

相对折射率对前向散射粒度测试的影响

郭露芳^{1,2} 沈建琪^{1*}

¹上海理工大学理学院, 上海 200093

²上海理工大学公共实验中心, 上海 200093

摘要 折射率是基于Mie理论的前向散射法颗粒测量中的重要参数。为了减小颗粒测量误差,在Mie理论、Debye级数展开以及夫琅禾费衍射理论基础上,分析了相对折射率对散射光能分布的影响方式,揭示散射光能分布宽度随相对折射率的变化呈周期振荡特性,并得到该振荡的经验公式;解释了散射光能分布随相对折射率变化的原因,实验验证结果表明,散射光能随相对折射率变化呈周期振荡特性,振荡周期为 π ,振荡曲线上极小值对应反演结果更接近标称值。因此,在实际测量中,应尽量选择分散介质,使相对折射率对应的散射光能分布宽度处于振荡曲线的极小值点。

关键词 测量; 粒度测试; 前向散射; Mie理论; Debye级数展开; 折射率

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.0308004

Dependence of Forward Light Scattering Particle Size Measurement on the Relative Refractive Index

Guo Lufang^{1,2} Shen Jianqi¹

¹College of Science, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

²Public Experiment Center, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

Abstract Refractive index is an important parameter in the method of particle measurement, which is based on forward light scattering with Mie theory. In order to minimize the errors of the particle size measurement, the effects caused by relative refractive index are studied with Mie theory and its Debye series expansion as well as the Fraunhofer diffraction approximation. Numerical calculation reveals that the width of distribution of the scattered light energy shows oscillating properties periodically along with variation of the relative refractive index, which can be described with the empirical expressions. The cause of the scattered light energy distribution changing with relative refractive index is introduced as well. Experimental results show that the forward scattered light energy behaves in a periodical oscillating way along with variation of the relative refractive index and the period of oscillation is π . The inversion results, which are related to the minimum points of oscillating curve, are closer to the nominal value. So, it is necessary to make the width of the distribution of the scattered light energy correspond to the minimum points on scattering light signal oscillation curve by choosing dispersion with proper refractive index in practice.

Key words measurement; size measurement; forward light scattering; Mie theory; Debye series expansion; refractive index

OCIS codes 290.2558; 290.5820; 290.5825; 290.5850

1 引 言

随着科学技术的发展,越来越多与颗粒密切相关的技术问题有待解决,颗粒粒径的测量是其中最基本也是最重要的一个方面。在众多颗粒测量技术中,光散射法以其测量范围宽、测量速度快、适用性广等优点

收稿日期: 2015-10-08; 收到修改稿日期: 2015-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(51476104)

作者简介: 郭露芳(1988—),女,硕士,助理实验师,主要从事光学测量方面的研究。E-mail: shidawuxin0602@163.com

*通信联系人。E-mail: jqshen@163.com

被广泛应用,其中小角前向散射法是最为成熟的方法^[1]。早期的小角前向散射法测粒仪建立在夫琅禾费衍射理论(简称FD理论)基础上,该方法理论简单且无需知道待测颗粒的折射率,但仅适用于测量粒径远大于入射光波长并且颗粒折射率远大于分散介质折射率的颗粒^[2]。为了满足对细微颗粒进行精确测量的要求,经典Mie散射理论被逐步采用,但在其数据处理过程中需输入折射率参数。折射率参数直接影响颗粒粒度的测量结果^[3-9],因此折射率参数对测量结果至关重要,但在现有的研究中,折射率对测量影响的方式和原因还没有详细说明。因此,本文研究相对折射率对散射光能信号及前向散射粒度测试结果的影响,从理论上计算相对折射率对散射光能峰值角度以及第一叶宽的影响,揭示散射光能随相对折射率的变化特性,并进行实验验证。

2 原理及计算

2.1 散射光强及散射光能

由Mie理论可知^[10],当光照射各向同性球形颗粒时,散射强度函数为 $i_{\text{sca}}(\theta, \alpha, m)$,其中 θ 为散射角, m 为颗粒相对分散介质的折射率($m = m_d/m_s$), α 为颗粒无量纲粒径参数($\alpha = m_s \pi d/\lambda$), λ 为入射光在真空中的波长。

