

Определение геометрических параметров золотых наностержней методами частично деполяризованного динамического рассеяния света и абсорбционной спектrophотометрии

А. Д. ЛЕВИН¹, Е. А. ШМЫТКОВА^{1, 2}, К. Н. МИНЬКОВ^{1, 3}

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений, Москва, Россия, e-mail: ad_levin@mail.ru

² Исследовательский центр имени М. В. Келдыша, Москва, Россия

³ Московский институт электроники и математики Национального исследовательского университета «Высшая школа экономики», Москва, Россия

Рассмотрен метод частично деполяризованного динамического рассеяния света, используемый для определения геометрических параметров золотых наностержней в жидкости по коэффициентам трансляционной и ротационной диффузии. Данный метод позволяет уменьшить мощность возбуждающего лазерного излучения и увеличить объём данных для решения обратной задачи. Найденные длины стержней и значения аспектного отношения, определённые по спектрам экстинкции в области плазмонного резонанса, согласуются с данными, полученными с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Ключевые слова: частично деполяризованное динамическое рассеяние света, золотые наностержни, аспектное отношение, коэффициенты трансляционной и ротационной диффузии.

The method of partially depolarized dynamic light scattering is applied to measurements of gold nanorods dimensions in liquids using translational and rotational diffusion coefficients. Compared with known method there are possibilities to lower the power of the exiting laser radiation and to increase data set for inverse problem solution. Results of lengths of nanorods calculated from diffusion coefficients are in agreement with TEM data. Aspect ratios calculated from extinction spectrums in plasmon resonance domain are more in agreement with TEM.

Key words: partially depolarized dynamic light scattering, gold nanorods, aspect ratio, suspension, translational and rotational diffusion coefficients.

Несферические наночастицы, такие как наностержни, нанопроволоки, нанотрубки, нановолокна, широко применяются при создании композитных материалов в различных сферах — биомедицине, наноэнергетике и наноэлектронике. Золотые наностержни используют в медицине в качестве наносенсоров, зондов для визуализации клеток, рецепторов излучения для лазерной фотодинамической терапии. Золотые наностержни приобрели большую популярность в биосенсорике и геномике, а также в современных нанотехнологиях, в частности, из-за возможности настройки плазмонного резонанса (ПР) в широком диапазоне длин волн [1, 2]. Контролируемое травление, предложенное авторами [2], позволяет осуществлять точную настройку ПР и варьировать аспектное отношение (отношение длины к диаметру).

Форма и размер — основные характеристики, влияющие на эффективность применения несферических наночастиц по назначению. Указанные характеристики требуют первоочередного контроля на этапах синтеза наночастиц, внедрения в биосистему и добавления в материал. В первую очередь необходим контроль таких геометрических параметров, как длина, диаметр, аспектное отношение. Аспектное отношение определяет способность частиц проникать через биологические барьеры, что важно как для биомедицинских приложений наночастиц, так и для оценки возможного токсичного воздействия.

Существуют разные методы исследований размеров и форм несферических наночастиц: электронная просвечиваю-

щая, сканирующая и атомно-силовая микроскопии, физико-химические методы. Для рутинных измерений (контроль продукции в процессе производства и на соответствие требованиям нанобезопасности) физико-химические методы, прежде всего оптические, имеют ряд преимуществ перед методами микроскопии: они позволяют измерять параметры наночастиц непосредственно в жидкости, имеют большую представительность пробы, требуют сравнительно недорогого оборудования и существенно меньшего времени для анализа проб.

Динамическое рассеяние света (ДРС) является одним из наиболее эффективных оптических методов измерений размеров наночастиц непосредственно в жидких средах [3]. Для несферических частиц применяют модификацию этого метода — деполяризованное ДРС [4—9]. Метод ДРС основан на эффекте деполяризации линейно-поляризованного лазерного излучения при его рассеянии несферическими частицами. Измеряются скорости релаксации флуктуаций интенсивности рассеянного излучения при двух поляризациях, одна из которых (ко-поляризационная VV) совпадает с поляризацией излучения, возбуждающего рассеяние, а другая (кросс-поляризационная VH) — перпендикулярна ей. Эти составляющие поляризации выделяют с помощью анализатора, например призмы Глана—Томпсона, системы сбора рассеянного излучения. Для определения скоростей релаксации используют автокорреляционные функции (АКФ) интенсивности, измеренные для каждой из составляющих рассеянного излучения.

Для несферических частиц, например цилиндров, существуют две релаксационные моды, т. е. две характерные скорости затухания флуктуаций, зависящие от коэффициентов трансляционной D_T и ротационной D_R диффузии наночастиц. Таким образом, появляется возможность, оценив значения коэффициентов и решив обратную задачу диффузии, определить геометрические параметры наночастиц.

