

基于偏振图像动态光散射的非球形纳米颗粒测量

王炳尧, 蔡小舒, 蔡天意, 周 鹭

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 纳米材料的功能特性与其粒度和形貌有很大关系。图像动态光散射法是一种快速、准确、非接触的纳米颗粒测量方法。将图像动态光散射与偏振散射结合, 提出了一种测量非球形纳米颗粒形貌的方法。根据偏振散射理论, 当入射光为垂直线偏振光, 颗粒的散射光在不同偏振方向的偏振散射特性与颗粒的形貌有关, 可以用线偏振度参数描述。在 90° 散射角方向采用偏振相机, 对球形和非球形纳米颗粒在 0° , 45° , 90° , 135° 偏振方向上的动态光散射信号进行测量, 结果表明: 球形颗粒的线偏振度接近 1, 八面体颗粒的线偏振度略小于 1, 棒状颗粒的线偏振度小于 1 且随长径比增加而减小, 纳米片及纳米线等非球形颗粒的线偏振度都有不同程度的减小。定义线偏振度为光学球体度, 用以表征颗粒形貌, 采用偏振图像动态光散射方法可以快速测量纳米颗粒的形貌分布。

关键词: 动态光散射法; 纳米颗粒; 颗粒形貌; 偏振光散射; 分布

中图分类号: O 436 **文献标志码:** A

Measurement of non-spherical nanoparticles based on polarized image dynamic light scattering

WANG Bingyao, CAI Xiaoshu, CAI Tianyi, ZHOU Wu

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The functional properties of nanomaterials are closely related to their particle size and morphology. Image dynamic light scattering is a fast, accurate, non-contact method for measuring nanoparticles. Combining image dynamic light scattering with polarization scattering, a method for measuring the morphology of non-spherical nanoparticles was proposed. Theoretical analysis showed if the incident light was vertically linearly polarized, the scattered light at different polarization direction

收稿日期: 2023-04-20

基金项目: 上海市科学技术委员会扬帆计划资助项目 (22YF1429600)

第一作者: 王炳尧 (1997-), 男, 硕士研究生。研究方向: 非球形纳米颗粒形貌测量。E-mail: 1514578588@qq.com

通信作者: 蔡小舒 (1955-), 男, 教授。研究方向: 光散射和超声颗粒测量、两相流在线测量技术。E-mail: usst_caixs@163.com

引文格式: 王炳尧, 蔡小舒, 蔡天意, 等. 基于偏振图像动态光散射的非球形纳米颗粒测量[J]. 上海理工大学学报, 2024, 46(4): 382-391. DOI: 10.13255/j.cnki.jusst.20230421003

Citation: WANG Bingyao, CAI Xiaoshu, CAI Tianyi, et al. Measurement of non-spherical nanoparticles based on polarized image dynamic light scattering[J]. Journal of University of Shanghai for Science and Technology, 2024, 46(4): 382-391.

related to the shape of measured particles. A polarizing camera was used to measure the dynamic light scattering signals of spherical and non-spherical particles at 0° (vertical direction), 45° , 90° (horizontal direction) and 135° at 90° scattering angle. The results show that the degree of linear polarization of spherical particles is close to 1, that of octahedral particles is slightly less than 1, and that of rod particles is less than 1. The degree of linear polarization of non-spherical particles such as nanoplates and nanowires has been reduced to different degrees. The linear degree of polarization was defined as the optical sphericity to characterize the particle morphology. The particle morphology distribution of nanoparticles can be rapidly measured by using the polarization image dynamic light scattering method.

Keywords: *dynamic light scattering; nanoparticle; particle morphology; polarized light scattering; distribution*

纳米颗粒的特性不仅取决于颗粒的粒径, 其形貌结构也是影响其性能的重要参数。医疗、工业应用等许多领域对纳米颗粒的形状有着特定的要求。医学上, 一维形貌的纳米线状颗粒对肿瘤细胞具有更好的基因转染和内吞作用^[1]。不同类型的病毒其形状也有区别, 纳米颗粒形貌测量对病毒检测也有重要作用^[2]。化疗中, 纳米颗粒装载的药物能在耐药细胞株上产生明显高于普通药物的治疗效果^[3]。二维片状石墨烯是继零维球形富勒烯和一维中空管型碳纳米管之后的新型碳材料, 它具有显著的量子隧道效应和量子霍尔效应, 以及优异的力学、导电和导热等性能, 被广泛应用于材料领域^[4]。非球形纳米颗粒的功能特异性使得纳米颗粒的形貌测量成为学术界和产业界共同关注的问题。透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM)、扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 和原子力显微镜 (atomic force microscope, AFM) 通常用于测量纳米颗粒的二维投影大小和形状。Attota 等^[5]提出了将 AFM 和 SEM 结合起来测量纳米颗粒的三维形状。电子层析成像是一种测量纳米颗粒三维形状的简单方法, 但其准确性会受到多种因素的影响, 例如重建算法的选择^[6]。然而, 目前这些方法不仅成本昂贵, 测量耗时, 操作复杂, 而且单次测量样本数量较少。所以迫切需要发展一种成本相对低廉且便捷高效的纳米颗粒形貌粒径测量方法。

动态光散射法 (dynamic light scattering, DLS) 又称光子相关光谱法 (photon correlation spectroscopy, PCS), 是通过研究颗粒布朗运动所产生的散射光在一个或多个散射角上光强随时间的涨落现象, 分析纳米粒子在布朗运动中的电场自相关函数