在实验过程中通常采用平行光照射颗粒系,平行光由激光器发出的光束经过扩束后形成,探测器置于接收透镜的焦平面上,如图1所示。

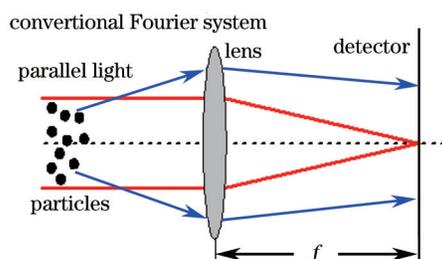


图1 平行光照射的测量系统

Fig.1 Parallel light measurement system

探测器通常采用多元光电探测器,每个探测单元对应不同的散射角范围,每个探测单元上的散射光能表示为

$$e_{\text{sca},i} = C \cdot \int_{\theta_{i,1}}^{\theta_{i,2}} i_{\text{sca}}(\theta) \sin \theta d\theta, \quad (1)$$

式中 $\theta_{i,1}$ 和 $\theta_{i,2}$ 分别为第 i 个探测单元对应的最小和最大散射角。

为了排除探测单元的大小对散射光能的影响,在数值分析时,假设每一个探测单元有相同的半径,因此在小的散射角范围,单位探测角度范围内的散射光能为

$$e_{\text{sca}}(\theta) = i_{\text{sca}}(\theta) \sin \theta. \quad (2)$$

2.2 相对折射率对散射光能分布的影响

相对折射率不同,散射光能分布有明显差别,非吸收性颗粒、吸收性颗粒的散射光能分布分别如图2(a)和图2(b)所示。分析可知,对于小颗粒和非吸收性颗粒(或吸收性很小),相对折射率对散射光能分布影响明显。

对光能信号的峰值和谷值进行标记(如图2), P_1 为主峰, P_2 为次峰, V_1 为位于主峰和次峰之间的信号谷。由图2可知:随着相对折射率的变化,主峰 P_1 、次峰 P_2 以及信号谷 V_1 的位置有左右平移,次峰 P_2 振幅大小有很大波动。以下仅讨论相对折射率对主峰峰值角度(P_1 对应的角度)以及第一叶宽(V_1 对应的角度)的影响。

2.2.1 相对折射率对主峰峰值角度以及第一叶宽的影响

取颗粒粒径参数为 $\alpha = 10$,相对折射率变化区间为 $[0.3, 1.5]$,主峰峰值角度随相对折射率变化曲线如图3所示。由曲线可知,随着相对折射率的变化,主峰角度变化范围为 $5.8^\circ \sim 9^\circ$,而根据FD理论 $\alpha\theta \approx 1.357$ ^[10]计算的主峰角度位于 7.8° ,由此可知,由于相对折射率的变化主峰角度移动了41%。这表明,相对折射率对小颗粒的散射光能分布有很大的影响。

图3中主峰峰值角度极大值和极小值对应相对折射率相应的散射光强和散射光能分布如图4所示。其

中,图4(a)为散射光强分布, $m=0.8469$ 时,散射光强随着散射角的增大单调递减,信号谷消失;除 $m=0.8469$ 以外,所有曲线均出现了峰谷结构;第一叶宽随着相对折射率的变化明显不同, $m=1.001$ 时,散射光强分布曲线波动很大,第一叶宽较大。图4(b)为对应的散射光能分布,当相对折射率 $m=1.3698$ 或 $m=0.6447$ 时,散射光