По значениям коэффициентов D_T , D_R можно найти длину L и диаметр d частиц на основе модели диффузии для частиц заданной формы. Метод деполаризованного ДРС применяют для измерений геометрических параметров золотых наностержней [4—6] и углеродных нанотрубок (УНТ) как одностенных, так и многостенных [7—9].

Метод частично деполаризованного ДРС. Основным ограничением рассматриваемого метода является необходимость измерений очень слабых оптических сигналов при регистрации VH -составляющей рассеянного излучения. Для устранения необходимости регистрации этой составляющей авторами настоящей работы разработан метод частично деполаризованного ДРС [10—13]. Суть метода — измерение интенсивности рассеянного излучения при нескольких положениях поляризационного анализатора, промежуточных между VH и VV , т. е. при различных соотношениях поляризованной и деполаризованной составляющих [10]. Из изложенной в указанных работах теории метода можно получить формулу для АКФ 1-го порядка (т. е. по амплитуде поля световой волны) для произвольного угла φ поворота поляризационного анализатора:

$$g_1(\varphi, \tau) = A(\varphi) \exp(-\Gamma_T \tau) + [1 - A(\varphi)] \exp(-\Gamma_R \tau), \quad (1)$$

где

$$A(\varphi) = A(0)/[1 + A(0) \operatorname{Ctg}^2(\varphi)]; \quad (2)$$

τ — время задержки (аргумент АКФ); Γ_T , Γ_R — скорости релаксации флуктуаций рассеянного излучения соответственно для трансляционной и ротационной составляющих, которые связаны с коэффициентами D_T , D_R следующим образом:

$$\Gamma_T = D_T q^2; \quad \Gamma_R = D_T q^2 + 6D_R. \quad (3)$$

Здесь $q = 4\pi n \sin(\theta/2)/\lambda_0$ — волновой вектор рассеянного излучения; n — показатель преломления жидкости; λ_0 — длина волны лазерного излучения в вакууме.

Значения Γ_T , Γ_R находят в результате решения обратной задачи — их подбирают для (1), (2) с учётом (3) с помощью одного из алгоритмов оптимизации, реализующего нелинейный метод наименьших квадратов (МНК) (алгоритм Марквардта—Левенберга). Можно использовать, например, алгоритм на основе функции *lsqcurvefit*, входящей в пакет *Curve fitting toolbox* среды *Matlab*. Этот алгоритм обеспечивает подбор таких значений Γ_T , Γ_R , при которых АКФ (см. (1), (2)) наилучшим образом совпадают с экспериментально зарегистрированными. По найденным скоростям релаксации с помощью (3) вычисляют коэффициенты D_T , D_R . Коэффициент D_R рассчитывают для каждого угла рассеяния как $(\Gamma_R - \Gamma_T)/6$, затем полученные значения усредняют. Коэффициент D_T в соответствии с (1) определяют как наклон линейной зависимости $\Gamma_T(q^2)$, которую вычисляют по МНК; при этом используют значения Γ_T , определённые при всех углах рассеяния.

В [11] рассмотрено применение метода частично деполаризованного ДРС для измерений геометрических параметров многослойных УНТ. Цель настоящей работы заключается в исследовании этого метода для измерений геометрических параметров золотых наностержней. Особое внимание уделено выбору адекватной модели для коэффициентов D_T , D_R . Полученные результаты были сопоставлены с данными, найденными из спектров экстинкции и методами просвечивающей электронной микроскопии.

Постановка эксперимента. Для измерений частично деполаризованного ДРС использовали анализатор размеров наночастиц АРН-2, разработанный во ВНИИОФИ. Источник излучения — гелий-неоновый лазер ($\lambda_0 = 632,8$ нм) с линейно-поляризованным излучением (степень поляризации 500:1) мощностью 12 мВт. Оптическая схема прибора приведена в [11—13].

Поляризационный анализатор (призму Глана—Томпсона) устанавливали в промежуточные положения, соответствующие различным углам $0^\circ < \varphi < 90^\circ$ между направлениями линейной поляризации падающего и собираемого рассеянного излучений. Измерения проводили для следующих значений угла рассеяния $\theta = 75^\circ; 90^\circ; 105^\circ$. Исследуемый образец помещали в цилиндрическую кювету. Для каждого значения θ находили АКФ для углов $\varphi = 0^\circ; 45^\circ; 60^\circ; 70^\circ; 80^\circ$. По измеренной зависимости интенсивности рассеянного излучения от времени с помощью программного коррелятора рассчитывали АКФ 2-го порядка $G^{(2)}(\tau)$, т. е. АКФ по интенсивности. Для перехода к АКФ 1-го порядка использовали соотношение Сейгерта:

$$G^{(2)}(\tau) = B \{1 + \beta [g^{(1)}(\tau)]^2\}, \quad (4)$$

где $B = \lim_{\tau \rightarrow \infty} G^{(2)}(\tau)$ — базовая линия АКФ; β — инструментальный фактор, зависящий от оптической системы используемого прибора (так называемый *intersept* АКФ); $g^{(1)}(\tau)$ — нормированные АКФ 1-го порядка.

