

07;12

Применимость метода динамического светового рассеяния для определения размеров наночастиц в золях

© А.Е. Алексенский, А.В. Швидченко, Е.Д. Эйдельман

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия
E-mail: AlexShvidchenko@mail.ru

Поступило в Редакцию 18 июля 2012 г.

Показано, что измерения размеров наночастиц методом динамического светового рассеяния в золях, содержащих смесь частиц, отличающихся по размерам, могут привести к неправильным результатам. Распределение по размерам мелких частиц при этом может остаться незарегистрированным. Вычислены условия и порог возникновения такого явления. Указано, что для таких зольей измерения размеров наночастиц методом динамического светового рассеяния нужно дополнять оптическими измерениями.

Развитие нанотехнологий с неизбежностью поставило задачу определения размеров наночастиц в диапазоне 1–100 nm. Как правило, для решения этой задачи используется атомно-силовая и просвечивающая электронная микроскопия [1–3]. Однако эти методы являются локальными и не дают информации о распределении частиц по размерам в сколько-нибудь значимых объемах. Тем более это относится к задачам, когда применение указанных методов затруднено или невозможно, например при определении размеров частиц в золях. Последнее особенно важно в биотехнологии [4]. Среди возможных интегральных методов

определения размеров частиц в золях широкое распространение в последнее время получил метод динамического светового рассеяния DLS (Dynamic Light Scattering) [5].

Физическая основа метода DLS состоит в измерении флуктуации интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через среду, в которой из-за броуновского движения дисперсных частиц или макромолекул имеют место флуктуации локальной концентрации частиц. Результатом этого являются локальные неоднородности показателя преломления и соответственно флуктуации интенсивности рассеянного света. Характерное время релаксации флуктуаций интенсивности рассеянного света — это время затухания экспоненциальной временной корреляционной функции рассеянного света, которая измеряется с помощью цифрового коррелятора. С другой стороны, коэффициент диффузии частиц обратно пропорционален характерному времени релаксации флуктуаций локальной концентрации частиц. Размер частиц рассчитывается по формуле Стокса–Эйнштейна, которая связывает размер частиц с их коэффициентом диффузии и вязкостью жидкости.

Как указывается в методических рекомендациях одного из основных производителей DLS аппаратуры — фирмы Malvern, детектирование частиц двух размеров, заведомо присутствующих в золях, может оказаться невозможным.

В данной работе представлены результаты исследования гидрозолей частиц наноалмазов детонационного синтеза методом DLS, предпринятые с целью выявить диапазоны применимости метода. Выбор частиц детонационных наноалмазов (ДНА) определяется возможностью получения золь с узким распределением по размерам в диапазоне 4–100 nm [6,7].

Для получения гидрозоля в качестве исходного материала был взят наноалмаз производства СКТБ „Технолоґ“, г. Санкт-Петербург, полученный детонацией смеси ТГ 60/40 в атмосфере инертного газа и очищенный хромовым ангидридом в среде концентрированной серной кислоты. Данный материал дополнительно подвергался очистке соляной кислотой от примесей железа [8]. Контроль очистки ДНА от примесей металлов осуществлялся методом ЭПР [9]. Очищенный наноалмаз был отожжен на воздухе при 420°C в течение нескольких часов. После отжига проводилось диспергирование наноалмаза в деионизованной воде посредством ультразвукового облучения. Полученный гидрозоль

подвергался центрифугированию с ускорением $1.8 \cdot 10^4 g$. После этого была выделена не осевшая фракция частиц дезагломерированного ДНА, характерный размер которых составляет 4 nm [7]. Размер частиц ДНА, осевших после центрифугирования, составил около 100 nm. Данные частицы являются агломератами, образованными химически связанными частицами ДНА размером 4 nm [10]. Концентрации частиц в образцах определялись путем высушивания части гидрозолей и взвешивания доли ДНА в них. Концентрации частиц наноалмаза размером 4 и 100 nm были доведены до 0.38 и 0.15% от массы исходных гидрозолей соответственно.