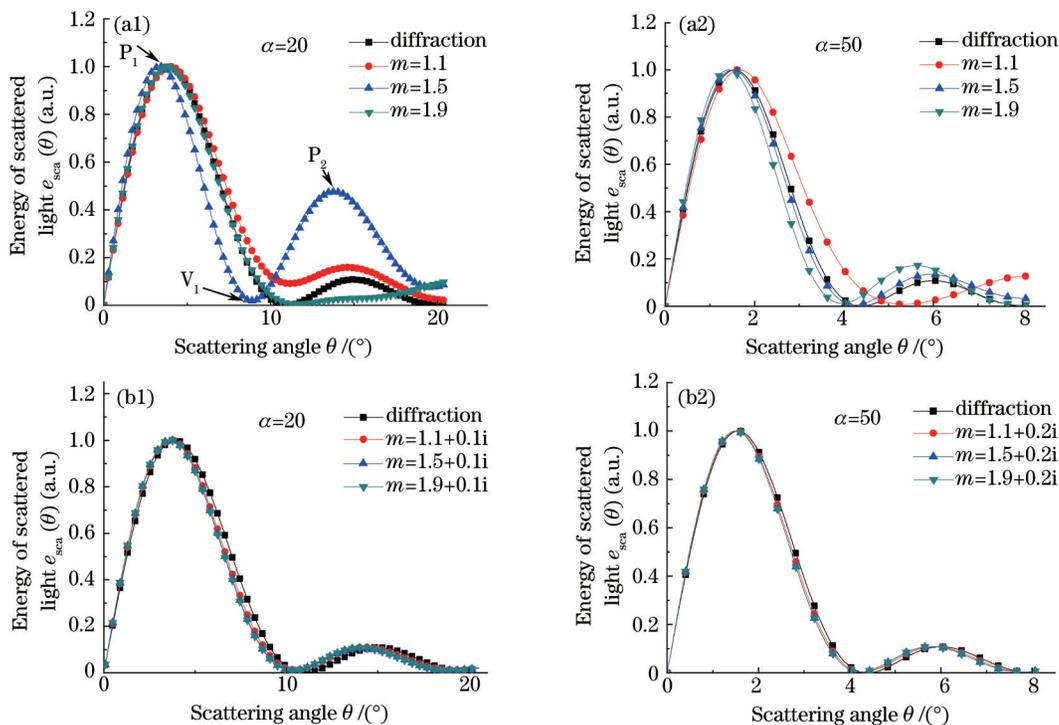


图2 非吸收性颗粒和吸收性颗粒的散射光能分布。(a)非吸收性颗粒;(b)吸收性颗粒

Fig.2 Distributions of the scattered light energy for transparent and absorbing particles. (a) Transparent particles; (b) absorbing particles

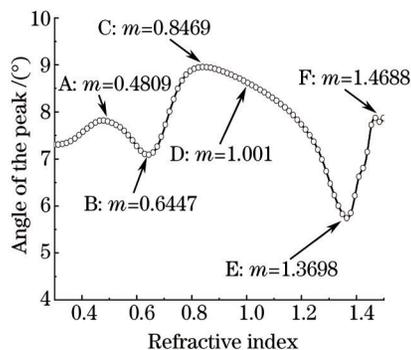


图3 $\alpha=10$ 时主峰峰值角度随相对折射率的变化曲线

Fig.3 Dependence of the primary peak of the scattered light on relative refractive index for $\alpha=10$

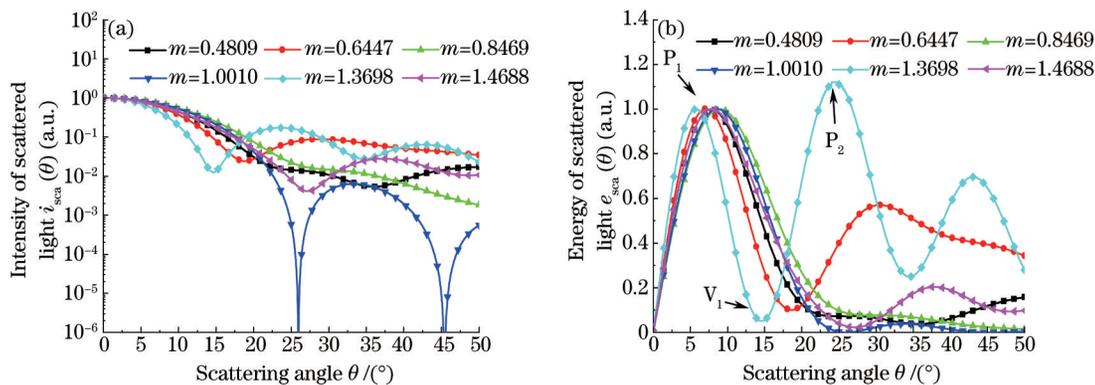


图4 $\alpha=10$ 时散射光强以及相应的散射光能分布

Fig.4 Profiles of the scattered light intensity and the corresponding energy for $\alpha=10$

能分布很窄,次峰 P_2 很高(甚至高于主峰); $m=1.001$ 时,散射光能分布很宽且次峰很低;当 $m=0.8469$ 时,信号谷消失,散射光能在大的散射角范围内变得很平缓。

