

НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 2 С. 116—126.
DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-116-126

УДК 621.315

Исследование наностержней коллоидного золота в жидких дисперсиях методами, основанными на рассеянии света

© 2020 г. П. В. Шалаев[§], П. А. Монахова, С. А. Терещенко

*Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
пл. Шокина, д. 1, Зеленоград, Москва, 124498, Россия*

Аннотация. Проведены исследования пяти образцов жидких дисперсий наностержней коллоидного золота с различными аспектными отношениями методами, основанными на рассеянии света. В качестве эталонного применялся метод просвечивающей электронной микроскопии. Показаны преимущества и недостатки применения методов динамического рассеяния света и анализа траекторий наночастиц при определении геометрических параметров наночастиц, их концентрации, степени монодисперсности образцов, а также при обнаружении крупных агрегатов частиц и квазисферических примесей. Показано, что для определения геометрических параметров жидких дисперсий наностержней коллоидного золота может применяться метод деполяризованного динамического рассеяния света. При этом на результаты измерений в значительной степени влияет наличие крупных примесей либо агрегатов частиц в образце. Наличие крупных частиц в дисперсии, в свою очередь, может быть определено при помощи методов динамического рассеяния света или анализа траекторий наночастиц. Причем метод динамического рассеяния света более чувствителен к наличию в образце даже небольшого количества крупных примесей либо агрегатов. Степень монодисперсности жидкой дисперсии наностержней также может быть оценена методами динамического рассеяния света и анализа траекторий наночастиц, причем, в сравнении с электронной микроскопией, результаты измерений можно считать в большей степени статистически достоверными, за счет анализа большего количества частиц. Установлено, что с увеличением концентрации сферических частиц в составной дисперсии наносфер и наностержней коллоидного золота, вклад вращательной моды в общую интенсивность рассеяния уменьшается. Представлены результаты измерения концентрации квазисферических примесей в образцах жидких дисперсий наностержней коллоидного золота на основе измерения степени деполяризации рассеянного света.

Ключевые слова: несферические наночастицы, наностержни, коллоидное золото, динамическое рассеяние света, анализ траекторий наночастиц, деполяризация света

Введение

Стремительное развитие науки и технологий способствует появлению новых наноматериалов и областей их применения. Например, в электронной технике, биологии, медицине все чаще применяются наночастицы золота, обладающие уникальными оптическими, каталитическими и ферромагнитными свойствами. Причем особый интерес вызывают несферические наночастицы, такие как наностержни, поскольку оптические свойства таких частиц обуславливаются плазмонными колебаниями электронов в металле и могут настраиваться путем изменения их геометрических параметров [1].

В наночастицах золота, как и других благородных металлов, происходят плазмонные колебания электронов у их поверхности. Это означает, что частицы способны удерживать резонансные фотоны таким образом, чтобы вызывать когерентные поверхностные плазмонные колебания электронов в зоне проводимости. При возбуждении внешней электромагнитной волной поверхностного плазмона

Шалаев Павел Владимирович[§] — аспирант, e-mail: shalaev.pv@gmail.com; **Монахова Полина Андреевна** — студент, e-mail: mpolina09@mail.ru; **Терещенко Сергей Андреевич** — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: tsa@miee.ru

[§] Автор для переписки

на его резонансной частоте (локализованный поверхностный плазмонный резонанс) происходит резкое увеличение сечения экстинкции [2]. Из всех возможных форм наночастиц, с точки зрения данного свойства, особенно интересны золотые наностержни, поскольку они создают сильные плазмонные колебания электронов на их поверхности, меняющиеся в зависимости от аспектного отношения частиц. А возможность регулировать диапазон пика плазмонного резонанса открывает широкий спектр применения золотых наностержней в качестве настраиваемого оптического материала [3—6].

Использование одномерных наноструктур, таких как наностержни, в электронике и оптоэлектронике позволяет существенно улучшить физические параметры приборов, увеличить скорость их работы, а также снизить энергопотребление и сделать их более экономически выгодными. Они могут применяться при производстве полевых транзисторов, диодов, ультрафиолетовых приемников, химических датчиков и нанолазеров [7].

Перспективным направлением в применении золотых наностержней также являются фотоэлектрические преобразователи энергии [8]. Если в активный слой полимерной солнечной батареи добавить золотые наностержни с заостренными наконечниками, производительность повышается на 30 %. Теоретически и экспериментально были показаны улучшения в оптическом поглощении и емкости передаваемого устройством заряда [9].

В качестве одного из возможных применений этих частиц были также предложены оптические диски высокой плотности, используемые для хранения данных. Для их получения золотые наностержни с различными аспектными отношениями наносятся на кремниевую подложку высокоинтенсивным импульсным лазерным излучением. При мощном облучении лазером происходит деформация отдельных частиц в следствие их плавления и фрагментации. За счет изменения параметров излучения и использования сочетания частиц с различными аспектными отношениями можно осуществлять передачу данных. Этому способствует тот факт, что для такой деформации частиц необходимо, чтобы длина волны лазера совпадала с пиком плазмонного резонанса наностержней. Описанная технология позволяет увеличить емкость оптических носителей [10]. Это же свойство нашло применение в записывающих оптических устройствах [11].

Наночастицы золота отличаются химической стабильностью, биосовместимы с живыми тканями и нетоксичны, как и само золото. Эти свойства, в сочетании с оптическими свойствами золотых наностержней, находят применение в диагностике и терапии опухолей [12, 13]. Преимуществом данных частиц при использовании *in vivo* является их настраиваемый плазмонный резонанс в ближнем

ИК-диапазоне, что предпочтительно для проведения диагностики живых тканей. Кроме того, золотые наностержни демонстрируют оптические свойства, аналогичные свойствам сферических частиц больших размеров. Это также имеет значение в биомедицинских применениях, поскольку чем частицы меньше, тем легче они выводятся из организма [14].

Точность определения размеров наночастиц также играет большую роль в биомедицине. При верно определенных параметрах, достаточно крупные частицы не смогут проникнуть в здоровую сосудистую сеть, в отличие от частиц размером порядка 1 нм. Правильно сконструированные наночастицы размером от 10 до 100 нм и обладающие слегка отрицательным или положительным поверхностным зарядом, способны проникать в опухоли при введении в кровеносную систему. Это открывает широкий спектр возможностей применения наночастиц в терапевтических целях [15].

Плазмонно-резонансная фототермическая терапия показала себя как действенный и перспективный метод лазерной терапии, использующий нагрев наночастиц для разрушения тканей опухоли. Именно наночастицы золота чаще всего используются при проведении данного метода лечения онкологических заболеваний, поскольку хорошо поглощают энергию излучения и преобразуют ее в тепловую. Так, например, было показано, что золотые наностержни размером $28 \times 8 \text{ нм}^2$ являются крайне эффективными в плазмонном фототермическом выделении тепла [16].

В связи с широким применением несферических наночастиц становится актуальной задача измерения их геометрических параметров.

Основным методом определения геометрических параметров наночастиц на сегодняшний день является электронная микроскопия. Благодаря высокой разрешающей способности, электронная микроскопия позволяет визуализировать наночастицы диаметром до субнанометрового и характеризовать их по размеру и форме, а также позволяет исследовать сложные структуры из наночастиц.