Используя $g^{(1)}(\tau)$, решали обратную задачу по определению коэффициентов D_T , D_R по алгоритму Марквардта—Левенберга.

Спектры экстинкции измеряли с помощью спектрофотометра-флуориметра СФФ-2 «Флуоран» (разработка ВНИИОФИ) в двухлучевом режиме относительно фона при шаге сканирования 1 нм и спектральной ширине щели 5 нм.

Размеры золотых наностержней ЗС-1, ЗС-2 определяли на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) *Libra120* (CarlZeiss, ЦКП ВНИИОФИ). Установлены следующие параметры: ускоряющее напряжение 120 кВ; напряжение катода 3 А; увеличение 25 000 и 50 000 $\times$. Для нахождения размеров ЗС-3 применяли ПЭМ *FEI Tecnai F20 G2 S-TWIN* (ЦКП Технопарк «Сколково»). Съёмку проводили при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Для приготовления образцов использовали водные суспензии золотых наностержней производства фирмы *Alfa Aesar* (Великобритания).

Образец ЗС-1. Водная суспензия золотых наностержней № 46359, лот J18X001. Длина 63—73 нм, диаметр 19—25 нм, наностержни положительно заряжены, пик ПР 700 нм. Исходный коллоидный раствор был разбавлен в 5 раз деионизованной водой с добавлением 0,1 %-го водного раствора детергента — стабилизированного бромид цетилтриметиламмония (СТАВ).

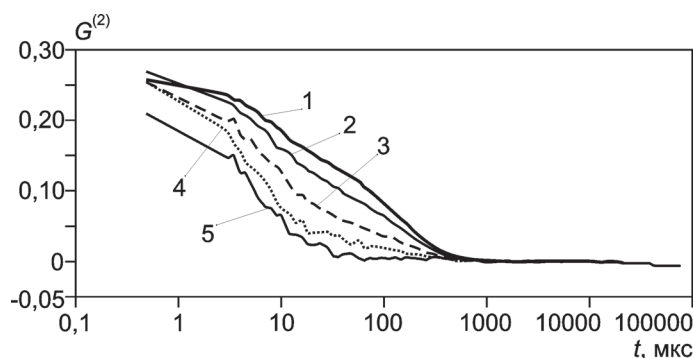


Рис. 1. Автокорреляционные функции золотых наностержней 3С-2, полученные при углах поворота призмы Глана—Томпсона 0; 45; 60; 70; 80° (кривые 1—5), угол рассеяния 90°

Образец 3С-2. Водная суспензия золотых наностержней № 46810, лот J18X003. Длина 46—56 нм, диаметр 9—15 нм, золотые наностержни положительно заряжены, пик ПР 800 нм. Исходный коллоидный раствор был разбавлен в 5 раз деионизованной водой с добавлением 0,1 % СТАВ.

Образец 3С-3. Водная суспензия золотых наностержней № 46972, лот L05X008. Длина 55—65 нм, диаметр 9—15 нм, золотые наностержни отрицательно заряжены, пик ПР 850 нм. Исходный коллоидный раствор без разбавления.

Результаты экспериментов и их обсуждение. На рис. 1 показаны АКФ 2-го порядка для образца 3С-2, полученные методом частично деполяризованного ДРС после вычитания базовой линии при углах поворота призмы Глана—Томпсона 0—80°. По этим АКФ с помощью изложенного выше алгоритма вычислены коэффициенты D_T , D_R (табл. 1). Спектр экстинкции образца 3С-2 приведён на рис. 2.