(electric field autocorrelation function, EACF) 来获取待测颗粒尺度信息的有效技术^[7-9]。

图像动态光散射 (image-based dynamic light scattering, IDLS)^[10] 是一种新发展的动态光散射纳米颗粒粒度测量方法, 与传统动态光散射的区别在于用空间相关代替时间相关, 以及数据处理方法不同。传统动态光散射测量系统中采用的探测器为光电倍增管 (photo-multiplier tube, PMT), 通过记录光子数来收集颗粒布朗运动引起的光强信息, 对光强计数值进行自相关运算得到自相关函数, 然后使用 CONTIN 等算法对相关函数进行反演, 从而得到粒度分布。图像动态光散射法则采用相机作为探测器, 相机的 CMOS/CCD 阵列相当于数以万计的探测器单元同时进行测量, 大大缩短了测量时间, 并采用二维相关算法处理图像, 得到颗粒的粒径。

固定取向的非球形粒子不仅可以改变入射光束通过粒子后的能量特性, 还可以改变其偏振状态。这种现象称为散射介质的二向色性, 它是由于入射光不同偏振分量的消光值不同造成的^[11]。理论方面, 有许多学者已经对非球形颗粒的光散射特性进行了计算研究。常见的方法有 TMM (T-matrix method)、FDTD (finite difference time domain method)、DDA (discrete dipole approximation) 等^[12]。2017 年, 陈玥蓉^[13]对椭球颗粒进行了 T 矩阵计算模拟, 指出线偏振度对颗粒形貌较为敏感, 并选取了 85° 散射角下的 K2 (线偏振度) 指标作为颗粒物形态表征参数。Mukherjee 等^[14]利用阿姆斯特丹离散偶极近似 (Amsterdam discrete dipole approximation, ADDA) 对非球形颗粒进行单次散射模拟, 指出后向散射

线偏振度对非球形的敏感性,也可用于量化粒子的非球形。2012年,Glidden等^[15]提出了一种测量纳米棒长度的偏振动态光散射方法,利用不同的粒子几何模型,从平移弛豫率和旋转弛豫率直接推导出了粒子的尺寸。刘泽奇等^[16]在IDLS的基础上,发展出了基于去偏振-偏振图像动态光散射法(depolarized-polarized image-based dynamic light scattering, DIDLS),实现了对不同棒状金纳米颗粒长径比的测量。然而,纳米颗粒的形貌各异,长径比无法描述各种纳米颗粒的形貌特征。因此,本文在DIDLS基础上对纳米颗粒的形貌测量进行了进一步研究,旨在发展一种快速测量纳米颗粒形貌的方法,可用于任意未知纳米颗粒的形貌测量。

1 基本原理

1.1 图像动态光散射

介质中的纳米颗粒不断做布朗运动,使得颗粒的散射光信号产生随机涨落。颗粒粒径小,颗粒的布朗运动快,其散射光信号的随机涨落也快;颗粒粒径大,颗粒的布朗运动慢,其散射光信号的随机涨落也就慢。颗粒散射光强的波动频率与颗粒扩散系数可以用归一化光强自相关函数和 $g^{(2)}(\tau)$ 和 $g^{(1)}(\tau)$ 来表示。

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t) \times I(t+\tau) \rangle}{\langle I^2(t) \rangle} = 1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (1)$$

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle A(\mathbf{q}, \tau) A^*(\mathbf{q}, 0) \exp(i\mathbf{q} \Delta \mathbf{r}) \rangle}{\langle |A(\mathbf{q}, 0)|^2 \rangle} \quad (2)$$

式中: $\langle \rangle$ 表示取总时间的平均值,包含了对于时间相干性和空间相干性的度量;迟豫时间 τ 是指探测器接收散射光信号之间的时间间隔; $I(t)$ 为 t 时刻的光强; β 是仪器常数; $\mathbf{q}$ 是散射矢量;对于单分散颗粒, $A(\mathbf{q}, \tau)$ 是粒子的散射振幅; $\Delta \mathbf{r} = \mathbf{R}(\tau) - \mathbf{R}(0)$ 为颗粒扩散运动的位移。

对于单相均匀的悬浮液的颗粒系, $A(\mathbf{q}, \tau) = 1$,上两式可以简化为

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-\Gamma\tau) \quad (3)$$

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta \exp(-2\Gamma\tau) \quad (4)$$

$$G(\tau) = A(1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2) - 1 \quad (5)$$

式中: $G(\tau)$ 为时间自相关函数,它是包含了时间相干性和空间相干性的度量^[17]。 A 为自相关曲线的

基线,在本文方法中 A 等于1。

对于球形颗粒,衰减线宽 Γ 与颗粒的平移扩散系数 D_T 满足

$$\Gamma = D_T q^2 \quad (6)$$

式中, $\mathbf{q}$ 是散射矢量,其模长为激光波长 λ 和散射角 θ 的函数

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \times \sin(\theta/2) \quad (7)$$

式中: n 是分散介质的折射率。

根据斯托克斯-爱因斯坦关系式(Stokes-Einstein relation),最终可求得颗粒的粒径为

$$x = \frac{k_B T}{3\pi\eta D_T} \quad (8)$$

式中: k_B 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度; η 为分散介质的黏度系数; x 为流体动力学直径(hydrodynamic diameter)。

在图像动态光散射(IDLS)中采用CCD/CMOS相机作为探测器, $G(\tau)$ 由下式表示:

$$G(\tau) = \frac{\sum_m \sum_n (C_{m,n} - \bar{C})(B_{m,n} - \bar{B})}{\sqrt{(\sum_m \sum_n (C_{m,n} - \bar{C})^2)(\sum_m \sum_n (B_{m,n} - \bar{B})^2)}} \quad (9)$$

式中: $C_{m,n}$, $B_{m,n}$ 为两幅图像在第 m 行和第 n 列像素的灰度值; $\bar{C}$ 和 $\bar{B}$ 分别为图像C和图像B所有像素灰度值的平均值。偏振图像动态光散射(polarized image-based dynamic light scattering, PIDLS)即在原有的探测器前增加了偏振组件,可同时获得散射光的光强信息和偏振信息。