Однако применение электронной микроскопии для анализа жидких дисперсий наночастиц имеет ряд недостатков, основной из которых связан с тем, что результаты анализа в большой степени зависят от способа и условий пробоподготовки (например, данным методом невозможно определить, произошла ли агрегация в исходной суспензии частиц или при высушивании образца на подложке). К прочим недостаткам электронной микроскопии относятся отсутствие информации о концентрации частиц и высокая стоимость проведения анализа.

Методы, основанные на рассеянии света, позволяют анализировать наночастицы в коллоидной форме без пробоподготовки, что делает их наиболее удобными для быстрого анализа, например, в тех-

нологическом процессе, а также для исследования различных процессов в жидких дисперсиях наночастиц в динамике (агрегация частиц, различные химические реакции, фазовые переходы, и т. п.).

Однако в существующих приборах получение информации о размерах частиц основано на предположении об их сферической форме. Получение информации о геометрических параметрах несферических наночастиц на основе анализа характеристик рассеянного света является значительно более сложной задачей и носит в настоящее время исследовательский характер.

Образцы и методы исследований

В рамках данной работы были исследованы пять образцов водных дисперсий наностержней коллоидного золота, синтезированных методом селективного травления [17]. Образцы наностержней, синтезированные данным методом, характеризуются гарантированно одинаковым числом частиц, одинаковой толщиной стержней, одинаковым числом побочных продуктов и отличаются лишь длиной. Для удобства образцы обозначены номерами 2—6, при том, что номер образца соответствует аспектному отношению частиц в дисперсии.

Предварительно было проведено измерение размеров исследуемых образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) при помощи просвечивающего электронного микроскопа FEI Tecnaï G2 (FEI Company, США). Ускоряющее напряжение во время работы микроскопа было равно 200 кВ. Для получения статистически достоверных результатов было получено не менее 10 микрофотографий для каждого образца при разном увеличении.

Для автоматического анализа ПЭМ-изображений использовалось ПО ImageJ (NIH, США). Отдельные частицы идентифицировались по пороговому значению яркости на изображении. При анализе принималась во внимание форма частиц и отдельно учитывались количество и размеры квазисферических примесей в составе образцов.

Образцы наностержней были также исследованы несколькими методами, основанными на рассеянии света.

Метод динамического рассеяния света (**ДРС**) позволяет измерять коэффициент диффузии и, как следствие, гидродинамический радиус наночастиц в жидких дисперсиях на основе анализа временной автокорреляционной функции (**АКФ**) интенсивности рассеянного света.

Измерения методом ДРС были проведены с помощью анализатора размеров частиц Photocor Complex (ООО «Фотокор», Россия). Облучение образцов проводилось лазером с длиной волны 657 нм. Измерения проводились при температуре 23 °С. При

расчете гидродинамического радиуса частиц использовалось значение вязкости воды при заданной температуре (0,9 сП) и показатель преломления среды 1,332. АКФ измерялась для угла рассеяния 90°, время накопления АКФ составляло 30 с. Для каждого образца проводилось не менее 10 измерений.

В классическом методе ДРС получение информации о размерах частиц основано на предположении об их сферической форме. Поэтому, в случае несферических наночастиц, таких как наностержни, измерения и анализ с использованием встроенного программного обеспечения не дают данных о геометрических параметрах частиц. Однако известен подход для анализа геометрических параметров цилиндрических частиц на основе модифицированного метода ДРС, при котором дополнительно измеряется вращательная диффузия несферических частиц — метод деполяризованного динамического рассеяния света (**ДДРС**) [18].

В методе ДДРС, осуществляется регистрация вертикально (**VV**) и горизонтально (**VH**) поляризованных компонент интенсивности рассеянного света. АКФ VH-компоненты рассеянного света позволяет оценить коэффициент вращательной диффузии для несферических частиц, и, с его помощью, рассчитать геометрические параметры несферических наночастиц [19].

Измерения образцов наностержней коллоидного золота методом ДДРС также проводились с использованием анализатора Photocor Complex, который был дополнительно модифицирован автоматическим поляризатором. Последующий анализ получаемых распределений интенсивности рассеянного света по времени корреляции проводился с использованием модели Тирадо и Гарсии Де Ла Торпе [20] в вычислительной среде MATLAB (The MathWorks, США).

Еще одним возможным методом исследования жидких дисперсий цилиндрических наночастиц является измерение степени деполяризации рассеянного лазерного излучения.

В рамках данной работы, для исследуемых образцов были измерены значения относительной концентрации квазисферических примесей при помощи разработанной ранее модели зависимости степени деполяризации лазерного излучения при рассеянии в жидких дисперсиях цилиндрических наночастиц от их среднего аспектного отношения [21].

Образцы также были исследованы методом анализа траекторий наночастиц (**АТН**). В данном методе осуществляется визуализация наночастиц в жидкости за счет освещения их лазерным лучом и регистрации рассеяния света на отдельных частицах при помощи видеокамеры с микрообъективом. В ходе анализа записывается видеозапись броуновского движения частиц в жидкости, которая затем обрабатывается программным обеспечением.

На основе анализа траекторий движения отдельных частиц рассчитывается коэффициент диффузии частиц, который затем пересчитывается в гидродинамический радиус при помощи соотношения Стокса–Эйнштейна.

Измерения методом АТН проводились с помощью анализатора траекторий наночастиц Photocor Nanotrack (ООО «Фотокор», Россия). Облучение образцов проводилось лазером с длиной волны 405 нм. Время измерения составляло 30 с. Параметры скорости затвора и усиления при измерении каждого образца подбирались индивидуально для получения оптимального соотношения сигнал/шум на получаемых видеозаписях броуновского движения частиц. Для каждого образца проводилось не менее десяти измерений. Поскольку при измерении методом анализа траекторий наночастиц слишком высокая концентрация частиц затрудняет анализ получаемых видеофайлов их броуновского движения, перед исследованием образцы разбавлялись дистиллированной водой.

В методе АТН, как и в ДРС, получение информации о размерах частиц основано на предположении об их сферической форме. Поэтому для цилиндрических частиц анализ не позволяет с достаточной точностью измерять их геометрические параметры. Тем не менее, как будет показано далее, исследование образцов жидких дисперсий наностержней коллоидного золота методом АТН позволяет сделать ряд выводов о таких параметрах образцов как наличие крупных примесей либо агрегатов частиц, степень монодисперсности, концентрация частиц.

Результаты и их обсуждение

Геометрические параметры. Наибольший интерес при исследовании жидких дисперсий наночастиц вызывают их геометрические параметры — размеры и форма частиц.

На основе микрофотографий, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1, а), были определены геометрические параметры частиц исследуемых образцов. На полученных изображениях можно наблюдать, что наностержни имеют форму цилиндров со скругленными концами. Был проведен анализ в среднем 150 частиц для каждого образца по нескольким полученным изображениям и определены такие параметры, как длина, диаметр и аспектное отношение наностержней (рис. 1, б).

Одним из недостатков метода можно считать то, что число частиц, которое удастся обнаружить на получаемых изображениях, как правило, не превышает нескольких сотен, в то время как в миллилитре коллоида может содержаться несколько миллиардов частиц. Поэтому следует учитывать, что при анализе результатов измерений методами электронной

микроскопии имеет место обобщение данных, полученных на основе исследования небольшой выборки на весь образец.