Таблица 1

Коэффициенты трансляционной D_T и ротационной D_R диффузии, определённые по методу частично деполяризованного ДРС

Образец	D_T , $\text{мкм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	D_R , с^{-1}
3С-1	15,6	38180
3С-2	8,9	63000
3С-3	9,2	65423

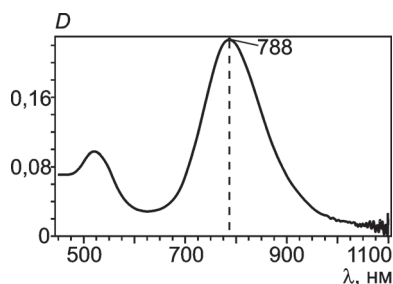


Рис. 2. Спектр экстинкции образца золотых наностержней 3С-2; пик плазмонного резонанса 788 нм; D — оптическая плотность

Все спектры экстинкции имеют пики, обусловленные поверхностным ПР. Положение пиков по шкале длин волн позволяет оценить aspectное отношение наностержней, например по формуле из [14]:

$$P = 0,0098\lambda_{\text{max}} - 4,12, \quad (5)$$

где λ_{max} — длина волны пика ПР.

В табл. 2 приведены экспериментальные значения длин волн, соответствующие пикам ПР и aspectные отношения, рассчитанные по (5).

Таблица 2

Длины волн, соответствующие пикам плазмонного резонанса, и aspectные отношения, рассчитанные по (5)

Образец	λ_{max} , нм	Aspectное отношение
3С-1	694	2,7
3С-2	788	3,6
3С-3	838	4,1

Изображение золотых наностержней 3С-2, полученное на ПЭМ, показано на рис. 3. Обработка изображений с помощью программы обработки и анализа изображений ImageJ позволило определить средние размеры золотых наностержней (табл. 3).

Для определения L , d наночастиц по методу частично деполяризованного ДРС необходимо использовать модель для коэффициентов диффузии частиц, взвешенных в жидкости. Известно несколько таких моделей для частиц цилиндрической формы. Практически во всех моделях формулы для коэффициентов D_T , D_R могут быть приведены к виду [15]:

$$D_T = kT [\ln P + C_T(P)] / (3\pi\eta L), \quad (6)$$

$$D_R = 3kT [\ln P + C_R(P)] / (\pi\eta L^3), \quad (7)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; η — динамическая вязкость растворителя; $P = L/d$ — aspectное отношение; $C_T(P)$, $C_R(P)$ — функции коррекции, учитывающие влияние концов частиц цилиндрической формы на трансляционную и ротационную диффузию, соответственно (по терминологии работ [15, 16] «end effects terms»). В [15, 16] для $C_T(P)$, $C_R(P)$ приведены различные выражения в виде квадратичных трёхчленов от $1/P$. Существует несколько теоретических моделей, каждая из которых предлагает значения коэффициентов этих трёхчленов [16]. Анализ моделей и формул (6), (7) показывает, что длина, вычисленная с использованием коэффициентов D_T , D_R , менее зависима от неточности модели и экспериментальных значений коэффициентов, чем диаметр и aspectное отношение. Даже для наночастиц идеальной цилиндрической формы модели являются приближенными. Форма реальных золотых стержней, как правило, не является цилиндрической, торцы таких стержней представляют не плоскости, а полусферы, это подтверждается и данными электронной микроскопии, в том числе, приведенными на рис. 3. В связи с этим авторы не рассматривали предлагаемые теоретические зависимости для функций коррекции, а использовали более раннюю модель Кирквуда, формулы которой получаются, если в (6), (7) подставить $C_R(P) = C_T(P) = 0$. Отметим, что именно такая модель была использована для оценки геометрических параметров многостенных УНТ по коэффициентам D_T , D_R в [9].

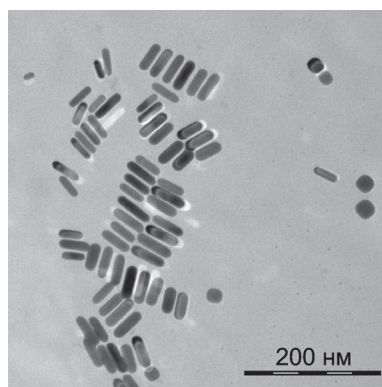


Рис. 3. Изображение образца 3С-2, полученное с помощью ПЭМ

В табл. 3 представлены длина и диаметр золотых наностержней, вычисленные методами частично деполяризованного ДРС и просвечивающей электронной микроскопии. Диаметры стержней определяли по формуле $d_{\text{ДРС}} + \text{ПЭМ} = L_{\text{ДРС}}/P_{\text{ПР}}$, где $L_{\text{ДРС}}$ — длина, рассчитанная по коэффициентам $D_{\text{т}}$, $D_{\text{р}}$; $P_{\text{ПР}}$ — аспектное отношение, оцененное по положению пиков ПР в экспериментальных спектрах экстинкции.