1.2 球形度与偏振光的表征

球形度是衡量颗粒三维形貌最常用的指标之一。Wadell^[18]给出了球形度的定义,将物体的球形度 Ψ 定义为标称表面积(与物体体积相同的球体表面积)与物体实际表面积之比。已知任何三维物体的表面积和体积,则可以计算其球形度。

$$\Psi = \frac{S_n}{S_a} \quad (10)$$

式中: S_n 和 S_a 分别为标称表面积与颗粒实际表面积^[19]。但实际情况下,测量纳米颗粒的实际表面积是非常困难的。因而,需要寻求其他类似的易于测量的参数来表征纳米颗粒形貌。

用偏振散射光描述颗粒形貌信息,这要求偏振光信息不仅要表达完整而且要易于测量。Stokes向量 $\mathbf{S}$ 包含4个分量,分别用 $\mathbf{S}_0$, $\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_2$ 和 $\mathbf{S}_3$ 表

示, 是基于 4 个易于测量的不同偏振方向光强之差对偏振光进行完整描述。其表达式如下

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I \\ Q \\ U \\ V \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_0 + I_{90} \\ I_0 - I_{90} \\ I_{45} - I_{135} \\ I_R + I_L \end{pmatrix} \quad (11)$$

式中: I_0 , I_{90} , I_{45} , I_{135} , I_R , I_L 分别为光强的 0° 偏振分量、 90° 偏振分量、 45° 偏振分量、 135° 偏振分量、右旋偏振分量以及左旋偏振分量。偏振度 Φ_{DoP} 是表征偏振态随机性的斯托克斯参数的度量, 定义为

$$\Phi_{\text{DoP}} = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0} \quad (12)$$

对于完全偏振光

$$S_0^2 = S_1^2 + S_2^2 + S_3^2 \quad (13)$$

即完全偏振光的偏振度为 1。

线偏振度 (degree of linear polarization, DoLP)^[20] 可以表示为

$$\Phi_{\text{DoLP}} = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2}}{S_0} \quad (14)$$

利用偏振相机测得 4 个偏振方向的散射光强, 即可通过式 (11) 和 (14) 计算颗粒的线偏振度。

2 实验系统与样品颗粒

实验系统如图 1 所示, 垂直线偏振激光器发射出的 650 nm 波长的激光经过偏振片到达样品池, 偏振相机在 90° 散射角上收集 4 个偏振方向 0° , 45° , 90° , 135° 上的散射光信号, 随后输入计算机进行数据处理。

偏振相机采用的是 LUCID Vision Labs 公司生产的 PHX050S-P/Q, 其偏振传感器原理图如图 2 所示。该相机的 CMOS 传感器的分辨率为 $2\,448\text{ px} \times 2\,048\text{ px}$, 像素单元的大小为 $3.45\text{ }\mu\text{m}$ (宽) $\times$ $3.45\text{ }\mu\text{m}$ (高)。CMOS 传感器每 4 个像素上有一组偏振阵列滤滤波器和微透镜, 可以分别收集 4 个偏振方向 0° , 45° , 90° , 135° 的散射光。拍摄过程中相机自带的软件会将 4 个偏振方向的像素信息统合, 拍一张照片即可得到同一位置的 4 张偏振照片。实验所需光强数据选择中间光带处 $640\text{ px} \times 20\text{ px}$ 的范围拍摄照片所得, 每个偏振方向的照片像素为 $320\text{ px} \times 10\text{ px}$ 。在 1 000 帧的帧率下每次拍摄 1 000 张照片, 按前述方法进行数据处理。

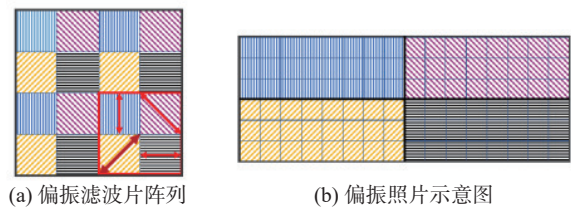


图 2 偏振相机传感器原理图
Fig.2 Principle diagram of polarization camera sensor

实验研究所用的纳米颗粒样品包括球形聚苯乙烯标准颗粒 ($122\text{ nm} \pm 3\text{ nm}$, Duke 公司)、3 种 MOF-199 八面体颗粒 (89 , 121 , 223 nm , 上海科技大学)、3 种银纳米片颗粒 A, B 和 C (50 nm , 中国科学技术大学)、4 种金纳米棒颗粒 ($20\text{ nm} \times 34\text{ nm}$, $20\text{ nm} \times 46\text{ nm}$, $20\text{ nm} \times 51\text{ nm}$, $20\text{ nm} \times 60\text{ nm}$, 国家纳米中心)、银纳米线 ($\Phi 20\text{ nm}$, 中国科学技术大学)。实验样品在测量前经超声分散, 防止纳米颗粒团聚, 同时稀释样品到合适的浓度, 保证散射光信号强度适宜。部分非球形颗粒的电镜照片如图 3 所示。

3 结果与分析

对不同形貌的纳米颗粒进行 PIDLS 测量, 并对所得数据进行归一化处理。部分样品的偏振散射光强如图 4 所示, 每个样品测量 1 000 组数据, 每次用 4 个偏振方向的光强对 I_0 光强作归一化。根据图 4(h) 可知, 球形颗粒在 45° 和 135° 偏振方向上的归一化散射光强为 0° 上的一半, 90° 偏振方向上的散射光强近似为零。非球形颗粒在 90° 偏振方向上的散射光强与球形颗粒相比有明显增强, 45° 和 135° 偏振方向上的散射光强也有不同程度的

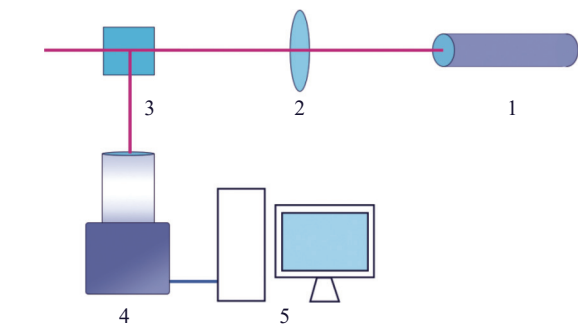


图 1 偏振图像动态光散射测量系统
Fig.1 Schematic of polarized image-based dynamic light scattering measurement system

