函数中添加一个正则化项来约束解的特性:

$$\min f(x) = \left\{ \|Ax - b\|_2^2 + \alpha^2 \|Lx\|_2^2 \right\}, \quad (11)$$

式中: 第一项为残差的范数  $\|e\|_2^2 = \|Ax - b\|_2^2$ ; 第二项为正则矩阵, 用来约束解的大小或者解的振荡性;  $\alpha$  为正则参数, 较大的正则化参数可以提供更稳定的解, 但可能导致对数据的过度平滑化, 较小的正则化参数可以更好地逼近原始数据, 但可能对噪声敏感。正则参数的值通常用 L-曲线法则进行选取。

水平偏振方向自相关函数反演获得的衰减线宽分布为  $\Gamma_{\text{mix}}$  的分布, 由式(4)可知其峰值为  $\Gamma_{\text{mix}}$ ,  $\Gamma_{\text{mix}}$  中包括平移扩散系数和旋转扩散系数; VV 方向自相关函数反演后得到的衰减线宽分布呈现出两个明显的峰值, 由于  $\Gamma_{\text{mix}}$  数值大于  $\Gamma_1$ , 因此左侧第一个峰值为  $\Gamma_1$ , 它与平移扩散系数相关联。

经上述过程可得到  $\Gamma_1$  和  $\Gamma_{\text{mix}}$ , 运用式(5)可直接计算出平移扩散系数  $D_t$  和旋转扩散系数  $D_r$ , 通过求解 TG 方程即可获得棒状纳米颗粒的尺寸。TG 模型可转化成只含单一自变量的  $\rho$  方程, 如式(12)所示, 从求解二元非线性方程组的根转变为求解单变量非线性方程的根:

$$\frac{kT}{3\pi\eta D_t} [\ln(\rho) + \nu] - \sqrt{\frac{3kT}{\pi\eta D_r} [\ln(\rho) + \sigma]} = 0. \quad (12)$$

将式(12)左侧设为插值函数  $f(\rho)$ , 当  $2 < \rho < 30$  时, 将  $[2, 30]$  设为初值, 利用割线法进行插值迭代, 迭代过程中  $\rho_{k+1} = \rho_k - f(\rho_k) \times (\rho_k - \rho_{k-1}) / [f(\rho_k) - f(\rho_{k-1})]$ , 当满足迭代精度, 即  $f(\rho) < 2.2 \times 10^{-16}$  时, 插值函数的零点即为长径比  $\rho$ 。求得长径比  $\rho$ , 即可求解出纳米棒的长度  $L$  与直径  $D$ :

$$\begin{cases} L = 3 \sqrt{\frac{D_t [\ln(\rho) + \nu]}{D_r [\ln(\rho) + \sigma]}} \\ D = \frac{L}{\rho} \end{cases} \quad (13)$$

本文提出的基于 Tikhonov 正则化反演的 DDLS 法, 通过三个步骤从 VV 自相关函数与 VH 自相关函数中提取衰减线宽, 进而获得棒状颗粒尺寸, 算法步骤如下:

第一步: 对实验所得的 VV 光强自相关函数与 VH 光强自相关函数进行截断, 并根据 Siegert 关系分别获得 VV 电场自相关函数与 VH 电场自相关函数;

第二步: 对 VH 电场自相关函数用 L-曲线法获得最优正则化参数  $\alpha_{\text{VH}}$ , 并进行 Tikhonov 正则化反演, 获得单峰衰减线宽分布, 选取峰值作为  $\Gamma_{\text{mix}}$ ; 对 VV 电场自相关函数用 L-曲线法获得最优正则化参数  $\alpha_{\text{VV}}$ , 并进行 Tikhonov 正则化反演, 获得双峰衰减线宽分布, 选取左侧第一个峰值作为  $\Gamma_1$ ;

第三步: 将衰减线宽  $\Gamma_{\text{mix}}$  和  $\Gamma_1$  代入式(5), 获得平

移扩散系数  $D_t$  和旋转扩散系数  $D_r$ , 依据式(12)求解单变量非线性方程的根, 由此获得长径比  $\rho$ , 进而由式(13)得出纳米棒长度  $L$  及直径  $D$ 。

## 4 实验装置及样品制备

实验装置使用 532 nm 垂直偏振的固体激光器作为光源, 光源发出的光束经过垂直偏振片提高偏振比, 然后射入样品池, 在  $90^\circ$  散射角位置上放置一个格兰-汤普森透镜, 该透镜将散射光分为 VV 和 VH 两条光路, 在两条光路上分别用单模光纤接收散射光信号, 再导入光电倍增管。在接收到散射光信号后, 经过大动态范围高速数字相关器的实时计算, 获得归一化的光强自相关函数。另外, 由温控系统将样品池温度保持在  $25^\circ\text{C}$ , 实验过程中用外壳将实验装置罩住, 防止杂散光的干扰, 减少测量误差。DDLS 实验装置如图 1 所示。