图5为第一叶宽随相对折射率的变化曲线。第一叶宽和主峰峰值角度的振荡特性类似,但是第一叶宽在相对折射率 $[0.7591, 0.8469]$ 区间比在其他相对折射率大很多,而此时相对应的散射光强和散射光能分布和在其他相对折射率对应的分布保持一致。

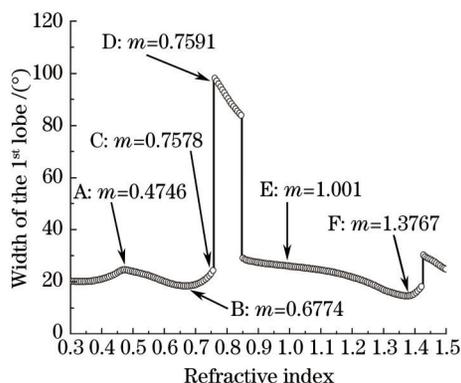


图5 $\alpha = 10$ 时第一叶宽随相对折射率的变化曲线

Fig.5 Dependence of the width of the 1st lobe of the scattered light on relative refractive index for $\alpha = 10$

对于大颗粒 $\alpha = 100$, 光能峰值角度以及第一叶宽随相对折射率的变化曲线如图6所示。在计算的相对折射率范围内,光能峰值角度变化约 0.25° , 第一叶宽变化约 1.5° 。根据FD理论, $\alpha = 100$ 时主峰峰值角度约为 0.78° 。这就意味着由于相对折射率的影响,光能峰值角度偏移32%。由此可知,对于大颗粒,相对折射率对散射光能分布的影响也很明显。

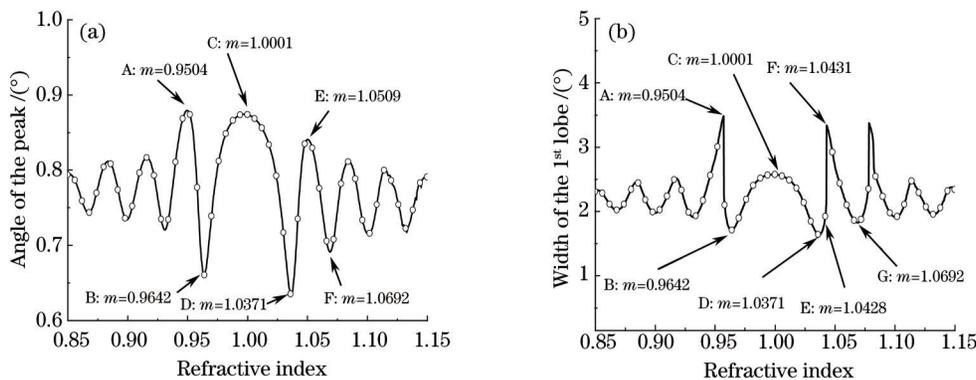


图6 $\alpha = 100$ 时(a)光能峰值角度及(b)第一叶宽随相对折射率的变化曲线

Fig.6 Dependence of (a) the peak of the scattered light and (b) the width of the 1st lobe on relative refractive index for $\alpha = 100$

2.2.2 散射光能的周期振荡特性

由以上分析可知,无论对于小颗粒还是大颗粒,相对折射率对散射光能分布的影响都很大。随着相对折射率的值逐渐偏离1,散射信号的主峰峰值角度以及第一叶宽减小达到第一个极小值,然后又逐渐增大到第一个极大值,依此规律振荡。但是对于小颗粒和大颗粒,相对折射率变化周期是不一样的, $\alpha = 10$ 时,周期 $\Delta m \approx 0.314$, 当 $\alpha = 100$ 时, $\Delta m \approx 0.0314$, 然而周期和颗粒粒径参数的乘积是一个常数, $\alpha \cdot \Delta m \approx \pi$ 。

将 $\rho = \frac{\pi}{\lambda}d(m-1) = \alpha(m-1)$ 作为横坐标,第一叶宽相对值 $\chi(\alpha, m) = \frac{\theta_v(\alpha, m)}{\theta_{diff, v}}$ 作为纵坐标,其中 $\theta_v(\alpha, m)$ 为Mie理论计算的第一叶宽度, $\theta_{diff, v} = 3.83/\alpha$ 为FD理论计算的第一叶宽,得到不同粒径颗粒的 $\rho = \alpha(m-1)$ 和 $\chi(\alpha, m)$ 关系图,如图7所示。