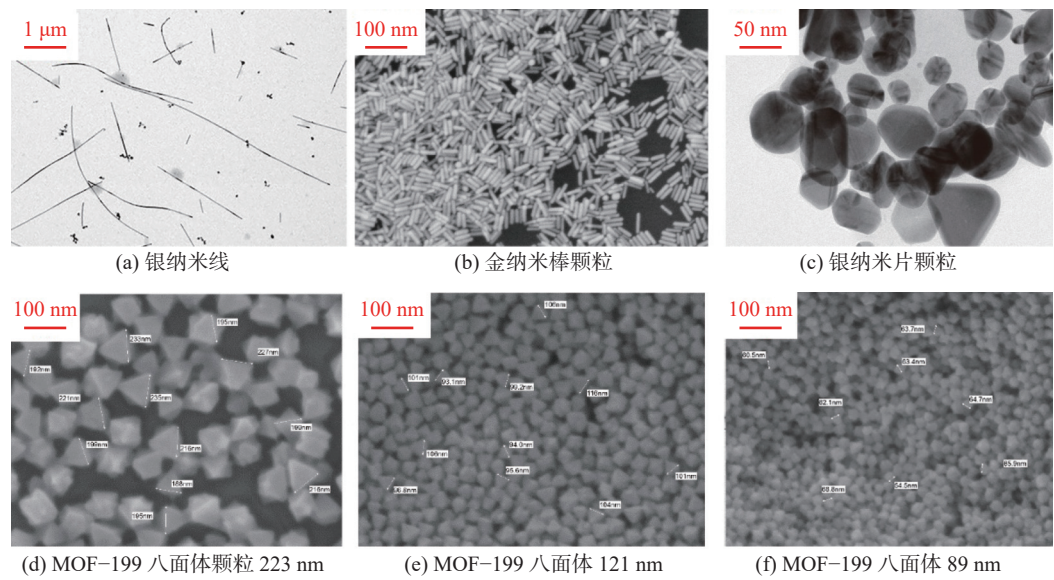


图 3 部分非球形颗粒的电镜照片

Fig.3 Electron micrographs of several non-spherical particles

增强。图 4(a)~(d) 所示为 4 种纳米棒的偏振散射光强，4 种纳米棒直径相同，长度依次增加。棒状颗粒在 90°偏振方向上的散射光强远大于球形颗粒，且随长径比的增加而增加。

图 4(g) 所示为八面体颗粒的偏振散射光强，由于该样品为类球形颗粒，其偏振散射光特性表现与球形颗粒相似，3 种不同尺寸颗粒的偏振散射分布相近，这里只给出 89 nm 样品的数据图。由于形貌相近，为避免图片重复，这里只给出银纳米片颗粒 A、B 的偏振散射光强图，如图 4(e) 和图 4(f) 所示。图 4(i) 纳米线的偏振光强。从图 4 可以看出，片状颗粒和纳米线在 90°偏振方向的偏振散射光强有很大占比，并且可以看到纳米线的散射光强有非常大的波动，这是由于纳米线的形状偏离球体非常远，不仅它的布朗运动导致的散射光强起伏较大，其偏振散射分量变化也很大。图 4 中非球形颗粒在 45°、90°、135°偏振方向上，散射光强相较于球形颗粒都有了不同程度的增加。这说明非球形颗粒对入射光的偏振态产生了影响，使其散射光偏振分布发生了改变。因此，以 I_0 作归一化所得数据表现不稳定，需要寻找更合适的归一化基准值。

将各个偏振角的散射光强以斯托克斯矢量的 I 分量作归一化， I 即为 0°与 90°的光强之和 (总光强)。从表 1 中可以看到，45°以及 135°的偏振散射分量都接近 0.5，这说明非球形颗粒的 45°以及 135°偏振散射分量与球形颗粒一样占总散射光强的

一半左右。非球形颗粒的散射光有一部分从 0°偏振方向转变成了 90°偏振方向的散射光。而互相垂直的两个偏振方向上的光强分量之和等于总光强。表 1 数据也证明了这一特性。图 4 中 45°以及 135°偏振方向的数据大于 0.5，正是由于 0°偏振方向上的光强转变为 90°偏振方向的光强分量。0°光强减弱，以其值为归一化的分母自然使得其他偏振方向的归一化数值增大。与其他形貌颗粒对称分布的 45°和 135°分量不同，纳米线的两个分量出现了明显分布不均的情况。这意味着像纳米线这类形貌较为极端的颗粒可能还会使得 45°和 135°偏振方向上的光强分布产生改变。图 5 所示为 I 作归一化的偏振散射光强图。与图 4 相比，整体的光强浮动更小，更加平稳。

显然以斯托克斯矢量的 I 分量作归一化得到的数据更为清晰合理。对不同纳米颗粒求其线偏振度如图 6 所示。其中，球形颗粒以及类球形的八面体颗粒的线偏振度近似为 1。棒状颗粒的线偏振度有明显的随长径比增大而减小的趋势。片状纳米颗粒以及纳米线的线偏振度与长径比相对较大的纳米棒状颗粒相近。非球形颗粒样品中与球形颗粒形貌偏差较大的颗粒其线偏振度都较小。

3 种不同尺寸八面体颗粒的 DoLP 测量结果和电镜照片同时显示在图 7 中。从图 7 的电镜照片可见，尽管 3 种颗粒的粒度变化很大 (图中标注为八面体边长)，但形貌基本一样，这与 DoLP 测量结果吻合，表明 DoLP 的数值只与颗粒的形貌有关。