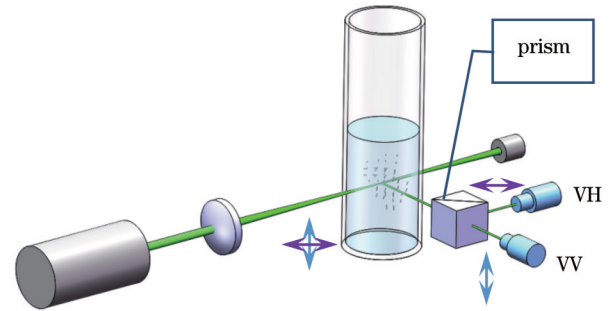


图 1 DDLS 实验装置

Fig. 1 DDLS experimental setup

实验样品为从北京中科雷鸣科技有限公司购买的三种不同尺寸的 CTAB 修饰的金纳米棒, 样品浓度均为  $0.1 \text{ mg/mL}$ , 样品型号分别为 DKAU-3.2、DKAU-6.0 和 DKAU-15, 标称长度和直径分别为  $80 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ 、 $78 \text{ nm} \times 13 \text{ nm}$  和  $300 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ , 紫外吸收峰分别为  $720 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ 、 $1050 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$  和  $1850 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$ , 实验所用 532 nm 激光器发射的激光与样品吸收峰波段错开, 防止吸收入射光。为了获得样品的准确尺寸信息, 采用 TEM 再次观察所有样品, 每个样品取约 200 个颗粒进行统计, 并将 TEM 测量结果与供应商提供的标称值进行比较, 发现样品尺寸与标称值存在差异, 结果如表 1 所示。图 2 是三种金纳米棒样品的 TEM 照片。

表 1 TEM 测量结果

Table 1 TEM measurement results

Number	Sample model	Nominal value / (nm × nm)	TEM measurement value / (nm × nm)
1	DKAU-3.2	80 × 25	88 × 31
2	DKAU-6.0	78 × 13	82 × 12
3	DKAU-15	300 × 20	247 × 21

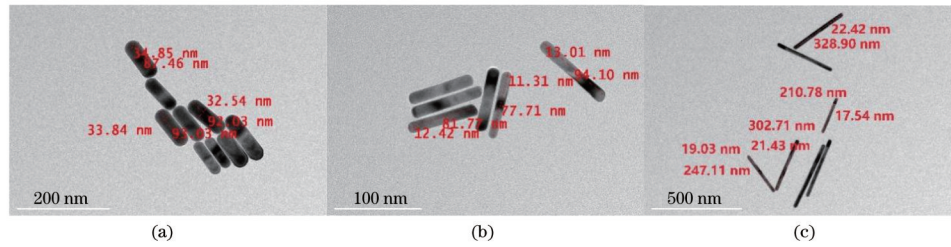


图 2 三种金纳米棒样品的 TEM 照片。(a) DKAU-3.2; (b) DKAU-6.0; (c) DKAU-15

Fig. 2 TEM images of three gold nanorod samples. (a) DKAU-3.2; (b) DKAU-6.0; (c) DKAU-15

## 5 实验结果及数据分析

三种样品的原始浓度均为 0.1 mg/ml, 分别稀释获得浓度为 0.07、0.05、0.03 mg/ml 的样品, 由实验数据可知, 不同浓度样品的光强自相关函数基本重合, 如图 3 所示, 测量结果保持一致。

通过上述实验获得的三种样品的散射光强如图 4 所示, 光强自相关函数如图 5 所示。由图可知, VH 方向的散射光强信号较低, 所含噪声多, 导致信噪比较低, 光强自相关函数  $g_{VH}^{(2)}(\tau)$  波动大, 相比之下, VV 方向的散射光强信号较强, 噪声少, 信噪比高, 光强自相关函数  $g_{VV}^{(2)}(\tau)$  较为平滑。另外, VH 散射光的光强自