Все измерения проводились на приборе Zetasizer ZS 3600 фирмы Malvern Instruments Ltd., Англия. Из документации установлено, что максимально допустимое количество регистрируемых фотонов детектором в единицу времени составляет $5 \cdot 10^5$, при этом уровень шума составляет несколько сотен импульсов в секунду. В качестве источника излучения в данном приборе используется He–Ne-лазер с длиной волны $\lambda = 632.8$ nm, мощностью 4 mW. В качестве приемника используется лавинный фотоумножитель с квантовой эффективностью $\gamma > 50\%$ при $\lambda = 633$ nm.

В работе проводились измерения размеров частиц ДНА двух фракций, полученных описанным выше способом (графики распределения относительного объема и числа частиц по их размерам представлены на рис. 1), а также их смесей с разным соотношением концентраций.

Из графика (рис. 1, *a*) видно, что в гидрозоле присутствуют не только частицы размером 4 nm, но и крупные агломераты (15–20 nm), которые, несмотря на их крайне малое количество (рис. 1, *b*), дают основной вклад в интенсивность рассеянного света.

Поскольку в работе проводилось исследование размеров частиц заведомо полидисперсной системы (смеси частиц), то для анализа таких систем необходимо воспользоваться решением интегрального уравнения Фредгольма I рода с экспоненциальным ядром для нормированной корреляционной функции $g^{(1)}(k, \tau)$ [11]:

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

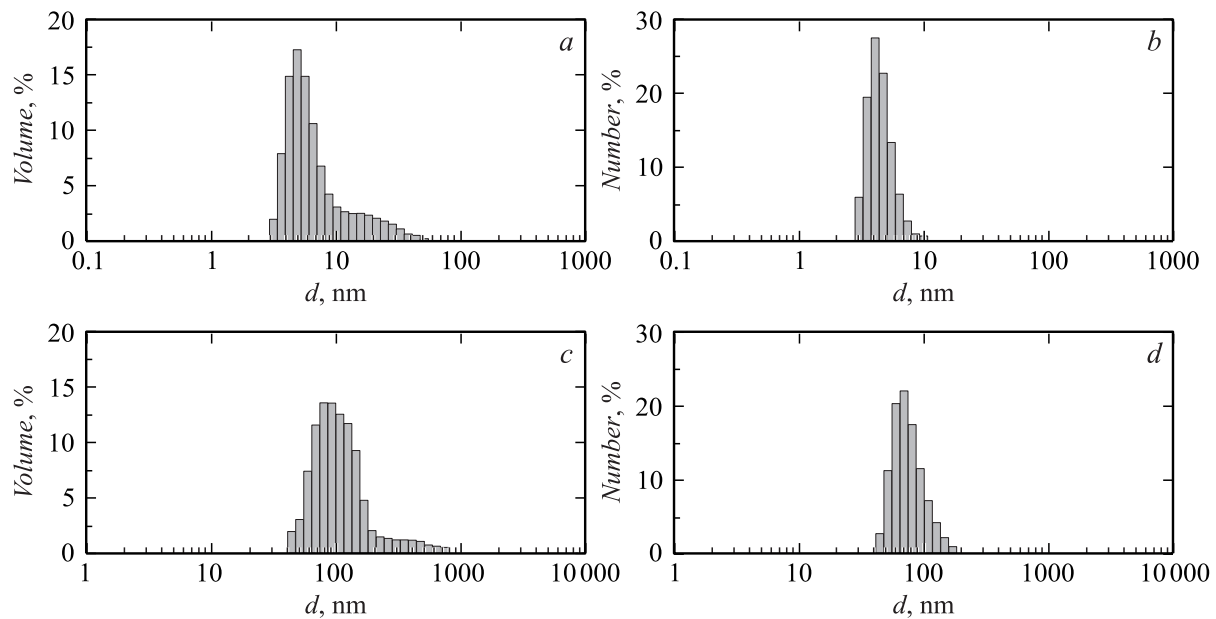


Рис. 1. Распределения относительного объема и относительного числа алмазных наночастиц по размерам (диаметру d): a и b — для 4 nm частиц; c и d — для 100 nm частиц.

где $\int_0^{\infty} G(\Gamma)d\Gamma = 1$, $G(\Gamma)$ — распределение скоростей затухания. Значение Γ определяется из уравнения

$$\Gamma = D_s k^2, \quad (2)$$

где D_s — коэффициент поступательной диффузии частиц, k — волновой вектор разности волновых векторов падающего и рассеянного света.