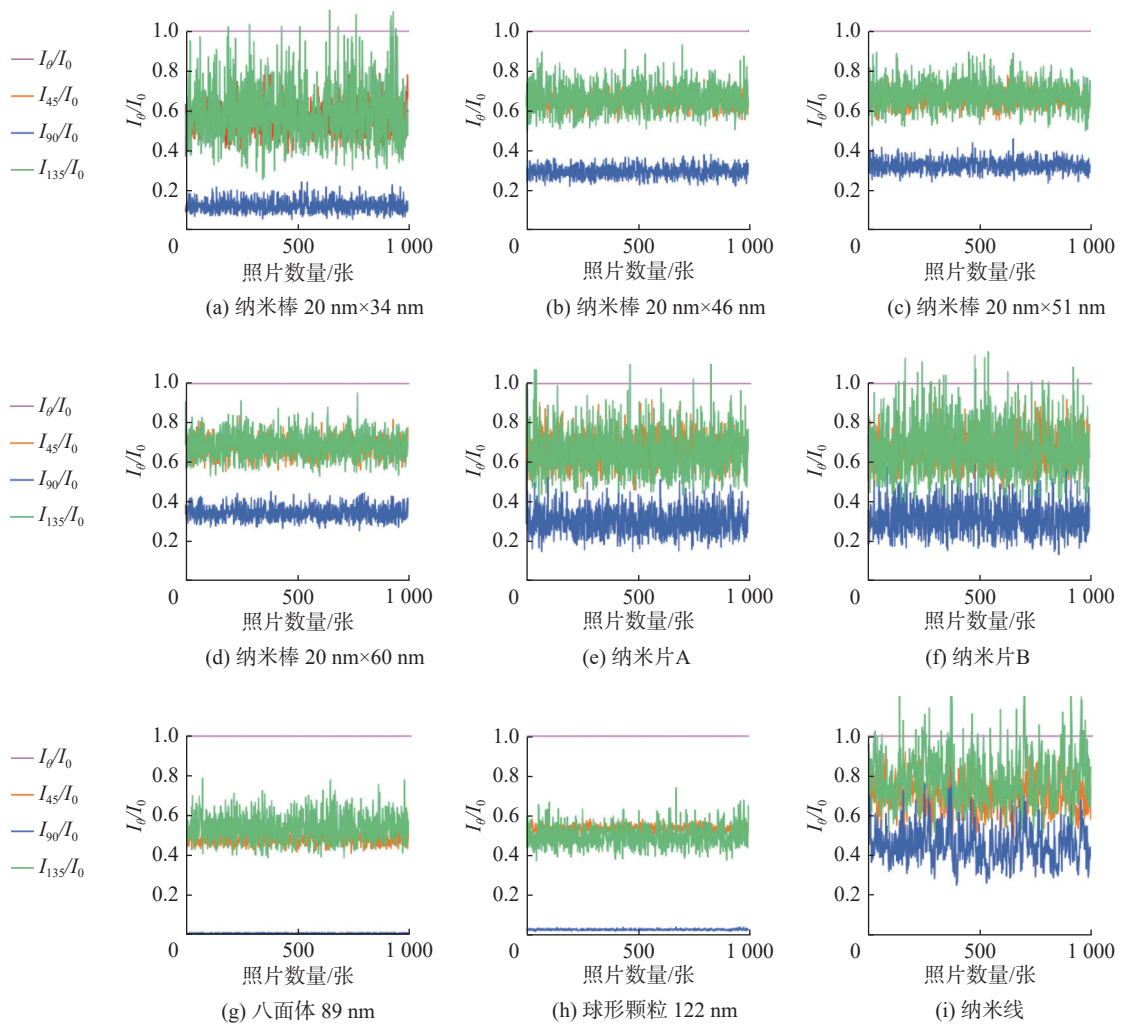


图 4 不同形貌纳米颗粒的偏振散射光强

Fig.4 Polarized light scattering intensity of nanoparticles with different morphologies

表 1 不同形貌颗粒以总光强作归一化偏振散射光强

Tab.1 Normalized polarized light scattering intensity based on total light intensity of particles with different morphologies

颗粒种类	I_{θ}/I	I_{45}/I	I_{90}/I	I_{135}/I
球形 122 nm	0.996	0.492	0.004	0.502
纳米棒 20 nm×34 nm	0.895	0.497	0.105	0.514
纳米棒 20 nm×46 nm	0.775	0.498	0.225	0.512
纳米棒 20 nm×51 nm	0.755	0.500	0.245	0.509
纳米棒 20 nm×60 nm	0.743	0.500	0.257	0.516
八面体 89 nm	0.993	0.473	0.007	0.525
八面体 121 nm	0.993	0.471	0.007	0.528
八面体 223 nm	0.989	0.480	0.011	0.516
纳米片A	0.761	0.511	0.239	0.501
纳米片B	0.765	0.502	0.235	0.511
纳米线	0.675	0.424	0.325	0.588