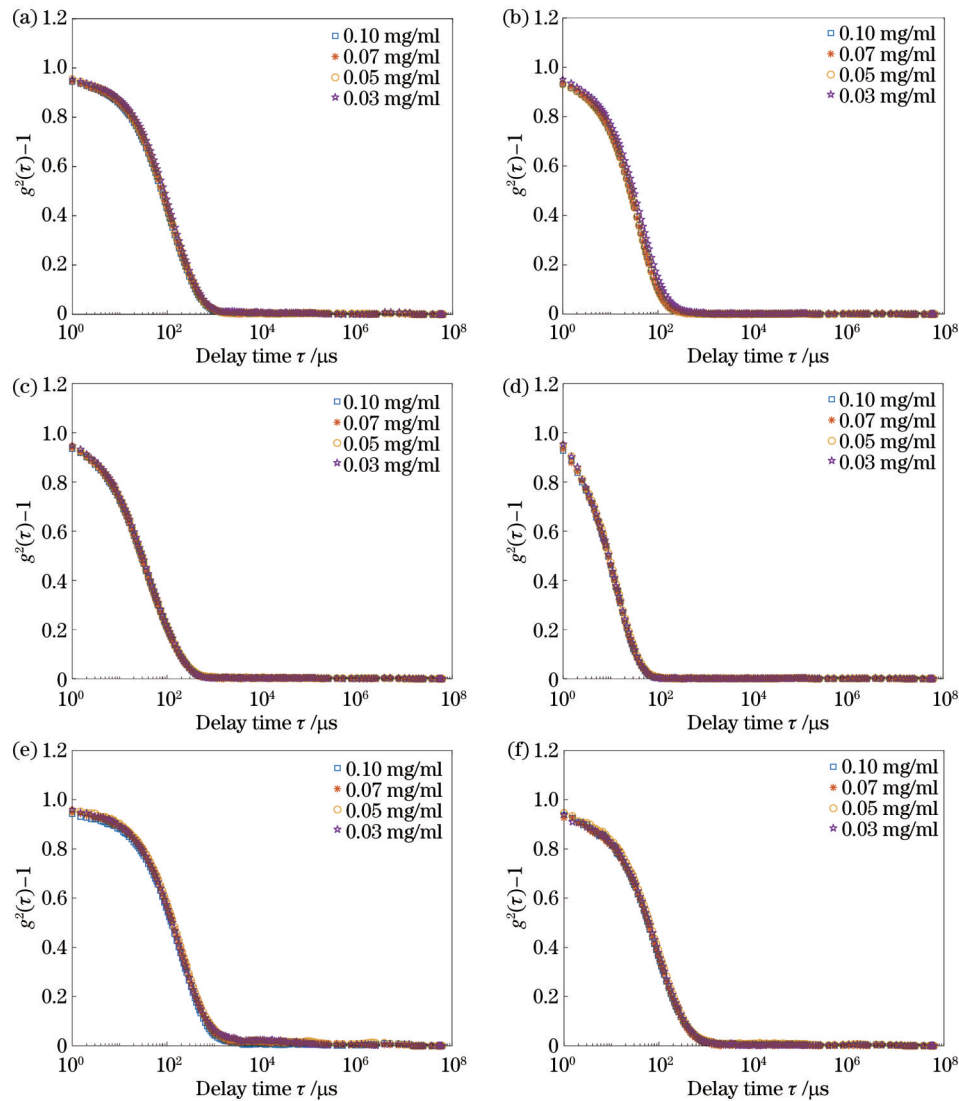


图 3 不同浓度光强自相关函数。(a) DKAU-3.2, VV; (b) DKAU-3.2, VH; (c) DKAU-6.0, VV; (d) DKAU-6.0, VH; (e) DKAU-15, VV; (f) DKAU-15, VH

Fig. 3 Intensity autocorrelation function at different concentrations. (a) DKAU-3.2, VV; (b) DKAU-3.2, VH; (c) DKAU-6.0, VV; (d) DKAU-6.0, VH; (e) DKAU-15, VV; (f) DKAU-15, VH

相关函数明显比 VV 散射光的光强自相关函数衰减快,且样品 DKAU-3.2 和 DKAU-6.0 由于尺寸较小,散射光强涨落快,光强自相关函数比尺寸较大的样品 DKAU-15 衰减更快。

依据式(2)所示的 Siegert 关系式,将光强自相关函数转换为电场自相关函数,由于转换过程涉及开方

运算,致使电场自相关函数基线附近的数据被放大,如图 6 中虚线所示。由于自相关函数基线附近的数据存在较多噪声,这部分数据所包含的有效信息又较少,为了减少噪声对计算结果的影响,依据参考文献[18]提出的相关函数均方根误差阈值法,对相关函数进行截断,相关函数截断位置如图 6 中圆圈所示。

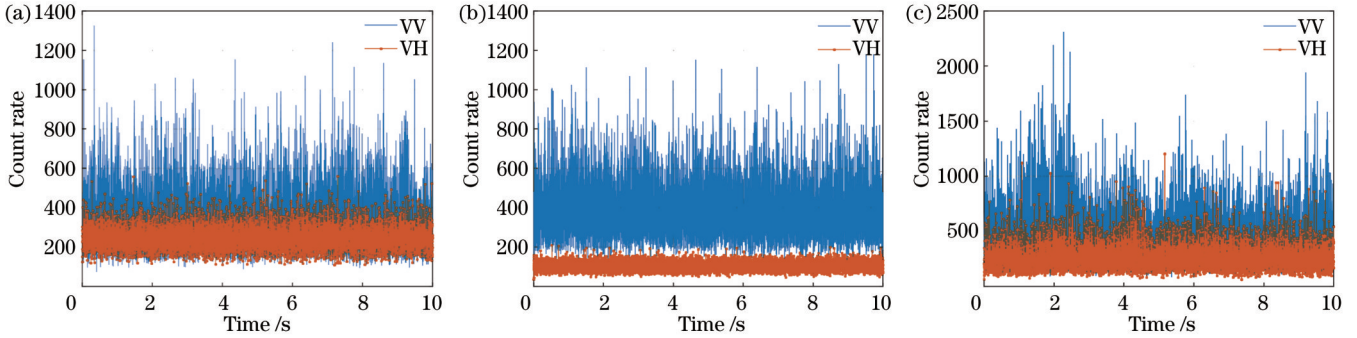


图 4 三种样品的散射光强。(a) DKAU-3.2; (b) DKAU-6.0; (c) DKAU-15

Fig. 4 Scattered light intensities of three samples. (a) DKAU-3.2; (b) DKAU-6.0; (c) DKAU-15