Известен также подход, позволяющий определить аспектное отношение наностержней по измерению степени деполяризации лазерного излучения в жидкой дисперсии [21]. Однако применение данного подхода для анализа геометрических параметров наностержней имеет ряд ограничений. Во-первых, результаты в значительной степени зависят от наличия и концентрации в образце квазисферических примесей. Во-вторых, с использованием данного метода возможно определение только аспектного отношения наностержней, но не длины и диаметра цилиндрических наночастиц по отдельности.

Было проведено измерение геометрических параметров образцов жидких дисперсий наностержней

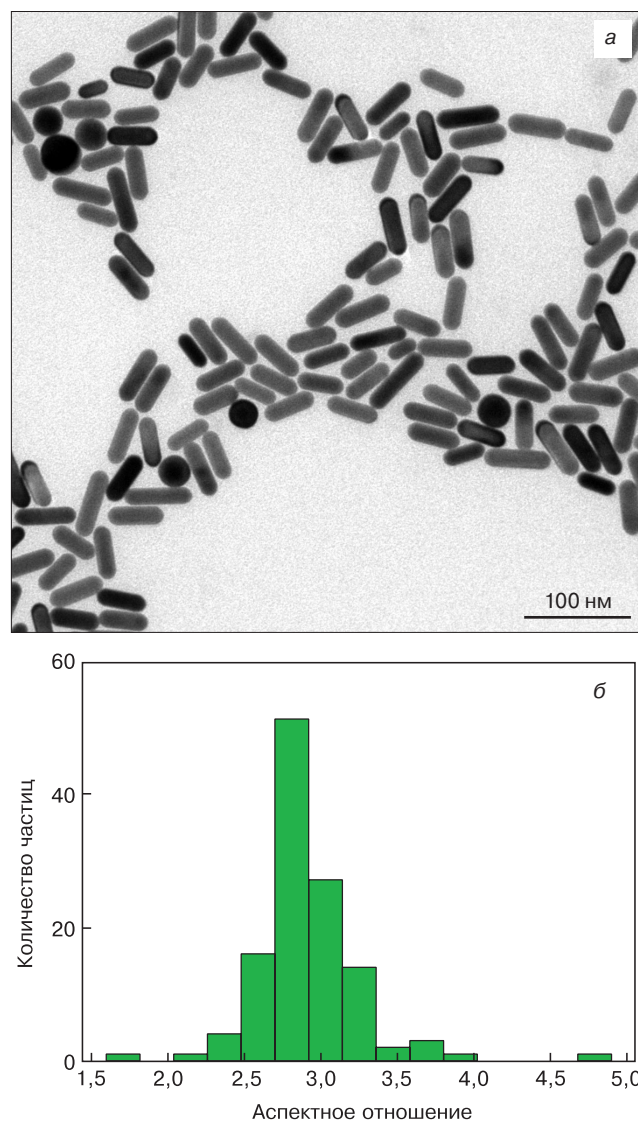


Рис. 1. Фрагмент микрофотографии образца № 3, полученной методом ПЭМ (а); распределение частиц в образце по аспектным отношениям, полученное на основе анализа микрофотографии (б)

Fig. 1. Fragment of a micrograph of sample No. 3, obtained by TEM (a); distribution of particles in a sample by aspect ratios, obtained on the basis of analysis of a micrograph (b)

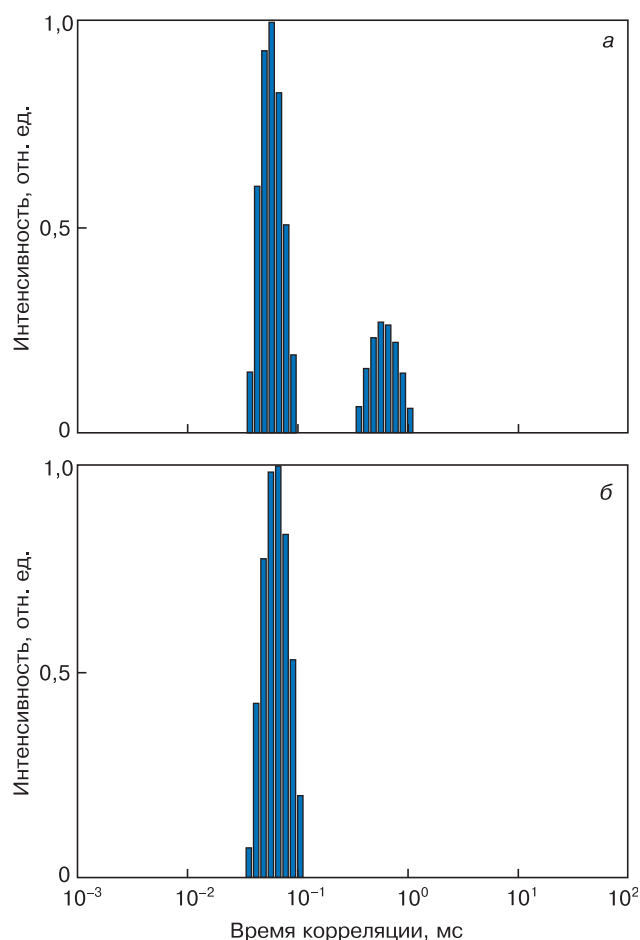


Рис. 2. Распределения времени корреляции для образца № 5 для случаев VV-поляризации (а), и VH-поляризации (б)
Fig. 2. Distribution of the correlation time for sample No. 5 for the cases of VV polarization (a), and VH polarization (b)

ней на основе анализа характеристик рассеянного света, методом ДДРС.

В ходе эксперимента для каждого образца проводилось не менее десяти измерений по 30 с автокорреляционной функции рассеянного света для случаев VV- и VH-поляризации. Измерение проводилось в автоматическом режиме при помощи программного обеспечения анализатора Photocor Complex.

На основе анализа АКФ для случаев VV- и VH-поляризации были получены характерные значения времени корреляции, связанные с поступательной и вращательной диффузией наночастиц (поступательная и вращательная мода). Для большинства измерений полученные распределения времени корреляции содержали два пика для VV-поляризации, и один пик для VH поляризации (рис. 2).

Поскольку известно, что для случая VV-поляризации характерные значения времени корреляции определяются поступательной и вращательной диффузией наночастиц, а для случая VH-поляризации только вращательной диффузией наночастиц, сопоставление полученных распределений позволило однозначно идентифицировать

поступательную и вращательную моды, на основе которых были рассчитаны коэффициенты поступательной и вращательной диффузии.