由图7可知,除了小颗粒情况下曲线存在一些小的毛刺外,各条曲线相互吻合,说明对于不同粒径的颗粒,前向散射光能分布存在相同的趋势。

$\chi(\alpha, m)$ 极大值出现在

$$\rho = \pm(k + 3/4)\pi, \quad (3)$$

$\chi(\alpha, m)$ 极小值出现在

$$\rho = \pm(k + 1/4)\pi, \quad (4)$$

式中 $k = 1, 2, \dots$, 振荡周期为 $\Delta\rho = \pi$ 。

将散射光能信号随折射率参数变化的振荡特征与消光系数的特征进行比较,可以发现它们存在相关性。因此,参照消光系数公式的折射率经验公式^[10],可获得

$$\chi(\alpha, m) = 0.98 + 1.4 \frac{\sin \rho}{\rho} \left(\frac{\sin \rho}{\rho} - 2 \cos \rho \right), |\rho| \geq 7. \quad (5)$$

$\alpha = 100$ 时, Mie 理论计算结果和经验公式结果比较曲线如图 8 所示。

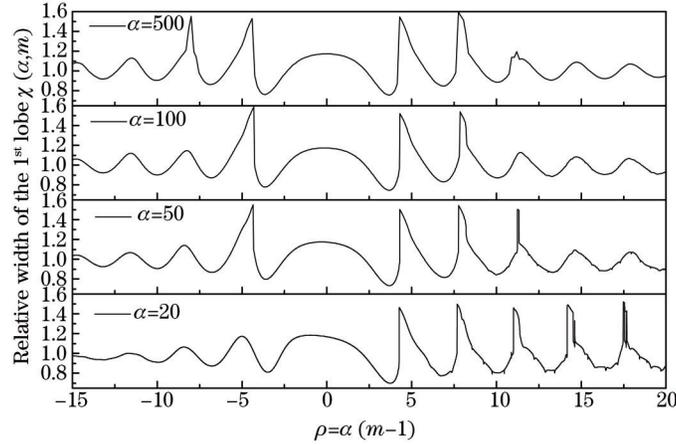


图 7 不同粒径颗粒的 $\rho = \alpha(m - 1)$ 和 $\chi(\alpha, m)$ 关系图

Fig.7 Comparison of the relationship between $\rho = \alpha(m - 1)$ and $\chi(\alpha, m)$ for different particle sizes

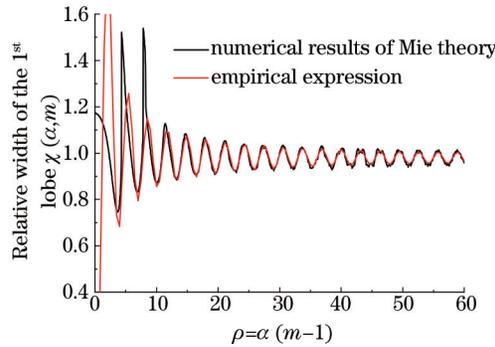


图 8 $\alpha = 100$ 时 Mie 理论计算结果与经验公式结果对比

Fig.8 Comparison of the results between calculation with Mie theory and the empirical expression for $\alpha = 100$

2.3 相对折射率对散射光能分布影响的原因

在 Debye 级数展开理论^[11]中,将颗粒内部标记为区域 1、周围介质标记为区域 2,则 Mie 系数 a_n 和 b_n 可写为

$$\begin{bmatrix} a_n \\ b_n \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \left[1 - R_n^{212} - \sum_{p=1}^{\infty} T_n^{21} (R_n^{121})^{p-1} T_n^{12} \right] = \frac{1}{2} \left(1 - R_n^{212} - \frac{T_n^{21} T_n^{12}}{1 - R_n^{121}} \right), \quad (6)$$

式中 R_n^{212} 、 T_n^{21} 为球面内向波在球面的反射系数和透射系数, R_n^{121} 、 T_n^{12} 为球面发散波在球面的反射系数和透射系数,与相对折射率 m 有关。右侧第一项表示平行光照射下球形颗粒的衍射效应,第二项表示入射波在球面反射的向外波,第三项表示透射进颗粒内部且经历了 $p-1$ 次界面反射后透射到区域 2 中的电磁波。在实际计算中,第一项和第二项不能拆分^[12]。