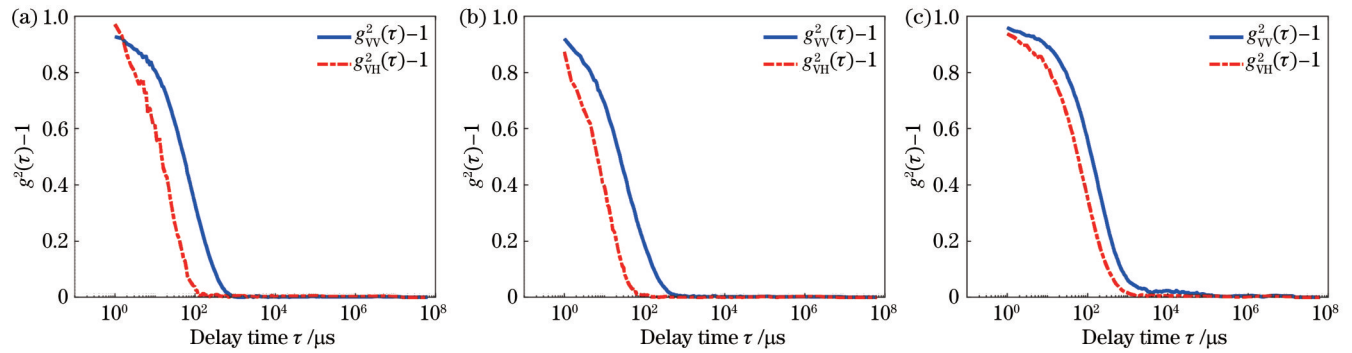


图 5 三种样品的光强自相关函数。(a) DKAU-3.2; (b) DKAU-6.0; (c) DKAU-15

Fig. 5 Intensity autocorrelation function of three samples. (a) DKAU-3.2; (b) DKAU-6.0; (c) DKAU-15

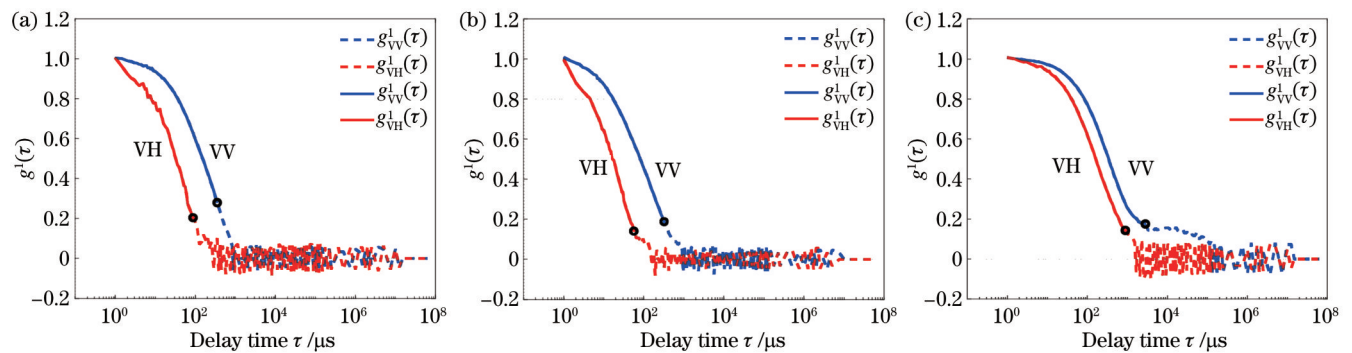


图 6 三种样品的电场自相关函数。(a) DKAU-3.2; (b) DKAU-6.0; (c) DKAU-15

Fig. 6 Electric field autocorrelation functions of three samples. (a) DKAU-3.2; (b) DKAU-6.0; (c) DKAU-15

为求得水平衰减线宽,对 VH 电场自相关函数进行 Tikhonov 正则化反演,先用 L-曲线法选取最优正则化参数  $\alpha_{VH}$ ,三组数据最优正则化参数的值分别为 0.55、0.44、0.29。反演结果如图 7(a)所示,三种样品的水平衰减线宽分别呈单峰分布,取其峰值作为  $\Gamma_{mix}$ 。由式(5)可知,  $\Gamma_{mix}$  为两个衰减线宽的和,分别对应平

移扩散系数和旋转扩散系数。同理,为求得垂直衰减线宽,对垂直偏振的电场自相关函数进行 Tikhonov 反演,用 L-曲线法选取的三组数据最优正则化参数值分别为 0.11、0.24、0.17,获得的衰减线宽分布如图 7(b)所示,三种样品的衰减线宽分别呈现出明显的双峰分布,其中占比较高的左侧第一个峰对应的  $\Gamma$  值