Следует отметить, что для каждого из исследованных образцов значения времени корреляции поступательной и вращательной моды значительно отличались друг от друга (на два порядка для наностержней с аспектным отношением, равным 2, и на порядок для наностержней с аспектным отно-

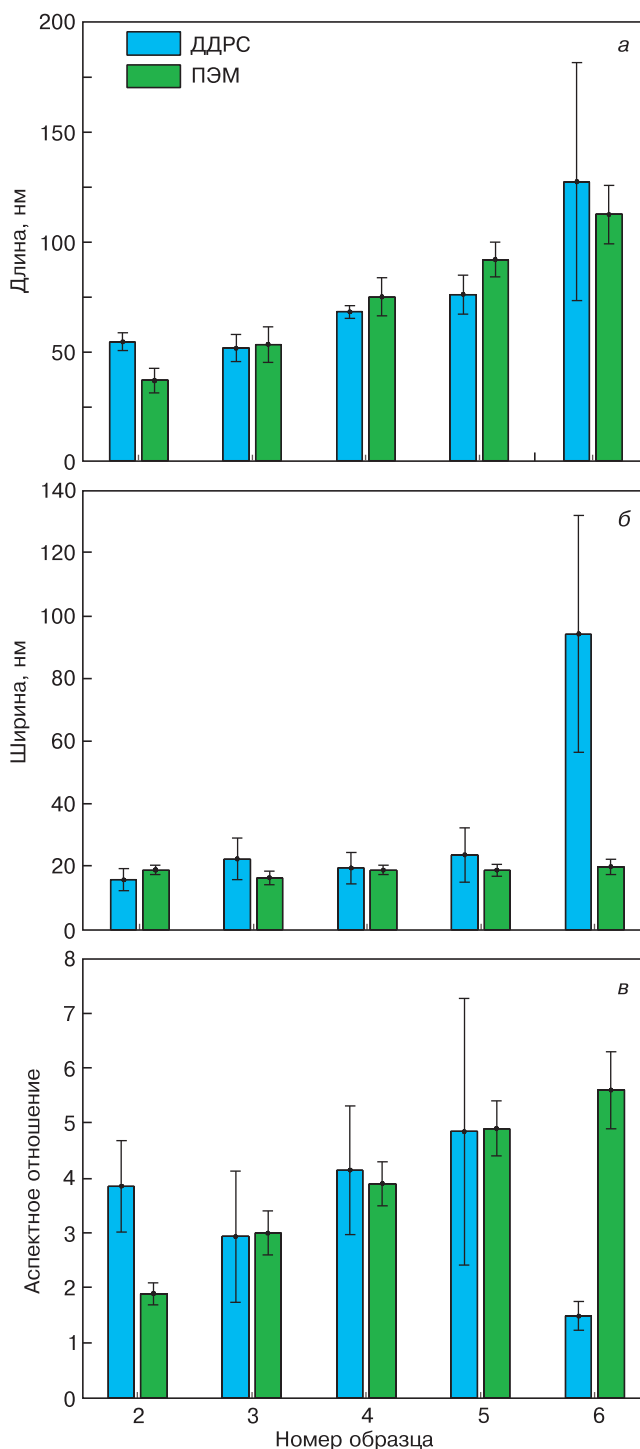


Рис. 3. Измеренные методами ДДРС и ПЭМ значения длины (а), ширины (б) и аспектного отношения (в)
Fig. 3. The values of length (a), width (б) and aspect ratio (в) measured by DDS and TEM methods

шением, равным 6). Принимая во внимание данный факт, можно сделать вывод о том, что, при наличии предварительной информации о геометрических параметрах исследуемых частиц (например, если известен диапазон возможных аспектных отношений для исследуемых образцов наностержней), проведение измерений при VН-поляризации не является необходимым.

Полученные результаты в сравнении с результатами анализа ПЭМ-изображений представлены на рис. 3.

Полученные результаты показывают, что для образцов № 3, 4 и 5 измеренные методом ДДРС значения находятся в достаточно хорошем соответствии с данными ПЭМ, в то время как для образцов № 2 и 6 характерны расхождения с данными ПЭМ. Это может объясняться следующим образом.

Для образца № 2 с аспектным отношением ~2 погрешность определения геометрических параметров, вероятно, связана с тем, что используемая модель применима для цилиндрических частиц с аспектными отношениями в диапазоне от 2 до 20 [20]. Таким образом, образец № 2 находится на границе допустимого диапазона. Следует также отметить, что реальная форма частиц отличается от идеальных цилиндров (за счет скругленных концов), причем, для образцов с меньшими аспектными отношениями это отличие более значительно (так для образца № 2 отношение площади боковой поверхности цилиндра к площади скругленных концов составляет ~0,8, в то время как для образца № 3 уже ~1,6).

В то же время, для образца № 6 расхождение результатов с данными ПЭМ может быть связано с особенностями самого образца жидкой дисперсии наночастиц, который более склонен к агрегации, нежели другие исследуемые образцы. Данное предположение далее подтверждается измерениями методами ДРС и АТН.

Наличие крупных примесей либо агрегатов частиц. Несмотря на то что классические методы ДРС и АТН не применимы для анализа геометрических параметров несферических наночастиц, исследование образцов жидких дисперсий наностержней данными методами позволяет сделать ряд выводов о некоторых других важных характеристиках, таких как наличие в образцах крупных примесей либо агрегатов частиц.

Так, в результате исследования образцов № 2—6 методами ДРС и АТН было установлено, что в распределении по размерам частиц образца № 6 присутствуют пики в районе нескольких десятков мкм, что может свидетельствовать о его загрязнении посторонними частицами, либо об агрегации частиц в образце.

Обработка ультразвуком в течение 10 мин. с частотой 22 кГц и мощностью 75 Вт привела к тому,

что при повторном измерении пик, соответствующий частицам больших размеров, почти полностью исчез, что подтверждает предположение о том, что частицы в образце № 6 склонны к агрегации при длительном хранении.

В результате проведенных исследований был сделан вывод о том, что метод ДРС более чувствителен к наличию в образцах жидкой дисперсии наночастиц крупных примесей либо агрегатов частиц в сравнении с методом АТН. Это связано с тем, что в процессе измерения методом ДРС регистрируется излучение, рассеянное одновременно на большом числе частиц. В то же время, из теории рассеяния света хорошо известна формула Рэлеяевского рассеяния для малых частиц радиуса R , с показателем преломления n_1 в жидкости с показателем преломления n_2 :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{16\pi^4 R^6}{r^2 \lambda^4} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \Psi, \quad (1)$$

где λ — длина волны падающего светового пучка; n — относительный показатель преломления (n_2/n_1); I_0 — интенсивность падающего излучения; I — интенсивность рассеянного излучения; r — расстояние от области рассеяния до точки наблюдения; Ψ — угол между направлением поляризации падающей волны и направлением рассеяния. Из формулы (1) можно видеть, что интенсивность рассеянного света определяется радиусом частицы в шестой степени. Таким образом, при анализе методом ДРС образцов наночастиц различных размеров, вклад в интенсивность рассеянного света от больших частиц будет значительно больше. В связи с этим, метод позволяет зарегистрировать даже небольшие концентрации крупных частиц в образце жидкой дисперсии.

Метод АТН также позволяет обнаружить присутствие в образце крупных частиц, однако, из-за того, что количество частиц, анализируемых в ходе одного измерения меньше, чем в методе ДРС, он менее чувствителен к наличию в образцах больших частиц.

В то же время, исследовать образец жидкой дисперсии наночастиц на предмет наличия агрегатов частиц с использованием метода ПЭМ весьма затруднительно, поскольку результаты анализа в большой степени зависят от способа и условий пробоподготовки. Как правило, невозможно определить, произошла ли агрегация в исходной суспензии частиц или при высушивании образца на подложке.

Степень монодисперсности. Важной характеристикой жидких дисперсий наночастиц является также степень монодисперсности образцов.