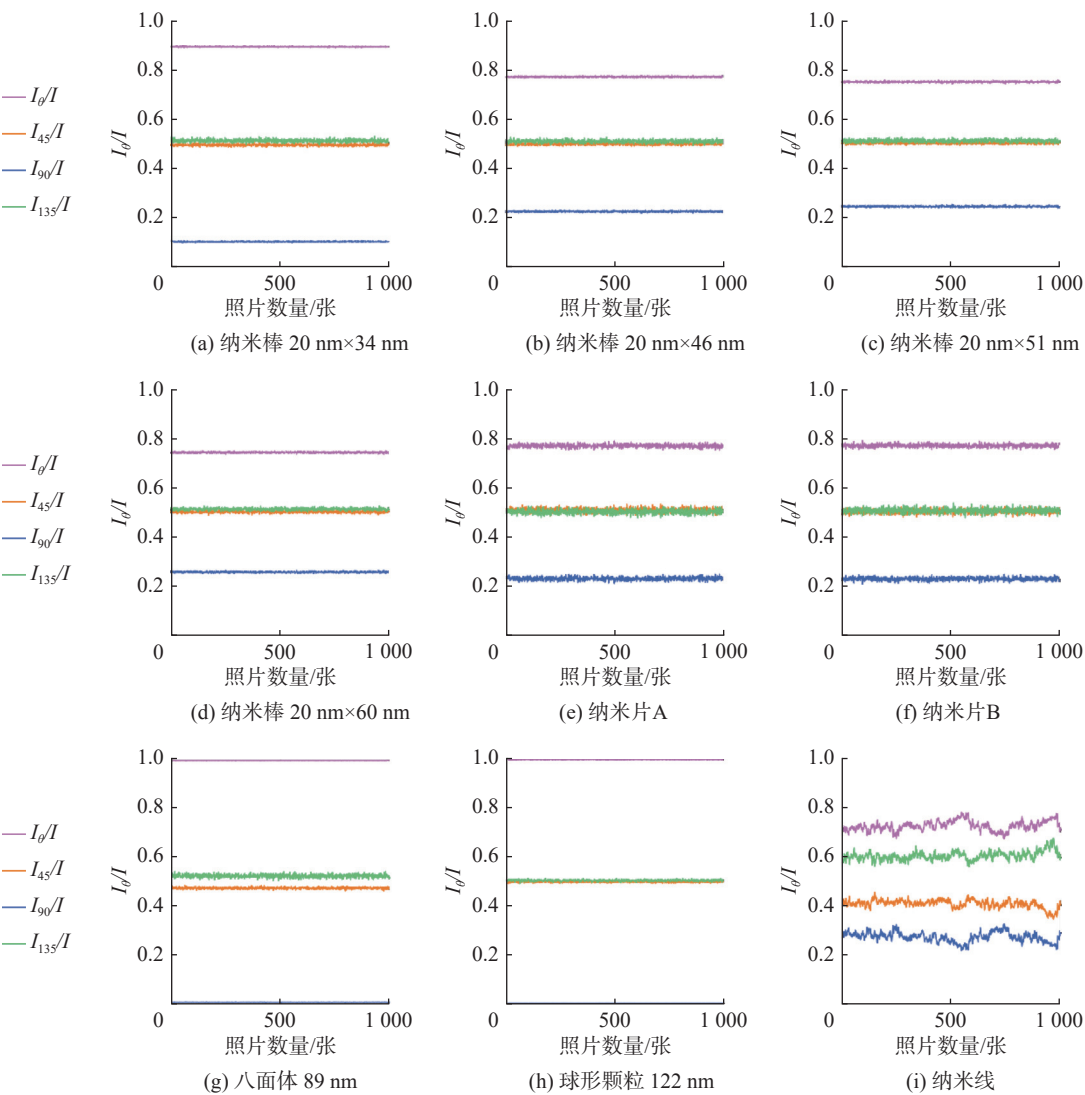


图 5 不同形貌纳米颗粒的偏振散射光强 (总光强归一化)

Fig.5 Polarized light scattering intensity of nanoparticles with different morphologies (normalization of total light intensity)

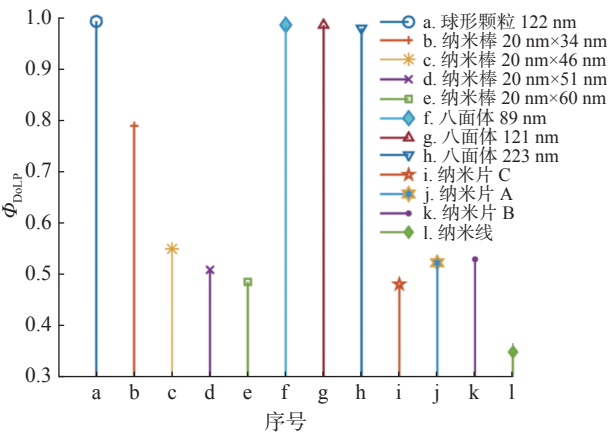


图 6 不同形貌纳米颗粒的线偏振度

Fig.6 The degree of linear polarization of nanoparticles with different morphologies

利用 0°偏振方向的散射光 (图像动态光散射) 对纳米颗粒进行八面体粒度测量, 对 1 000 次

测量结果统计得到粒度分布, 如图 8 所示。图 9 为测量平均值与电镜照片统计平均结果对比, 3 种尺寸的八面体颗粒测量误差依次为 6%(89 nm)、3%(121 nm)、3%(223 nm), 其测量偏差满足测量要求。

为与通常基于二维投影定义的颗粒球形度进行区别, 将 DoLP 的值定义为光学球体度 (optical sphericity)。因为颗粒的光散射特性是颗粒三维形貌作用的结果, DoLP 的值反映的是颗粒三维形貌的特征, 这与基于二维投影的颗粒球形度不同。样品测得的光学球体度值如有明显的分散性, 即表示被测颗粒的形貌分布不均匀, 变化较大。多次测量后, 可以根据测量结果得到被测颗粒的光学球体度平均值和分布, 如同颗粒的平均粒度和粒度分布一样来表征颗粒平均形貌及分布情况。