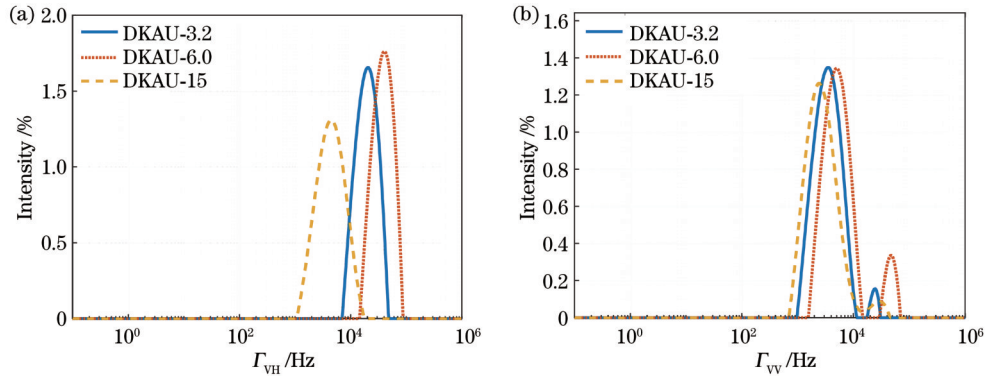


图 7 Tikhonov反演的衰减线宽分布。(a)对 $g_{vH}^{(1)}$ 进行反演；(b)对 $g_{vV}^{(1)}$ 进行反演

Fig. 7 Attenuation linewidth distribution inverted by Tikhonov. (a) To invert  $g_{vH}^{(1)}$ ; (b) to invert  $g_{vV}^{(1)}$

较小,取其峰值作为 $\Gamma_i$ , $\Gamma_i$ 与平移扩散系数直接相关,因此垂直偏振的自相关函数包含较多的平移扩散系数的信息。

利用 Tikhonov 正则化反演算法对三种样品的电场自相关函数进行反演,并对相关函数进行拟合,三组 VV 方向自相关函数的均方根误差分别为 0.0037、0.0031、0.0018, $\Gamma_i$  分别为 3.52、5.17、2.31 kHz。三组 VH 电场自相关函数的均方根误差分别为 0.0144、

0.0133、0.0046, $\Gamma_{mix}$  分别为 20.38、40.46、4.49 kHz,由式(5)求得 $\Gamma_r$ 分别为 16.85、35.29、2.18 kHz。拟合后的电场自相关函数如图 8 所示。

根据上述过程分别得到 $\Gamma_i$ 与 $\Gamma_r$ ,由式(4)可拟合出平移扩散系数 $D_i$ 和旋转扩散系数 $D_r$ 。利用式(12)求解长径比 $p$ ,将所得长径比 $p$ 代入式(13)即可获得纳米棒的长度和直径,三种样品的单次测量结果如表 2 所示。

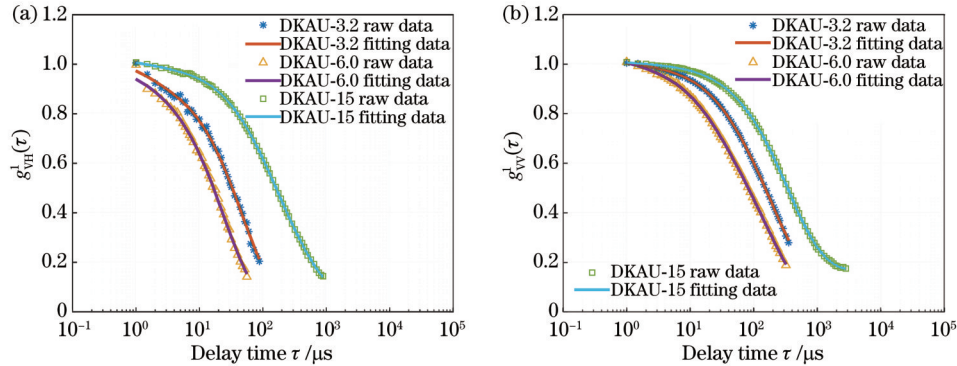


图 8 Tikhonov 法拟合的电场自相关函数。(a)对 $g_{vH}^{(1)}$ 进行拟合；(b)对 $g_{vV}^{(1)}$ 进行拟合

Fig. 8 Electric field autocorrelation function fitted by Tikhonov method. (a) To fit  $g_{vH}^{(1)}$ ; (b) to fit  $g_{vV}^{(1)}$

表 2 三种样品的单次测量结果

Table 2 Single measurement results of three samples

Sample model	$\alpha_{vH}$	$\alpha_{vV}$	$\Gamma_i$ /kHz	$\Gamma_r$ /kHz	$D_i / 10^{-12}$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_r / s^{-1}$	$p$	$L$ /nm	$D$ /nm
DKAU-3.2	0.55	0.11	3.52	16.85	7.14	2808.9	2.49	98.6	39.6
DKAU-6.0	0.44	0.24	5.17	35.29	10.47	5881.6	4.88	94.1	19.3
DKAU-15	0.29	0.17	2.31	2.18	4.67	363.6	9.20	271.9	29.6

本文对三种样品进行了多次 DDLS 实验,每个样品得到了 9 组自相关函数数据,正则化拟合结果和标准差如表 3 所示。当使用 DDLS 法测量金纳米棒的长度和直径时,通常会比 TEM 法的测量值稍大。这是因为金纳米棒通常在水溶液中被表面活性剂(如 CTAB)或封端剂所包围,形成了吸附层以维持其稳定性。吸附层会增加金纳米棒的尺寸,使其在

水溶液中的尺寸比实际尺寸稍大。因此,在使用 DDLS 法测量金纳米棒长度和直径时,需要考虑吸附层的存在。研究表明,实验所用金纳米棒周围 CTAB 层的厚度约为 3 nm<sup>[14]</sup>,由此本文对 DDLS 法测量得到的三组长度和直径数据进行了修正,修正前后的结果总结在表 3 中,并与 TEM 测量结果进行了比较。经过修正后,正则化方法拟合的金纳米棒