В первую очередь разброс частиц в образцах по размерам был оценен по результатам анализа изображений ПЭМ. Было установлено, что исследуемые образцы можно считать монодисперсными с отно-

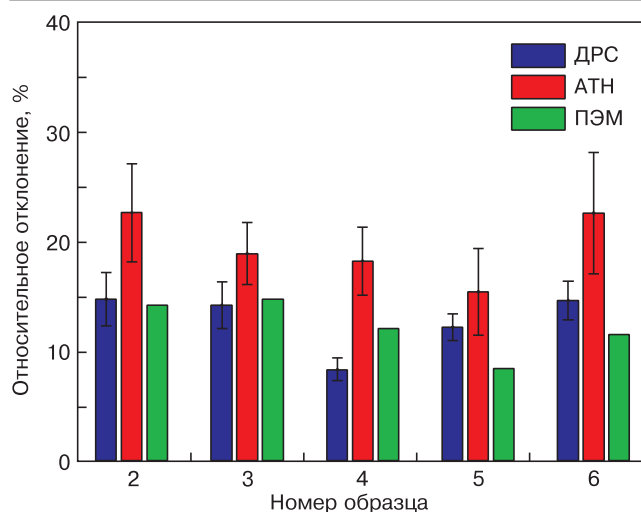


Рис. 4. Значения относительного отклонения размеров частиц на основе измерений методами ДРС, АТН и ПЭМ
Fig. 4. Values of the relative deviation of particle sizes based on measurements by DLS, ATN and TEM

сительными отклонениями по длине в 8—15 % и по диаметру в 7—12 %. Однако, следует учитывать, что при анализе ПЭМ-изображений в расчет принимается сравнительно малое количество частиц.

Для более статистически достоверной оценки степени монодисперсности исследуемых образцов применялись методы ДРС и АТН. Несмотря на то, что в обоих методах гидродинамический радиус автоматически рассчитывается в приближении для частиц сферической формы, степень монодисперсности образца можно оценить по значению полуширины пика в распределении частиц по размерам. При этом, особенно в методе ДРС, результат основан на анализе значительно большего количества частиц.

Поскольку распределения концентрации частиц в АТН и интенсивности рассеянного света в ДРС имеют форму, близкую к нормальному распределению, можно установить связь между полушириной пика F , определенной данными методами, и дисперсией σ^2 следующим образом:

$$F = 2\sqrt{2\ln(2)}\sigma \approx 2,355\sigma. \quad (2)$$

На рис. 4 представлено сравнение значений относительного отклонения по длине наностержней для ПЭМ и эквивалентному гидродинамическому радиусу частиц для ДРС и АТН. Можно видеть, что значения находятся в достаточно хорошем соответствии между собой.

Также было проведено измерение смеси образцов № 2 и 3 методами ДРС и АТН. Полученные значения относительного отклонения составили 27,3 % для ДРС и 34,5 % для АТН.

Таким образом, было показано, что на основе измерений методами ДРС и АТН возможно оценить степень монодисперсности жидкой дисперсии наностержней, что может быть полезно, например, для

оценки качества синтезированного образца наночастиц, оценки состояния образца жидкой дисперсии после длительного хранения и т. д.

Наличие квазисферических примесей. В случае таких частиц, как наностержни коллоидного золота, в образце жидкой дисперсии помимо цилиндрических частиц может присутствовать некоторое количество квазисферических примесей (рис. 1, а). Это связано с особенностями синтеза наностержней коллоидного золота.

В ряде практических применений наностержней коллоидного золота, а также для оценки качества синтезированного образца наночастиц в целом, важно иметь представление о наличии и концентрации квазисферических примесей в образце.

Количество квазисферических примесей может быть оценено на основании анализа ПЭМ изображений. Так, в ходе автоматического анализа изображений для исследуемых образцов наностержней квазисферические примеси были идентифицированы по значению параметра округлости k_c :

$$k_c = 4\pi \frac{A}{P^2}, \quad (3)$$

где A — площадь частицы; P — длина ее внешней границы на изображении. Таким образом значение $k_c = 1$ соответствует идеальной окружности, а значения k_c , приближающиеся к 0, соответствуют более вытянутой форме частиц.

По результатам анализа изображений было установлено, что количество примесей в образцах не превышает 10 % (рис. 5).

Очевидно, что оценка концентрации примесей в образце по данным ПЭМ является довольно грубой, поскольку при этом имеет место обобщение данных, полученных на основе исследования небольшой выборки на весь образец.

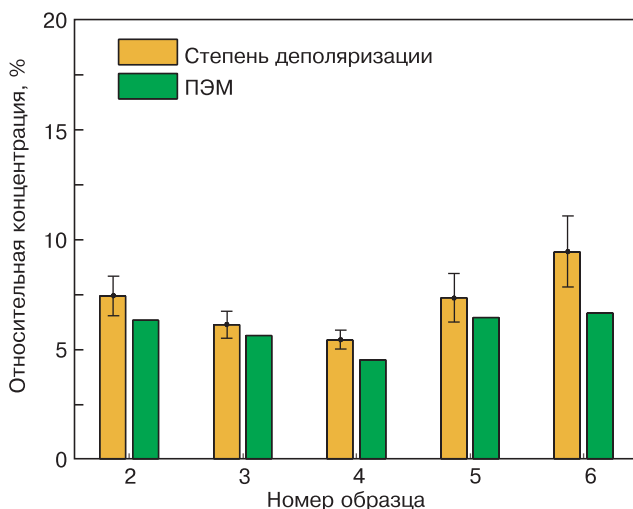


Рис. 5. Относительная концентрация квазисферических примесей на основе измерений степени деполяризации и ПЭМ

Fig. 5. Relative concentration of quasi-spherical impurities based on measurements of the degree of depolarization and TEM

Были проведены исследования образцов, представляющих собой дисперсии, содержащие смесь сферических и несферических наночастиц методами, основанными на рассеянии света.

При исследовании такими методами как ДРС и АТН, отличить на получаемых распределениях наностержней от квазисферических примесей возможно, только когда размеры примесей в значительной степени отличаются от размеров наностержней. В противном случае, разрешающей способности

методов оказывается недостаточно для того, чтобы отличить частицы разной формы, но близких размеров. Особенно это актуально для метода ДРС, который позволяет достоверно различать размеры фракций в полидисперсной системе только в случае, когда размер частиц отличается в 2 и более раз. В случае же, когда размеры примесей сопоставимы с размерами наностержней, различить их по результатам измерений обоими методами крайне затруднительно.

Однако, в ходе экспериментов было установлено, что по результатам измерений методом ДРС, информацию о концентрации квазисферических примесей в дисперсии цилиндрических наночастиц можно получить из соотношения вкладов в интенсивность рассеяния вращательной и трансляционной мод.

Так, из анализа распределений интенсивности рассеянного света для составной дисперсии наностержней коллоидного золота (образец № 3, средняя длина 51 нм, средний диаметр 17 нм, аспектное отношение 3) и наносфер коллоидного золота диаметром 90 нм, можно сделать вывод, что с увеличением концентрации наносфер в составной дисперсии вклад вращательной моды в общую интенсивность рассеяния уменьшается.

Из рис. 6 можно видеть, что для составной дисперсии наностержней и наносфер вклад вращательной моды (первый пик в распределении) в общую интенсивность рассеяния меньше, чем для исходной дисперсии наностержней (рис. 6, а и б).

Наличие небольшого пика, соответствующего вращательной моде, на распределении для дисперсии наносфер (рис. 6, в) связано с незначительным отличием формы наночастиц коллоидного золота от сферической.

Для распределений, представленных на рис. 5, вклады вращательной и поступательной мод в общую интенсивность рассеяния для исходной дисперсии наностержней составили 53 и 47 % соответственно, для составной дисперсии — 22 и 78 %, для дисперсии наносфер — 4 и 96 %.