由 Debye 级数理论可知,表面反射(SR)、多次内部反射(MIR)以及内部吸收均与相对折射率有关。MIR 散射光强计算结果^[13]如图 9 所示。对于非吸收性颗粒,随着相对折射率的增大,散射光强中 MIR 的贡献减小,如图 9(a)所示。当相对折射率很小(如 $m = 1.1$)时,随着散射角的增大散射光强快速减小;当相对折射率很大

时, MIR 分布曲线相对平缓。对于吸收性颗粒,随着相对折射率虚部增大,光在颗粒内部传播过程中吸收增大, MIR 光强逐渐减小,如图 9(b)所示。当吸收性很强时, MIR 光强很小,可忽略不计。

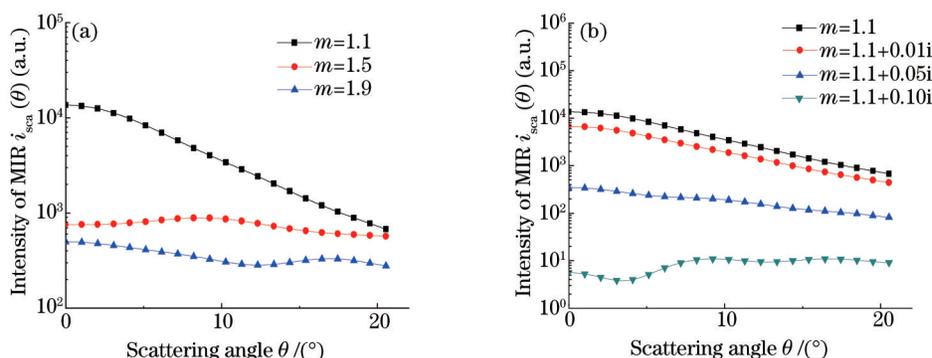


图 9 $\alpha = 20$ 时 MIR 散射光强分布

Fig.9 Intensity of scattered light contributed by MIR for $\alpha = 20$

图 10 为弱吸收和强吸收性颗粒对应的总 Mie 散射光强以及组分项,包括衍射加表面反射项(D & SR)、多次内部反射项(MIR)以及衍射项(FD)。如图 10(a)所示,对于弱吸收性颗粒,散射角小于 7° 时, MIR 光强比 D & SR 光强小一个数量级;而当散射角大于 7° 时, MIR 大于 D & SR 光强。由此可知,在大散射角范围内, MIR 在总 Mie 散射光强中占重要地位。对于强吸收性颗粒, MIR 项比其他组分项小很多,可忽略不计。该特性同样适用于大颗粒。

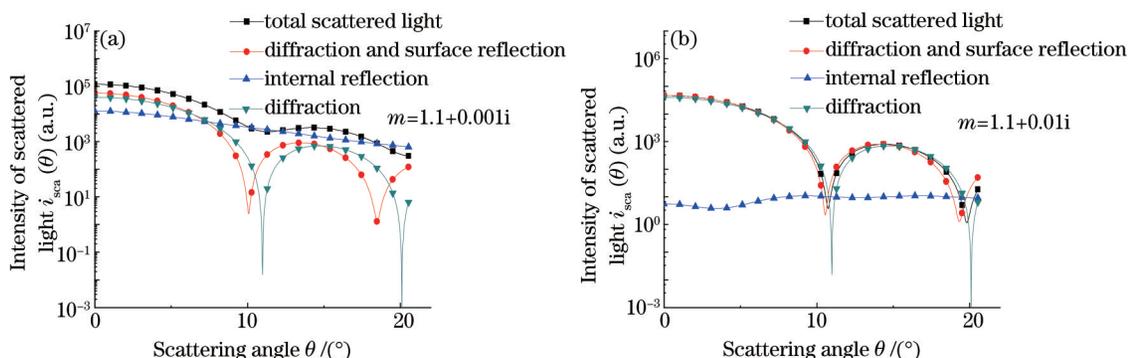


图 10 $\alpha = 20$ 时散射光强分布

Fig.10 Distributions of the scattered light intensity for $\alpha = 20$

因此,对于非吸收性颗粒(或吸收性很小),相对折射率对散射光能分布的影响很大,其主要原因是相对折射率对 MIR 组分项的影响。如图 4,当 $m = 0.8469$ 时,随着散射角增大, MIR 组分增大,因此导致信号谷消失,散射光强单调递减。同理,图 5 中当相对折射率处于区间 $[0.7591, 0.8469]$ 时, MIR 组分的作用使得信号谷消失,因此散射光强第一叶宽相比其他相对折射率的大很多。