的尺寸与 TEM 测量结果相比,相对偏差在 8% 以内,这表  
明修正后的测量结果与 TEM 的测量结果一致

性较好。由表 3 得到三种棒状样品的立体模型如图 9 所示。

表 3 金纳米棒的测量结果及修正结果

Table 3 Measurement and correction results of gold nanorods

Sample model	TEM measurement value		Regularized fitting result		Correction result		Relative error		PI
	L /nm	D /nm	L /nm	D /nm	L /nm	D /nm	$\delta_L / \%$	$\delta_D / \%$	
DKAU-3.2	88.1±7.7	31.3±3.4	99.5±3.9	39.0±2.6	93.5±3.9	33.0±2.6	6.1	5.4	0.18
DKAU-6.0	81.8±10.4	12.5±1.5	93.9±1.9	19.2±1.6	87.9±1.9	13.2±1.6	7.4	5.6	0.20
DKAU-15	247.4±64.5	21.4±3.7	272.6±6.0	29.0±3.5	266.6±6.0	23.0±3.5	7.8	7.5	0.36

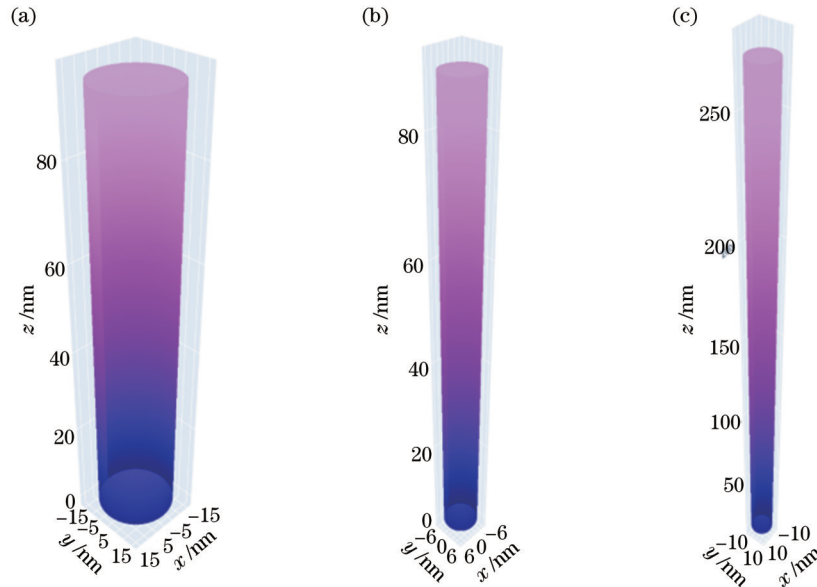


图 9 三种金纳米棒的立体模型。(a)DKAU-3.2;(b)DKAU-6.0;(c)DKAU-15

Fig. 9 Three-dimensional models of three gold nanorods. (a) DKAU-3.2; (b) DKAU-6.0; (c) DKAU-15

通过 TEM 图可以直观地看出金纳米棒样品的尺寸存在多分散性,其中 DKAU-3.2、DKAU-6.0 尺寸较为均匀,DKAU-15 粒度分布最宽。由累积法对 VH 方向自相关函数进行分析可得到多分散系数(PI),如表 3 所示,对比发现样品 DKAU-15 的多分散系数最大,尺寸分布相对较宽,与 TEM 结果相符合。

为进行对比,使用指数拟合法对自相关函数进行了拟合,拟合前需要设置 4 个参数值,分别为式(3)、

式(4)中的权重系数 A、B 和平移衰减线宽  $\Gamma_t$ 、混合衰减线宽  $\Gamma_{mix}$ 。同组自相关函数选取不同初值时拟合结果如表 4 所示,当初值偏离真实值较远时,拟合的尺寸远偏离真实值。多组自相关函数反演及修正结果如表 5 所示,修正后的指数拟合结果与 TEM 测量结果相比,相对偏差在 10% 以内。实验数据表明,Tikhonov 正则化方法反演的结果能更好地表征金纳米棒的尺寸。

表 4 不同初值指数拟合结果

Table 4 Exponential fitting results with different initial values

Sample model	Initial value				L /nm	D /nm
	A	$\Gamma_t$	B	$\Gamma_{mix}$		
DKAU-3.2	0.9	1000	0.1	1000	74.3	158.2
	0.9	1000	0.1	10000	68.3	64.4
	0.9	3500	0.1	20000	101.2	38.0
DKAU-6.0	0.9	1000	0.1	1000	62.5	142.0
	0.9	1000	0.1	3000	70.6	220.7
	0.9	2000	0.1	20000	98.4	17.9
DKAU-15	0.9	1000	0.1	1000	116.4	187.8
	0.9	1000	0.1	10000	123.6	121.2
	0.9	2000	0.1	5000	273.1	31.2