Было установлено, что зависимость соотношения вкладов в интенсивность рассеяния вращательной и трансляционной мод от концентрации сферических частиц в смеси носит линейный характер. Таким образом, при условии предварительной калибровки, подход, основанный на измерении указанного соотношения, может быть использован для оценки концентрации квазисферических примесей в образцах жидких дисперсий наностержней.

Существует также подход к измерению концентрации квазисферических примесей в образцах несферических наночастиц, основанный на измерении степени деполяризации рассеянного света.

С использованием разработанной ранее модели для описания зависимости степени деполяризации лазерного излучения при рассеянии в жидкой

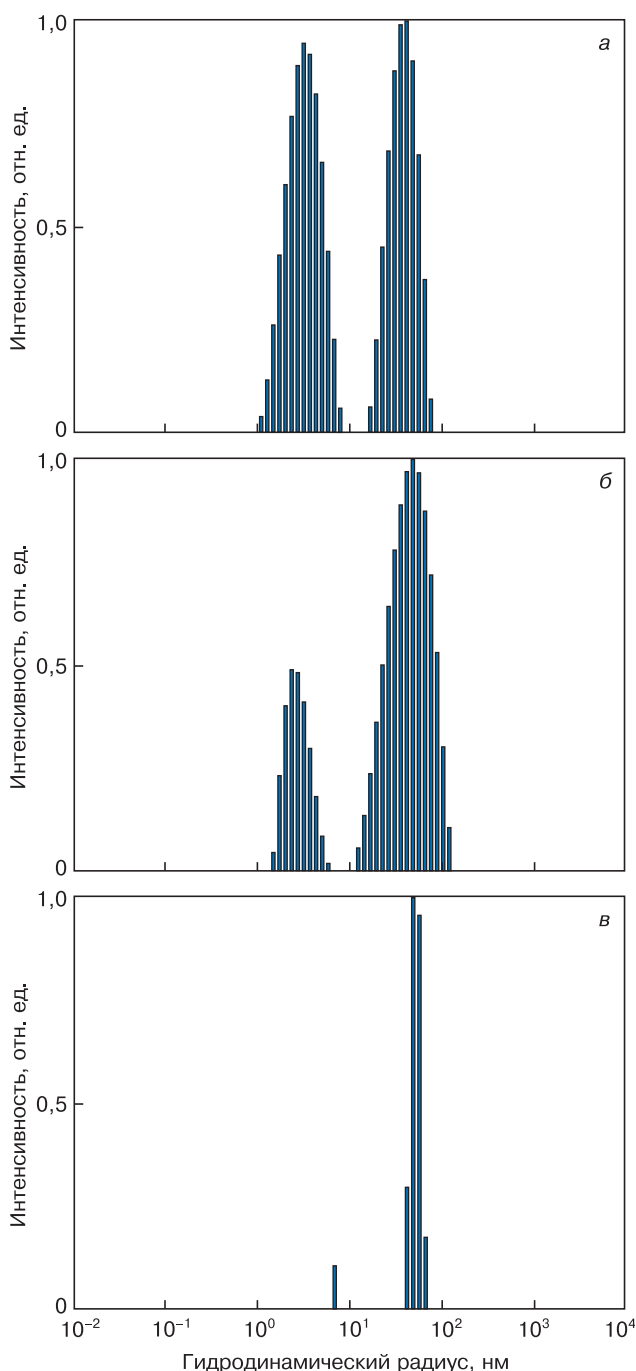


Рис. 6. Распределения интенсивности рассеянного света для дисперсии наностержней (а), составной дисперсии наностержней и наносфер (б), дисперсии наносфер (в)

Fig. 6. Distributions of scattered light intensity for dispersion of nanorods (a), composite dispersion of nanorods and nanospheres (b), dispersion of nanospheres (v)

дисперсии цилиндрических нанобъектов от их среднего аспектного отношения [21], были рассчитаны значения относительной концентрации примесей сферической формы в образцах № 2—6 (см. рис. 5).

Можно видеть, что результаты находятся в хорошем соответствии с данными ПЭМ. Однако, следует учитывать, что подход, основанный на измерении степени деполяризации лазерного излучения, применим только в случае, когда заведомо известно аспектное отношение наностержней в исследуемых дисперсиях наностержней.

Концентрация частиц в жидкой дисперсии.

В ряде практических применений наночастиц важным параметром является также концентрация частиц.

Среди рассмотренных методов только метод АТН дает возможность достаточно быстро и эффективно оценить концентрацию частиц в образце.

Была проведена оценка концентрации частиц в исследуемых образцах методом АТН. Она основывалась на измерении количества частиц в известном рассеивающем объеме, попадающем в кадр в процессе анализа (который определяется по известным геометрическим параметрам лазерного луча, а также полю зрения и глубине резкости системы регистрации прибора). Точность определения концентрации с использованием прибора контролировалась за счет проведения измерений калибровочных наночастиц полистирольного латекса в известной концентрации.

Измеренная концентрация частиц в образцах составила от 10^7 до 10^9 частиц на мл. В ходе измерений было установлено, что, поскольку имеет место обобщение данных, полученных на основе исследования сравнительно небольшой выборки на весь образец, результаты отдельных измерений одного образца могут в значительной степени варьироваться, особенно в случае малых концентраций частиц. Поэтому, для получения статистически достоверных результатов измерений концентрации методом АТН является необходимым проведение ряда повторных измерений одного образца.

Заключение

Были проведены исследования пяти образцов жидких дисперсий наностержней коллоидного золота с различными аспектными отношениями методами, основанными на рассеянии света: ДРС, ДДРС, АТН, измерение степени деполяризации. В качестве эталонного использовался метод ПЭМ.

Показаны преимущества и недостатки применения указанных методов при определении таких параметров жидких дисперсий наночастиц, как геометрические параметры, степень монодисперсности, концентрация частиц, наличие крупных примесей

либо агрегатов частиц, наличие квазисферических примесей.

Показано, что для измерения геометрических параметров жидких дисперсий наностержней коллоидного золота может применяться метод ДДРС. В сравнении с методом ПЭМ результаты измерений данным методом могут быть получены за короткое время, без использования дорогостоящего оборудования, являясь при этом более статистически достоверными, за счет измерений большего количества частиц. Однако при этом необходимо учитывать, что на результаты измерений данным методом может в значительной степени влиять присутствие крупных примесей либо агрегатов частиц в образце.

Наличие больших частиц в дисперсии, в свою очередь, может быть определено при помощи методов ДРС и АТН. При этом, метод ДРС более чувствителен к наличию в образце даже небольшого количества крупных примесей либо агрегатов. В то же время, исследовать образцы на предмет наличия агрегатов частиц с использованием метода ПЭМ, как правило, невозможно.

Степень монодисперсности жидкой дисперсии наностержней также может быть успешно оценена методами ДРС и АТН, причем в сравнении с ПЭМ результаты измерений можно считать в большей степени статистически достоверными, за счет анализа большего количества частиц.

Наличие и концентрация квазисферических примесей в образцах жидких дисперсий наностержней могут быть оценены на основе данных, полученных методом ДРС, а также на основе измерения степени деполяризации рассеянного света. В первом случае, для количественной оценки необходима предварительная калибровка с использованием эталонных частиц с известными геометрическими параметрами. Во втором случае, для получения информации о концентрации квазисферических примесей, необходимо иметь представление об аспектных отношениях наностержней в исследуемых дисперсиях, которая может быть получена с использованием таких методов как ДДРС либо ПЭМ.