Постановка задачи в виде интегрального уравнения Фредгольма I рода является, вообще говоря, некорректной, это одна из основных проблем метода DLS.

Однако существует вполне очевидный способ, позволяющий минимизировать вероятность получения некорректного решения (но не избавиться от него полностью), связанный с временным интервалом накопления сигнала прибором. В данной работе был проведен эксперимент, показывающий, как решение некорректной задачи зависит от времени накопления сигнала и количества проводимых измерений. Для этого были проведены две серии измерений тестовой смеси с соотношением массы крупных частиц к массе мелких $w_{large}/w_{small} = 6\%$. В первой серии проводилось 20 измерений со временем накопления сигнала 3 min каждое, во второй — 3 измерения со временем накопления 20 min каждое. Далее проводилось усреднение каждой серии. Результаты усреднений представлены на рис. 2.

Как видно из графиков, результаты оказались достаточно близки. Тем не менее кривые (рис. 2, *a, v*) оказались сильнее приближенными к исходным (рис. 1, *a, b*), с более ярко выраженным пиком от частиц размером 4 nm. Помимо этого, повторяемость данных результатов, полученных при измерении на больших по времени интервалах накопления сигнала, оказалась лучше, чем повторяемость серии коротких измерений, результатом усреднения которых стали кривые (рис. 2, *c, d*). Однако в обоих случаях наблюдался сдвиг максимума от мелких частиц с размерами от 4–5 до 8–9 nm. Таким образом, несмотря на малое количество крупных частиц в гидрозоль, из присутствие существенно повлияло на распределение относительного объема и числа частиц вне зависимости от времени измерения.

Исходя из этого экспериментального факта было исследовано поведение максимумов объемного и числового распределений частиц размером 4 nm при добавлении в гидрозоль разного количества крупных

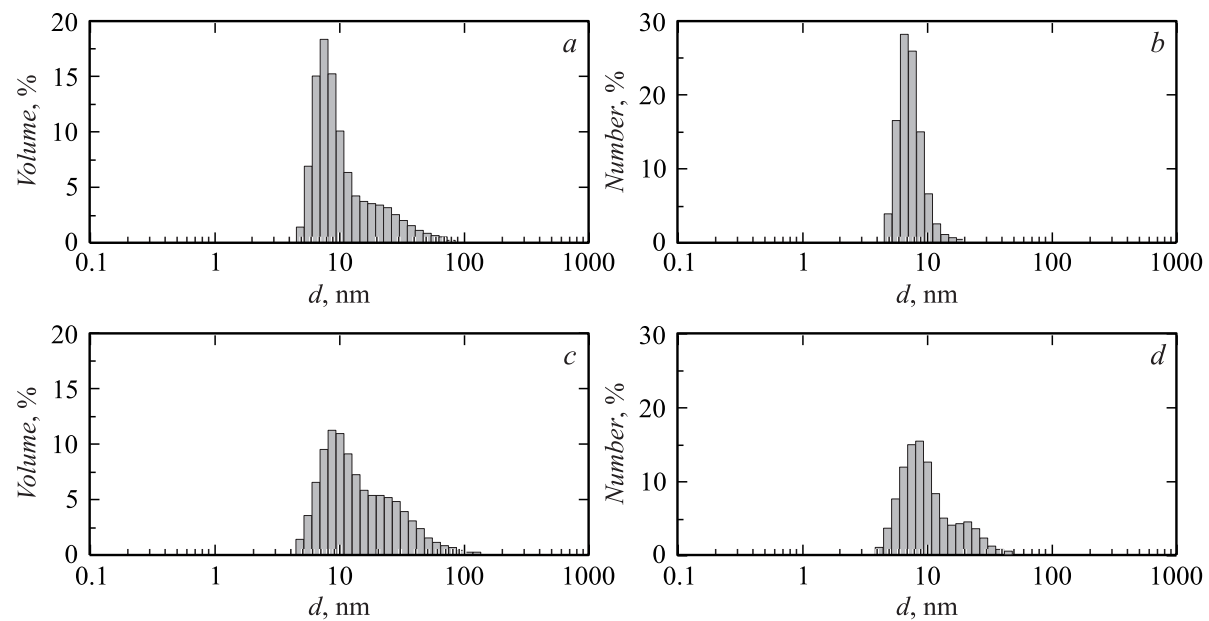


Рис. 2. Распределения относительного объема и числа частиц по размерам для тестовой смеси $w_{large}/w_{small} = 6\%$: a и b — усреднение 3 измерений со временем накопления сигнала 20 min каждое; c и d — усреднение 20 измерений со временем накопления 3 min каждое.