表 5 指数拟合结果及修正结果  
Table 5 Exponential fitting results and correction results

Sample model	Exponential fitting result		Correction result		Relative error	
	$L / \text{nm}$	$D / \text{nm}$	$L / \text{nm}$	$D / \text{nm}$	$\delta_L / \%$	$\delta_D / \%$
DKAU-3.2	$101.5 \pm 3.8$	$37.7 \pm 2.8$	$95.5 \pm 3.8$	$31.7 \pm 2.8$	8.4	1.3
DKAU-6.0	$95.3 \pm 1.8$	$19.6 \pm 1.0$	$89.3 \pm 1.8$	$13.6 \pm 1.0$	9.1	8.8
DKAU-15	$271.1 \pm 6.2$	$28.7 \pm 2.8$	$265.1 \pm 6.2$	$22.7 \pm 2.8$	7.2	6.1

## 6 结 论

本文提出利用 Tikhonov 正则化算法, 分别对 VH 方向和 VV 方向的自相关函数进行反演, 获得平移衰减线宽和旋转衰减线宽, 将衰减线宽转化为扩散系数后, 由 TG 模型即可拟合得到棒状纳米颗粒的长度与直径。实验结果表明, 修正后的三种金纳米棒样品尺寸与 TEM 的测量结果相比, 偏差在 8% 以内, 因此利用 Tikhonov 正则化算法可以准确反演棒状纳米颗粒的尺寸。

### 参 考 文 献

- [1] Lin X B, Zuo Y Y, Gu N. Shape affects the interactions of nanoparticles with pulmonary surfactant[J]. *Science China Materials*, 2015, 58(1): 28-37.
- [2] 翟晶, 陶霞, 蒲源, 等. 棒状纳米氧化锌的控制制备及其对苯酚的降解[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2011, 38(6): 5-10.  
Zhai J, Tao X, Pu Y, et al. Controllable preparation of rod-like nano ZnO photocatalysts and their photocatalytic degradation of phenol wastewater[J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition)*, 2011, 38(6): 5-10.
- [3] 曹坤武, 杨晖, 陈晓荣, 等. 基于多角度动态退偏振光散射的短碳纳管测量[J]. *光子学报*, 2017, 46(10): 1029001.  
Cao K W, Yang H, Chen X R, et al. Measurement of short carbon nanotubes based on multi-angle dynamic depolarized light scattering[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, 46(10): 1029001.
- [4] 韩冰, 陈曦, 姜梦, 等. 激光熔覆碳纳米管增强高熵合金涂层及耐腐蚀性能[J]. *中国激光*, 2023, 50(24): 2402205.  
Han B, Chen X, Jiang M, et al. Laser cladding high-entropy alloy coating reinforced by carbon nanotubes and its corrosion resistance[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(24): 2402205.
- [5] Pecora R. Doppler shifts in light scattering from pure liquids and polymer solutions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1964, 40(6): 1604-1614.
- [6] Pecora R. Spectral distribution of light scattered by monodisperse rigid rods[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(9): 4126-4128.
- [7] 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.
- [8] Lehner D, Lindner H, Glatter O. Determination of the translational and rotational diffusion coefficients of rodlike particles using depolarized dynamic light scattering[J]. *Langmuir*, 2000, 16(4): 1689-1695.
- [9] Badaire S, Poulin P, Maugey M, et al. In situ measurements of nanotube dimensions in suspensions by depolarized dynamic light scattering[J]. *Langmuir*, 2004, 20(24): 10367-10370.
- [10] Glidden M, Muschol M. Characterizing gold nanorods in solution using depolarized dynamic light scattering[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(14): 8128-8137.
- [11] Levin A D, Shmytkova E A. Nonspherical nanoparticles characterization by partially depolarized dynamic light scattering [J]. *Proceedings of SPIE*, 2015, 9526: 95260P.
- [12] 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.
- [13] 刘泽奇, 蔡小舒, Paul Briard, 等. 基于去偏振-偏振图像动态光散射的纳米棒尺度测量[J]. *光学学报*, 2021, 41(21): 2129001.  
Liu Z Q, Cai X S, Briard P, et al. Dimension measurement of nanorods based on depolarized-polarized image-based dynamic light scattering[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(21): 2129001.
- [14] Cui Z, Huang L, Sun M, et al. Precise measurement of gold nanorods by using depolarized dynamic light scattering apparatus [J]. *Optoelectronics Letters*, 2021, 17(3): 170-175.
- [15] 徐佳星, 夏珉, 杨克成, 等. 非球形颗粒系粒径分布的机器学习反演算法[J]. *光学学报*, 2023, 43(9): 0929002.  
Xu J X, Xia M, Yang K C, et al. Machine learning-based inversion algorithm for particle size distribution of non-spherical particle system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(9): 0929002.
- [16] 夏伊丁·亚库普, 帕尔哈提江·吐尔孙. 旋转对称金纳米颗粒在生物成像中的优化[J]. *光学学报*, 2021, 41(23): 2329001.  
Yakup X, Tuersun P. Rotation-symmetrical gold nanoparticles optimized for biological imaging[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(23): 2329001.
- [17] de la Torre J G, Lopez C. Dimensions of short, rodlike macromolecules from[J]. *Biopolymers*, 1984, 23: 611-615.
- [18] 齐甜甜, 刘伟, CTHOMAS J, 等. 动态光散射颗粒测量中相关函数最优截断点的确定[J]. *光子学报*, 2022, 51(3): 0329001.  
Qi T T, Liu W, CTHOMAS J, et al. Determination of optimal autocorrelation function truncation point for particle size measurement with dynamic light scattering[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2022, 51(3): 0329001.