Представленные результаты могут иметь практическое значение при исследовании жидких дисперсий несферических наночастиц.

Библиографический список

1. Huang X., Neretina S., El-Sayed M. Gold nanorods: from synthesis and properties to biological and biomedical applications // *Adv. Mater.* 2009. V. 21, Iss. 48. P. 4880—4910. DOI: 10.1002/adma.200802789
2. Хлебцов Н. Г. Оптика и биофотоника наночастиц с плазмонным резонансом // *Квантовая электроника*. 2008. Т. 38, № 6. С. 504—529.
3. Lee K. C. J., Chen Y.-H., Lin H.-Y., Cheng C.-C., Chen P.-Y., Wu T.-Y., Shih M.-H., Wei K.-H., Li L.-J., Chang C.-W. Plasmonic gold nanorods coverage influence on enhancement of the photoluminescence of two-dimensional MoS_2 monolayer // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. Art. No. 16374. DOI: 10.1038/srep16374

4. Liang Z., Sun J., Jiang Y., Jiang L., Chen X. Plasmonic enhanced optoelectronic devices // *Plasmonics*. 2014. V. 9. P. 859—866. DOI: 10.1007/s11468-014-9682-7
5. Reiser B., González-García L., Kanelidis I., Maurera J. H. M., Kraus T. Gold nanorods with conjugated polymer ligands: sintering-free conductive inks for printed electronics // *Chem. Sci.* 2016. Iss. 7. P. 4190—4196. DOI: 10.1039/c6sc00142d
6. Wu B., Liu D., Mubeen S., Chuong T. T., Moskovits M., Stucky G. D. Anisotropic growth of TiO₂ onto gold nanorods for plasmon-enhanced hydrogen production from water reduction // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138, Iss. 4. P. 1114—1117. DOI: 10.1021/jacs.5b11341
7. Shen G., Chen D. One-dimensional nanostructures for electronic and optoelectronic devices // *Front. Optoelectron. China*. 2010. V. 3, Iss. 2. P. 125—138. DOI: 10.1007/s12200-010-0001-4
8. Mahmoud A. Y., Zhang J., Ma D., Izquierdo R., Truong V.-V. Optically-enhanced performance of polymer solar cells with low concentration of gold nanorods in the anodic buffer layer // *Organic Electron.* 2012. V. 13, Iss. 12. P. 3102—3107. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.09.015
9. Liu C., Zhao C., Zhang X., Guo W., Liu K., Ruan S. Unique gold nanorods embedded active layer enabling strong plasmonic effect to improve the performance of polymer photovoltaic devices // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120, Iss. 11. P. 6198—6205. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00459
10. Chon J. W. M., Bullen C., Zijlstra P., Gu M. Spectral encoding on gold nanorods doped in a silica sol-gel matrix and its application to high-density optical data storage // *Adv. Funct. Mater.* 2007. V. 17, Iss. 6. P. 875—880. DOI: 10.1002/adfm.200600565
11. Zijlstra P., Chon J., Gu M. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods // *Nature*. 2009. V. 459. P. 410—413. DOI: 10.1038/nature08053
12. Du Y., Jiang Q., Beziere N., Song L., Zhang Q., Peng D., Chi C., Yang X., Guo H., Diot G., Ntziachristos V., Ding B., Tian J. DNA-nanostructure-gold-nanorod hybrids for enhanced in vivo optoacoustic imaging and photothermal therapy // *Adv. Mater.* 2016. V. 28, Iss. 45. P. 10000—10007. DOI: 10.1002/adma.201601710
13. Li Z., Huang H., Tang S., Li Y., Yu X.-F., Wang H., Li P., Sun Z., Zhang H., Liu C., Chu P. K. Small gold nanorods laden macrophages for enhanced tumor coverage in photothermal therapy // *Biomaterials*. 2016. V. 74. P. 144—154. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2015.09.038
14. Jain P. K., Lee K. S., El-Sayed I. H., El-Sayed M. A. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110, Iss. 14. P. 7238—7248. DOI: 10.1021/jp057170o
15. Davis M., Chen Z., Shin D. Nanoparticle therapeutics: an emerging treatment modality for cancer // *Nature Rev. Drug Discovery*. 2008. V. 7, Iss. 9. P. 771—782. DOI: 10.1038/nrd2614
16. Mackey M., Ali M., Austin L., Near R., El-Sayed M. The most effective gold nanorod size for plasmonic photothermal therapy: theory and in vitro experiments // *J. Phys. Chem. B*. 2014. V. 118, Iss. 5. P. 1319—1326. DOI: 10.1021/jp409298f
17. Буров А. М., Ханадеев В. А., Хлебцов Б. Н., Хлебцов Н. Г. Настройка плазмонного резонанса золотых наностержней методом контролируемого травления // *Коллоидный журнал*. 2015. Т. 77, № 5. С. 659—668.
18. Xu R. Light scattering: A review of particle characterization applications // *Particuology*. 2014. V. 18. P. 11—21. DOI: 10.1016/j.partic.2014.05.002
19. Lehner D., Lindner H., Glatzer O. Determination of the translational and rotational diffusion coefficients of rod-like particles using depolarized dynamic light scattering // *Langmuir*. 2000. V. 16, Iss. 4. P. 1689—1695. DOI: 10.1021/la9910273
20. Tirado M., Martinez C., de la Torre J. G. 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, Iss. 4. P. 2047—2052. DOI: 10.1063/1.447827
21. Терещенко С., Бурнаевский И., Долгушин С., Шалаев П. Определение состава жидких полидисперсий цилиндрических микроорганизмов по степени деполаризации лазерного излучения // *Медицинская техника*. 2016. № 6. С. 17—21.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 14.584.21.0021, идентификатор RFMEFI58417X0021).

Авторы выражают благодарность Б. Н. Хлебцову, сотруднику лаборатории нанобиотехнологии ИБФРМ РАН, за предоставленные образцы наночастиц коллоидного золота.

Статья поступила в редакцию 17 апреля 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 2, pp. 116—126. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-116-126

Study of colloidal dispersions of gold nanorods using light scattering methods

P. V. Shalaev^{1,*}, P. A. Monakhova¹, S. A. Tereshchenko¹

*National Research University of Electronic Technology,
1 Shokin Sq., Zelenograd, Moscow, 124498, Russia*

Abstract. Five samples of colloidal dispersions of gold nanorods with various aspect ratio were studied using methods based on light scattering. Transmission electron microscopy was used as a reference method. The advantages and disadvantages of the dynamic light scattering and nanoparticle tracking analysis methods for determination of the geometric parameters of nanoparticles, their concentration, monodispersity, as well as for detection of large aggregates and quasispherical impurities were given. It was shown that the method of depolarized dynamic light scattering can be used for determination of the geometric parameters of liquid dispersions of colloidal gold nanorods. Moreover, it was found that the presence of large impurities or particle aggregates in the sample strongly affects the measurement results. The presence of large

Information about authors:

Pavel V. Shalaev^{1,*}: PhD Student (shalaev.pv@gmail.com); **Polina A. Monakhova**^{1,*}: Student (mpolina09@mail.ru); **Sergey A. Tereshchenko**^{1,*}: Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor (tsa@miee.ru)

* Corresponding author

particles in the dispersion can be determined using dynamic light scattering or nanoparticle tracking analysis methods. The method of dynamic light scattering was also found to be more sensitive to the presence of even a small amount of large impurities or aggregates in the sample. The monodispersity of a liquid dispersion of nanorods can also be estimated by dynamic light scattering and nanoparticle tracking analysis methods, and, comparing to electron microscopy, the measurement results can be considered more statistically reliable due to the analysis of a larger number of particles. It was found that the increase of spherical particles concentration in the composite dispersion of nanospheres and nanorods leads to a decrease in the contribution of the rotational mode in the total scattering intensity. In addition, the concentration of quasi-spherical impurities in samples of liquid dispersions of colloidal gold nanorods was calculated based on measurements of the depolarization degree of scattered light.