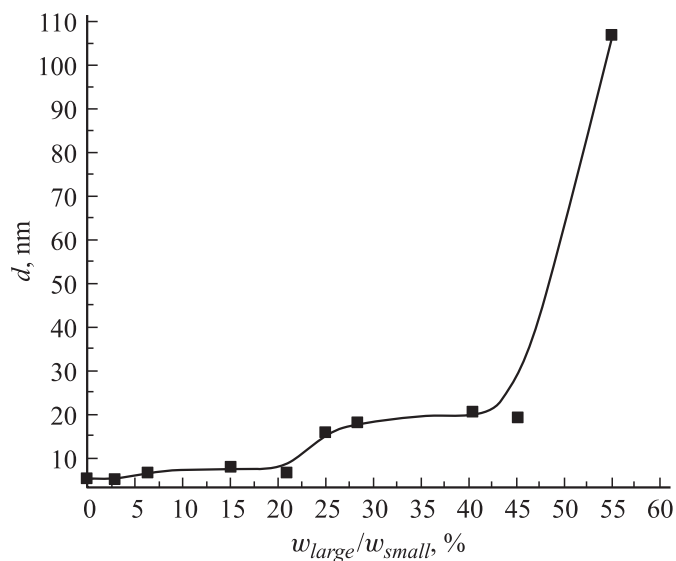


Рис. 3. Зависимость максимума пика объемного распределения частиц размером 4 нм от отношения масс крупных частиц к мелким в гидрозоле.

частиц размером 100 нм. С ростом доли последних наблюдался сдвиг максимума в сторону укрупнения частиц, что иллюстрирует рис. 3. Из графика видно, что при отношении объемных (или равных им массовых) долей крупных частиц к мелким $w_{large}/w_{small} > 22\%$ происходит резкий скачок распределений в область с размерами 15–20 нм, что обусловлено потерей прибором чувствительности к мелким частицам на фоне сигнала от крупных, т.е. рассеяния от тех частиц размером 20 нм, которые есть в исходном распределении по объему для частиц размером 4 нм (рис. 1, а). При $w_{large}/w_{small} > 50\%$ полностью теряется сигнал от частиц мелкой фракции.

На основе полученных результатов может быть получено соотношение, которое позволяет оценить, при каком отношении интенсивностей сигналов пропадает сигнал от мелких частиц.

Пусть I_{p1} — интенсивность рассеянного света на частицах диаметром d_1 с концентрацией рассеивателей c_1 в смеси; I_{p2} — интенсивность рассеянного света на частицах диаметром d_2 с концентрацией рассеива-

телей c_2 в смеси. Тогда отношение интенсивностей рассеянного света от частиц разных размеров в соответствии с законом Рэлея примет следующий вид:

$$\frac{I_{p1}}{I_{p2}} = \frac{c_1}{c_2} \left(\frac{d_1}{d_2} \right)^6. \quad (3)$$

Откуда

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{I_{p1}}{I_{p2}} \left(\frac{d_2}{d_1} \right)^3, \quad (4)$$

где w_1 и w_2 — массовые концентрации частиц типа 1 и 2 соответственно.

Оценим предел отношения массовых концентраций, при достижении которого возможна потеря сигнала от мелких частиц на пример прибора Zetasizer ZS 3600 для образцов, распределения которых представлены на рис. 1. Естественно принять, что распределение интенсивностей имеет вид распределения Гаусса. Простой пересчет показывает, что $d_1 = 200$ nm, $d_2 = 6$ nm — гидродинамические диаметры, соответствующие максимумам интенсивности рассеянного света для этих образцов. Отношение сигнал/шум для данного прибора $I_{\max}/I_{\min} \approx 5 \cdot 10^3$. Подставляя эти данные в уравнение (4), получим $w_1/w_2 \approx 14\%$.