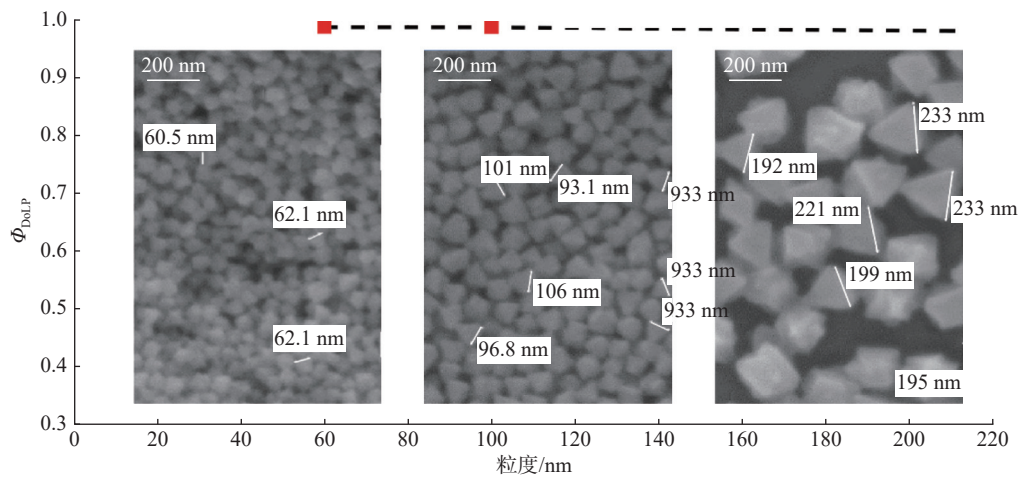


图 7 3 种尺寸八面体颗粒的电镜照片及 DoLP 值(图中红色方块)

Fig.7 Electron microscopic photographs and DoLP of three kinds of octahedral particles(the red square in the picture)

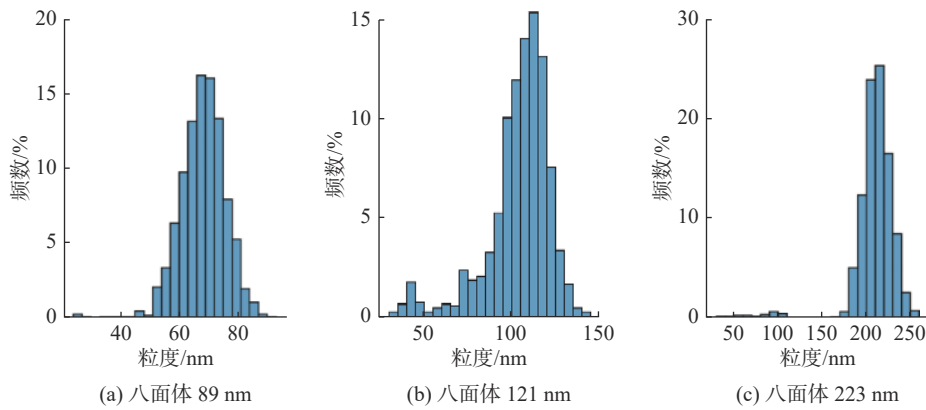


图 8 八面体颗粒粒度分布图

Fig.8 Distribution diagram of the octahedral particle size

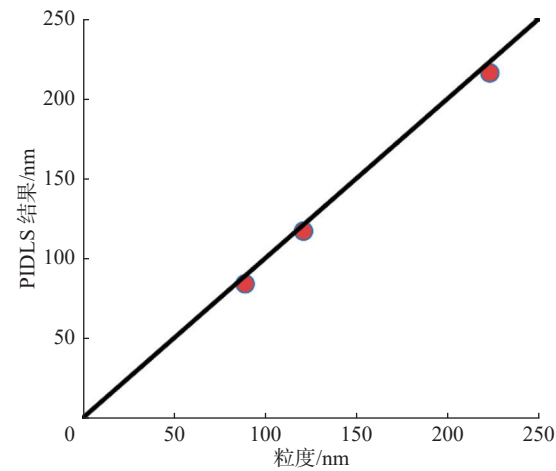


图 9 八面体颗粒粒度测量结果

Fig.9 Measurement results of octahedral particle

在本文中对每个样品各进行了 1 000 次测量并进行数据处理, 即获得 1 000 个结果, 再对得到的这 1 000 个光学球体度的数据结果进行统计得到其频

率分布和平均值, 不同形貌纳米颗粒测得的分布情况如图 10 所示。测量结果表明球形颗粒及类球形的八面体颗粒光学球体度都接近于 1, 整体分布较为集中, 说明颗粒的形貌接近球形且较为均匀。3 种纳米片颗粒样品的光学球体度分布几乎从 0 到 1, 说明颗粒形貌差异较大, 一致性差, 与电镜照片所示相符。而纳米线的值较低, 即形貌偏离球形程度较大。

4 结 论

根据偏振散射理论, 将线偏振度 (DoLP) 的值定义为光学球体度, 用于描述非球形纳米颗粒的形貌。对不同形貌纳米颗粒测量的结果表明, DoLP 的值可作为表达纳米颗粒形貌的指标, 对于形貌偏离球体越多的颗粒, 其值越小。实验研究结果还表明, 非球形纳米颗粒散射光的线偏振度