Keywords: nonspherical nanoparticles, nanorods, colloidal gold, dynamic light scattering, nanoparticle tracking analysis, depolarization of light

References

- Huang X., Neretina S., El-Sayed M. Gold nanorods: from synthesis and properties to biological and biomedical applications. *Adv. Mater.* 2009, vol. 21, no. 48, pp. 4880—4910. DOI: 10.1002/adma.200802789
- Khlebtsov N. Optics and biophotonics of nanoparticles with a plasmon resonance. *Quantum Electronics*. 2008, vol. 38, no. 6, pp. 504—529. (In Russ.). DOI: 10.1070/QE2008v038n06A-BEH013829
- Lee K. C. J., Chen Y.-H., Lin H.-Y., Cheng C.-C., Chen P.-Y., Wu T.-Y., Shih M.-H., Wei K.-H., Li L.-J., Chang C.-W. Plasmonic gold nanorods coverage influence on enhancement of the photoluminescence of two-dimensional MoS₂ monolayer. *Sci. Rep.* 2015, vol. 5, p. 16374. DOI: 10.1038/srep16374
- Liang Z., Sun J., Jiang Y., Jiang L., Chen X. Plasmonic enhanced optoelectronic devices. *Plasmonics*. 2014, vol. 9, pp. 859—866. DOI: 10.1007/s11468-014-9682-7
- Reiser B., González-García L., Kanelidis I., Maurera J. H. M., Kraus T. Gold nanorods with conjugated polymer ligands: sintering-free conductive inks for printed electronics. *Chem. Sci.* 2016, no. 7, pp. 4190—4196. DOI: 10.1039/c6sc00142d
- Wu B., Liu D., Mubeen S., Chuong T. T., Moskovits M., Stucky G. D. Anisotropic growth of TiO₂ onto gold nanorods for plasmon-enhanced hydrogen production from water reduction. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, vol. 138, no. 4, pp. 1114—1117. DOI: 10.1021/jacs.5b11341
- Shen G., Chen D. One-dimensional nanostructures for electronic and optoelectronic devices. *Front. Optoelectron. China*. 2010, vol. 3, no. 2, pp. 125—138. DOI: 10.1007/s12200-010-0001-4
- Mahmoud A. Y., Zhang J., Ma D., Izquierdo R., Truong V.-V. Optically-enhanced performance of polymer solar cells with low concentration of gold nanorods in the anodic buffer layer. *Organic Electron.* 2012, vol. 13, no. 12, pp. 3102—3107. DOI: 10.1016/j.orgel.2012.09.015
- Liu C., Zhao C., Zhang X., Guo W., Liu K., Ruan S. Unique gold nanorods embedded active layer enabling strong plasmonic effect to improve the performance of polymer photovoltaic devices. *J. Phys. Chem. C*. 2016, vol. 120, no. 11, pp. 6198—6205. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00459
- Chon J. W. M., Bullen C., Zijlstra P., Gu M. Spectral encoding on gold nanorods doped in a silica sol-gel matrix and its application to high-density optical data storage. *Adv. Funct. Mater.* 2007, vol. 17, no. 6, pp. 875—880. DOI: 10.1002/adfm.200600565
- Zijlstra P., Chon J., Gu M. Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods. *Nature*. 2009, vol. 459, pp. 410—413. DOI: 10.1038/nature08053
- Du Y., Jiang Q., Beziere N., Song L., Zhang Q., Peng D., Chi C., Yang X., Guo H., Diot G., Ntziachristos V., Ding B., Tian J. DNA-nanostructure—gold-nanorod hybrids for enhanced in vivo optoacoustic imaging and photothermal therapy. *Adv. Mater.* 2016, vol. 28, no. 45, pp. 10000—10007. DOI: 10.1002/adma.201601710
- Li Z., Huang H., Tang S., Li Y., Yu X.-F., Wang H., Li P., Sun Z., Zhang H., Liu C., Chu P. K. Small gold nanorods laden macrophages for enhanced tumor coverage in photothermal therapy. *Biomaterials*. 2016, vol. 74, pp. 144—154. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2015.09.038
- Jain P. K., Lee K. S., El-Sayed I. H., El-Sayed M. A. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine. *J. Phys. Chem. B*. 2006, vol. 110, no. 14, pp. 7238—7248. DOI: 10.1021/jp057170o
- Davis M., Chen Z., Shin D. Nanoparticle therapeutics: an emerging treatment modality for cancer. *Nature Rev. Drug Discovery*. 2008, vol. 7, no. 9, pp. 771—782. DOI: 10.1038/nrd2614
- Mackey M., Ali M., Austin L., Near R., El-Sayed M. The most effective gold nanorod size for plasmonic photothermal therapy: theory and in vitro experiments. *J. Phys. Chem. B*. 2014, vol. 118, no. 5, pp. 1319—1326. DOI: 10.1021/jp409298f
- Khanadeev V., Khlebtsov N., Burov A., Khlebtsov B. Tuning of plasmon resonance of gold nanorods by controlled etching. *Colloid Journal*. 2015, vol. 77, no. 5, pp. 652—660. DOI: 10.1134/S1061933X15050117
- Xu R. Light scattering: A review of particle characterization applications. *Particuology*. 2014, vol. 18, pp. 11—21. DOI: 10.1016/j.partic.2014.05.002
- Lehner D., Lindner H., Glatzer O. Determination of the translational and rotational diffusion coefficients of rod-like particles using depolarized dynamic light scattering. *Langmuir*. 2000, vol. 16, no. 4, pp. 1689—1695. DOI: 10.1021/la9910273
- Tirado M., Martínez C., de la Torre J. G. Comparison of theories for the translational and rotational diffusion coefficients of rod-like macromolecules. Application to short DNA fragments. *J. Chem. Phys.* 1984, vol. 81, no. 4, pp. 2047—2052. DOI: 10.1063/1.447827
- Tereshchenko S., Burnaevsky I., Dolgushin S., Shalaev P. Determination of the composition of liquid polydispersions of cylinder-like microorganisms from the laser depolarization degree. *Bio-medical Engineering*. 2017, vol. 50, no. 6, pp. 385—389. DOI: 10.1007/s10527-017-9661-3

Acknowledgment. This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (agreement No. 14.584.21.0021, identifier RFMEFI58417X0021). The authors express their gratitude to the employee of the Laboratory of Nanobiotechnology of the Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences B. N. Khlebtsov, for the provided samples of colloidal gold nanoparticles.

Received April 17, 2020

* * *