Таким образом, данная оценка хорошо соотносится с полученным результатом, когда потеря сигнала от частиц размером 4 nm наблюдалась при соотношении $w_{large}/w_{small} \approx 22\%$.

Более того, экспериментальное значение соотношения объемов (масс), при котором имеет место скачок пика распределений, может быть использовано для уточнения истинного значения соотношения сигнал/шум прибора.

Таким образом, можно сделать вывод, что даже малое количество крупных частиц в гидролизе существенно влияет на распределение относительного объема и числа частиц вне зависимости от времени измерения. Более того, при превышении доли крупных частиц некоторого порога, определяемого соотношением сигнал/шум, частицы малых размеров перестают регистрироваться, хотя их доля остается гораздо больше доли крупных частиц.

В наших работах [12] показано, что при уменьшении размера частиц в гидрозоле увеличивается поглощение, что, очевидно, приводит к уменьшению флуктуаций интенсивности рассеянного света.

Этот вывод находится в полном соответствии с выводом, полученным здесь.

Таким образом, измерения размеров наночастиц методом DLS в золях, содержащих смесь частиц разных размеров, могут быть неправильными, если размеры частиц существенно отличаются. Распределение по размерам мелких частиц в золях при этом может остаться незарегистрированным даже в том случае, если их массовая доля превышает 50%. Для таких зольей измерения размеров наночастиц методом DLS нужно дополнять измерениями разделенных фракций (например, центрифугированием), или измерениями спектров [13].

Авторы благодарят за помощь А.Я. Вуля, инициировавшего эту работу и проявлявшего к ней постоянное доброжелательное внимание.

Работа выполнена при поддержке программ президиума РАН „Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов“ и „Квантовые мезоскопические и неупорядоченные системы“, а также РФФИ (грант 12-08-00174-а).

Список литературы

- [1] Вуль А.Я., Дидейкин А.Т., Царева З.Г., Корытов М.Н., Брунков П.Н., Жуков Б.Г., Розов С.И. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 13. С. 12–18.
- [2] Shames A.I., Panich A.M., Kempinski W., Aleksenskiy A.E., Baidakova M.V., Dideikin A.T., Osipov V.Yu., Siklitsky V.I., Osawa E., Ozawa M., Vul' A.Ya. // J. Phys. & Chem. Solids. 2002. V. 63(11). P. 1993–2001.
- [3] Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Yu.V., Malkov I.Yu., Titov V.M. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 224(4). P. 343–348.
- [4] Schrand A.M., Hens S.A.C., Shenderova O.A. // Crit. Rev. Solid State & Mat. Sci. 2009. V. 34. P. 18–74.
- [5] Berne B.J., Pecora R. Dynamic Light Scatterin. Wiley, N.Y., 1976.
- [6] Williams O.A., Hees J., Dieker C., Jäger W., Kirste W., Nebel C.E. // ACS Nano. 2010. V. 4. N 8. P. 4824–4830.
- [7] Aleksenskiy A.F., Eydelman E.D., Vul' A.Ya. // Nanosci. Nanotechnol. Lett. 2011. V. 3. P. 68–74.
- [8] Алексенский А.Е., Вуль А.Я., Яговкина М.А. Способ очистки наноалмазов. Патент РФ № 2322389 от 20.04.2008 с приоритетом от 13.10.2006.

- [9] Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вейнгер А.И., Вуль А.Я., Вуль С.П., Яговкина М.А. Способ контроля и содержания магнитных примесей в наноалмазах детонационного синтеза. Патент РФ № 2388688 от 10.05.2010 с приоритетом от 16.10.2008.
- [10] *Yul' A.Ya.* Ultrananocrystalline Diamond: Synthesis, Properties, and Applications / Eds O.A. Shenderova, D.M. Gruen. William Andrew, Inc. 2006. P. 379–404.
- [11] *Yan Y.D., Clarke J.H.R.* // Advances in Colloid & Interface Science. 1989. V. 29. P. 277–318.
- [12] Алексенский А.Е., Вуль А.Я., Коняхин С.В., Рейх К.В., Шаронова Л.В., Эйдельман Е.Д. // ФТТ. 2012. Т. 54. В. 3. С. 541–548.