Таблица 3

Геометрические параметры золотых наностержней, определённые разными экспериментальными методами

Образец	Длина, нм		Диаметр, нм		
	ДРС	ПЭМ	ДРС	ДРС, ПР	ПЭМ
3С-1	60,7	57,5±1,2	8,6	22,6	22,4±0,8
3С-2	35,7	40,7±1,5	18,5	9,9	16,1±1,0
3С-3	35,6	44,4±1,8	18,1	8,7	11,6±0,4

Из данных табл. 3 следует, что длины стержней, определённые методами ДРС и ПЭМ, согласованы лучше, чем диаметры. Это подтверждает анализ формул (6), (7) для коэффициентов $D_{\text{т}}$, $D_{\text{р}}$.

Заключение. Методами частично деполяризованного ДРС и абсорбционной спектрофотометрии вычислены длина и диаметр золотых наностержней. Длина, вычисленная с использованием коэффициентов диффузии, менее зависима от неточности модели и экспериментальных значений коэффициентов, чем диаметр и аспектное отношение. Расхождения в значениях длин наностержней, вычисленных с помощью экспериментальных значений коэффициентов диффузии по простой модели, не учитывающей эффекты на торцах стержня, для исследованных образцов находятся в пределах 6—20 %. Более достоверно аспектное отношение, вычисленное по положению пиков плазмонного резонанса.

Л и т е р а т у р а

1. **Хлебцов Н. Г.** Оптика и биофотоника частиц с плазмонным резонансом // Квантовая электроника. 2008. Т. 38. № 6. С. 504—529.

2. **Ханадеев В. А., Хлебцов Н. Г., Буров А. М., Хлебцов Б. Н.** Настройка плазмонного резонанса золотых наностержней методом контролируемого травления // Коллоидный журнал. 2015. Т. 77. № 5. С. 659—668.

3. **Hassan P. A., Rana S., Verma G.** Making Sense of Brownian Motion: Colloid Characterization by Dynamic Light Scattering // Langmuir. 2015. V. 31. N. 1. P. 3—12.

4. **Rodriguez-Fernandez, Pérez—Juste J., Liz—Marzán L. M., Lang P. R.** Dynamic Light Scattering J. of Short Au Rods with Low Aspect Ratios // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 5020—5025.

5. **Reddy N. K., Pérez-Juste J., Pastoriza-Santos I., Lang P. R., Dhont J. K., Liz-Marzán L. M., Vermant J.** 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.

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

7. **Badaire S., Poulin P., Maugey M., Zakri C.** In Situ Measurements of Nanotube Dimensions in Suspensions by Depolarized Dynamic Light Scattering // Langmuir. 2004. N. 20. P. 10367—10370.

8. **Shetty A. M., Wilkins G. M., Nanda J., Solomon M. J.** Multi-angle Depolarized Dynamic Light Scattering of Short Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. N. 17. P. 7129—7133.

9. **Eitoku T., Tange M., Kato H., Okazaki T.** Depolarized dynamic light scattering study of multi-walled carbon nanotubes in solutions // Materials Express. 2013. V. 3. N. 1. P. 37—42.

10. **Левин А. Д., Садагов Ю. М., Короли Л. Л., Шмыткова Е. А.** Развитие оптико-спектральных методов характеристики наночастиц // Российские нанотехнологии. 2013. № 5—6. С. 86—92.

11. **Пат. № 2556285 РФ.** Способ измерения геометрических параметров несферических частиц в жидкости по деполяризованному динамическому рассеянию света и устройство для его осуществления / Левин А. Д., Шмыткова Е. А. // Изобретения. Полезные модели. 2015. № 19.

12. **Левин А. Д., Лобач А. С., Шмыткова Е. А.** Исследование геометрических параметров несферических наночастиц методом частично деполяризованного динамического рассеяния света // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 5—6. С. 54—59.

13. **Levin A. D., Shmytkova E. A.** Nonspherical nanoparticles characterization using partially depolarized dynamic light scattering // Proc. SPIE. 2015. V. 9526. P. 95260-1—95260-8.

14. **Khlebtsov B. N., Khanadeev V. A., Khlebtsov N. G.** Extinction and extra-high depolarized light scattering spectra of gold nanorods with improved purity and dimension tunability: direct and inverse problems // Phys. Chem. Phys. 2014. N. 16. P. 5710—5722.

15. **Ortega A., Garcia de la Torre J.** Hydrodynamic properties of rodlike and disklike particles in dilute solutions // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. P. 9914—9919.

16. **Tirado M. M., Martinez C. L., Garcia de la Torre J.** Comparison of theories for the translational and rotational diffusion coefficients of rodlike macromolecules. Application to short DNA fragments // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 2047—2052.

Дата принятия 20.01.2016 г.