# Depolarized Dynamic Light Scattering Method for Rod-Shaped Particle Measurement Based on Tikhonov Inversion

Yin Xiuwen<sup>1</sup>, Liu Wei<sup>\*</sup>, Qi Huayu<sup>1</sup>, Wang Yajing<sup>1</sup>, Qin Fuyuan<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*School of Electrical and Electronic Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, Shandong, China;*

<sup>2</sup>*Optronix Technology Shanghai Ltd., Shanghai 201109, China*

## Abstract

**Objective** The properties of nanoparticles are related to their structures and sizes, and studying methods for measuring the length and diameter of rod-shaped nanoparticles is of practical significance. Transmission electron microscopy has high resolution and can provide detailed morphological features of rod-shaped nanoparticles. However, electron microscopy can only observe a small number of particles, and the measurement results lack statistical significance. The dynamic light scattering method can quickly characterize the particle size and size distribution of nanoparticles, but since this method assumes that the measured particles are spherical, it cannot accurately measure the size of rod-shaped particles. The depolarization dynamic light scattering method can obtain the length and diameter of rod-shaped nanoparticles by measuring the translational and rotational diffusion coefficients of particles in Brownian motion. It is necessary to fit the translational and rotational attenuation linewidths separately for obtaining the translational and rotational diffusion coefficients of the Brownian motion of rod-shaped nanoparticles. Exponential fitting algorithms are commonly adopted in fitting the attenuation linewidth, but they are greatly affected by the initial value. When the initial value is not suitable, the measurement results will deviate from the true value. To this end, a Tikhonov regularization algorithm is proposed to invert the vertical and horizontal polarization autocorrelation functions obtained from depolarized dynamic light scattering experiments, thereby putting forward a method for acquiring the translational and rotational attenuation linewidths.

**Methods** The experimental device employs a 532 nm vertically polarized solid-state laser as the light source, and a Glen Thompson lens is placed at a 90° scattering angle position. The lens divides the scattered light into two optical paths of horizontal polarization and vertical polarization. On each path, a single-mode fiber is utilized to receive the scattered light signal, which is then fed into a photomultiplier tube. After receiving the scattered light signal, the normalized autocorrelation function of light intensity is obtained by real-time calculation of a large dynamic range high-speed digital correlator. Additionally, the temperature control system maintains the sample cell temperature at 25 °C. During the experiment, the experimental device is covered with a shell to prevent interference from stray light and reduce measurement errors. Three different sizes of gold nanorod samples are purchased, and four different concentrations of gold nanorod samples are set for depolarization dynamic light scattering measurements. The autocorrelation functions of vertical and horizontal polarization directions of samples with different concentrations are obtained. The Tikhonov regularization algorithm is adopted to invert the autocorrelation function to obtain the translational and rotational attenuation linewidths. After converting the attenuation linewidth into diffusion coefficient, the Tirado-Garcia de la Torre (TG) model can be leveraged to fit the length and diameter of rod-shaped nanoparticles. Since rod-shaped gold nanoparticles are surrounded by an adsorption layer in the liquid, the adsorption layer increases the size of the rod-shaped gold nanoparticles, making their size slightly larger than the actual size in the liquid. Therefore, we have corrected the three sets of length and diameter data obtained from depolarized dynamic light scattering measurements. The measurement results are compared with those of a transmission electron microscope to verify the feasibility of this method.

**Results and Discussions** After Tikhonov regularization inversion of the horizontal polarization autocorrelation function, a single-peak attenuation linewidth distribution can be obtained, and the mixed attenuation linewidth can be obtained from its peak [Fig. 7(a)]. After performing Tikhonov regularization inversion on the vertical polarization autocorrelation function, a bimodal attenuation linewidth distribution is obtained, and the translational attenuation linewidth can be acquired from its left peak [Fig. 7(b)]. The original concentrations of the three samples are all 0.1 mg/ml, and samples with different concentrations of 0.10, 0.07, 0.05, and 0.03 mg/ml respectively are obtained by diluting them. The experimental data show that the autocorrelation functions of light intensity of samples with different concentrations coincide, with consistent measurement results (Fig. 3).

**Conclusions** We propose to employ the Tikhonov regularization algorithm to invert the autocorrelation functions in the horizontal and vertical polarization directions, respectively and thus to obtain the translational and rotational attenuation

linewidths. After converting the attenuation linewidths into diffusion coefficients, the length and diameter of rod-shaped nanoparticles can be fitted using the TG model. The experimental results show that after removing the adsorption layer after correction, the length and diameter measurements of three sets of rod-shaped gold nanoparticles obtained using the depolarization dynamic light scattering method based on Tikhonov inversion are within 8% of the measurement results of transmission electron microscopy. This indicates that the corrected measurement results are consistent with the measurement results of transmission electron microscopy. The experimental data demonstrate that the autocorrelation functions of light intensity of samples with different concentrations basically coincide, and the measurement results remain consistent.

**Key words** depolarized dynamic light scattering; gold nanorod; translational diffusion coefficient; rotational diffusion coefficient; polydispersity