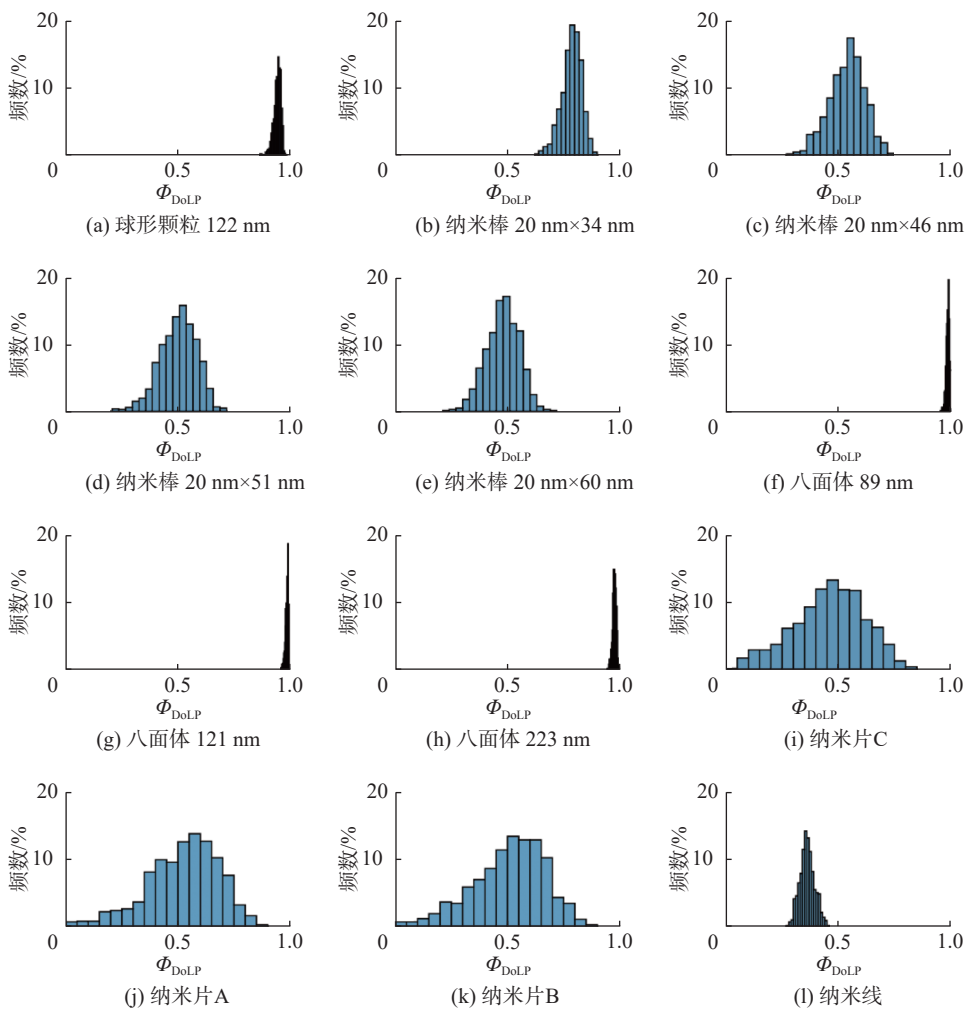


图 10 不同形貌纳米颗粒的光学球体度 (DoLP) 分布

Fig.10 Optical sphericity (DoLP) distribution of nanoparticles with different morphologies

不随粒径变化而只与形貌有关，这与偏振理论相吻合。与二维投影得到的颗粒球形度不同，光学球体度是颗粒三维形貌偏离球体程度的定量描述，其平均值和分布反映了被测颗粒整体的形貌特性。

在偏振图像动态光散射方法中，对从测得的0°，45°，90°，135°偏振方向的散射光信号进行分析，可以得到纳米颗粒的形貌特征，由此形成了可以测量纳米颗粒形貌的新测量方法。

参考文献：

[1] 闫列梅. 特殊形貌多糖/无机复合纳米颗粒在肿瘤和抗感染治疗中的应用 [D]. 北京: 北京化工大学, 2020.

[2] MESIAS V S D, ZHU H N, TANG X, et al. Effective ACE2 peptide-nanoparticle conjugation and its binding with the SARS-Cov-2 RBD quantified by dynamic light

scattering[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(57): 6979–6982.

[3] 刘毅, 任刚. 纳米医学在口腔癌治疗中的研究进展 [J]. *医学综述*, 2018, 24(11): 2145–2149.

[4] NIU T C, LI A. From two-dimensional materials to heterostructures[J]. *Progress in Surface Science*, 2015, 90(1): 21–45.

[5] ATTOTA R K, LIU E C. Volume determination of irregularly-shaped quasi-spherical nanoparticles[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(28): 7897–7903.

[6] HAYASHIDA M, PARAGUAY-DELGADO F, ORNELAS C, et al. Nanoparticle size and 3D shape measurement by electron tomography: an inter-laboratory comparison[J]. *Micron*, 2020, 140: 102956.

[7] BERNE B J, PECORA R. Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics[M] New

York: John Wiley & Sons, 1976.

- [8] THOMAS J C. Photon correlation spectroscopy: technique and instrumentation[C]//Proceedings of the SPIE 1430, Photon Correlation Spectroscopy: Multicomponent Systems. Los Angeles: SPIE, 1991: 2–18.
- [9] TSCHARNUTER W. Photon correlation spectroscopy in particle sizing[M]//MEYERS R A. Encyclopedia of Analytical Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 2006.
- [10] ZHOU W, ZHANG J, LIU L L, et al. Ultrafast image-based dynamic light scattering for nanoparticle sizing[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2015, 86(11): 115107.
- [11] MISHCHENKO M I, HOVENIER J W, TRAVIS L D. Light scattering by nonspherical particles: theory, measurements, and applications[M]. San Diego: Academic Press, 2000.
- [12] 许丽生, 陈洪滨, 丁继烈, 等. 非球形粒子光散射计算研究的进展综述 [J]. *地球科学进展*, 2014, 29(8): 903–912.
- [13] 陈玥蓉. 偏振光散射对颗粒物识别技术的研究 [D]. 北京: 清华大学, 2017.
- [14] MUKHERJEE L, ZHAI P W, HU Y X, et al. Single scattering properties of non-spherical hydrosols modeled by spheroids[J]. *Optics Express*, 2018, 26(2): A124–A135.
- [15] 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.
- [16] 刘泽奇, 蔡小舒, BRIARD P, 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.
- [17] 蔡小舒, 苏明旭, 沈建琪. 颗粒粒度测量技术及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [18] WADELL H. Volume, shape, and roundness of rock particles[J]. *The Journal of Geology*, 1932, 40(5): 443–451.
- [19] 李叶, 殷喜平, 杨正红. 颗粒球形度的表征、分级及其应用 [J]. *现代科学仪器*, 2020, (3): 61–69.
- [20] CHIPMAN R A, LAM W S T, YOUNG G. Polarized light and optical systems[M]. Boca Raton: CRC Press, 2018.

(编辑: 黄 娟)