3 实验验证

2, 3-丁二醇与水混合,固定溶液体积 15 mL,通过改变配比改变溶液折射率,获取不同折射率的分散介质。测量液体折射率的方法有很多种^[14-15],这里采用阿贝折射仪测量折射率随水的体积变化,如表 1 所示。

表 1 分散介质折射率

Table 1 Refractive index of dispersion medium

Water /mL	m_s	Water /mL	m_s
0	1.4343	8	1.3906
1	1.4300	9	1.3845
2	1.4238	10	1.3768
3	1.4191	11	1.3639
4	1.4179	12	1.3581
5	1.4073	13	1.3483
6	1.4031	14	1.3396
7	1.4001	15	1.3326

将标称值为 $d=15.1 \mu\text{m}$ 的聚苯乙烯标准颗粒均匀分散在不同折射率的分散介质中,采用平行光照射系统,入射光波长 $\lambda=0.658 \mu\text{m}$ 。聚苯乙烯标准颗粒的折射率与光波长有关,满足公式 $m^2(\lambda) - 1 = \frac{1.4435\lambda^2}{\lambda^2 - 0.020216}$ 。根据公式计算,在光波长为 $\lambda=0.658 \mu\text{m}$ 时颗粒对应的折射率为 $m_d = 1.5856$ 。用31环多元光电探测器探测,可得不同相对折射率 ($m = m_d/m_s$) 对应的散射光能分布曲线如图11所示,其中内侧几个探测单元出现负值是由于扣除背景光所致。由图可知,随着相对折射率的变化,主峰、次峰以及信号谷的位置都有很大变化。

利用origin软件拟合出第一叶宽并与理论值对比,如图12所示,黑色曲线为理论计算结果,红色曲线为实验结果。随着折射率参数 ρ 的变化,第一叶宽相对值呈现振荡特性,理论值与实验值中极大值与极小值位置大体一致。实验结果极大值对应的折射率参数分别为11.2179、14.4982和18.2399,极小值对应折射率参数分别为12.8544、16.4015,周期大约等于 π ,与理论分析一致。

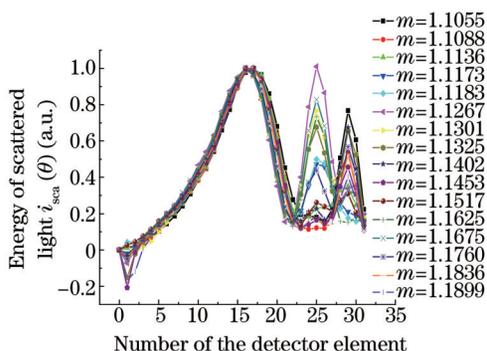


图11 $d=15.1 \mu\text{m}$ 颗粒的散射光信号分布

Fig.11 Distributions of the scattered light signal for

$d=15.1 \mu\text{m}$

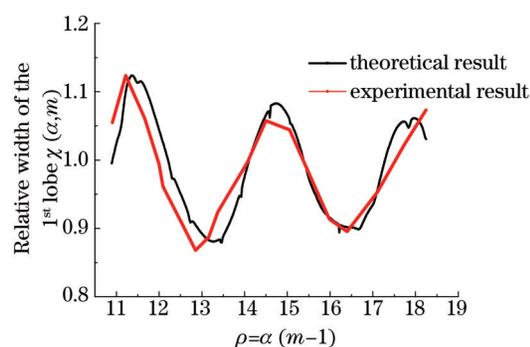


图12 $d=15.1 \mu\text{m}$ 时第一叶宽相对值理论与实验结果对比

Fig.12 Theoretical and experimental results of the relative

width of the 1st lobe for the scattered light for $d=15.1 \mu\text{m}$

$15.1 \mu\text{m}$ 颗粒的反演结果如图13所示,后两组分别为图12所示实验曲线的第一叶宽极大值和极小值对应的反演结果。第一叶宽极大值对应反演结果峰值对应的粒径分档为12.689,极小值对应的反演结果对应

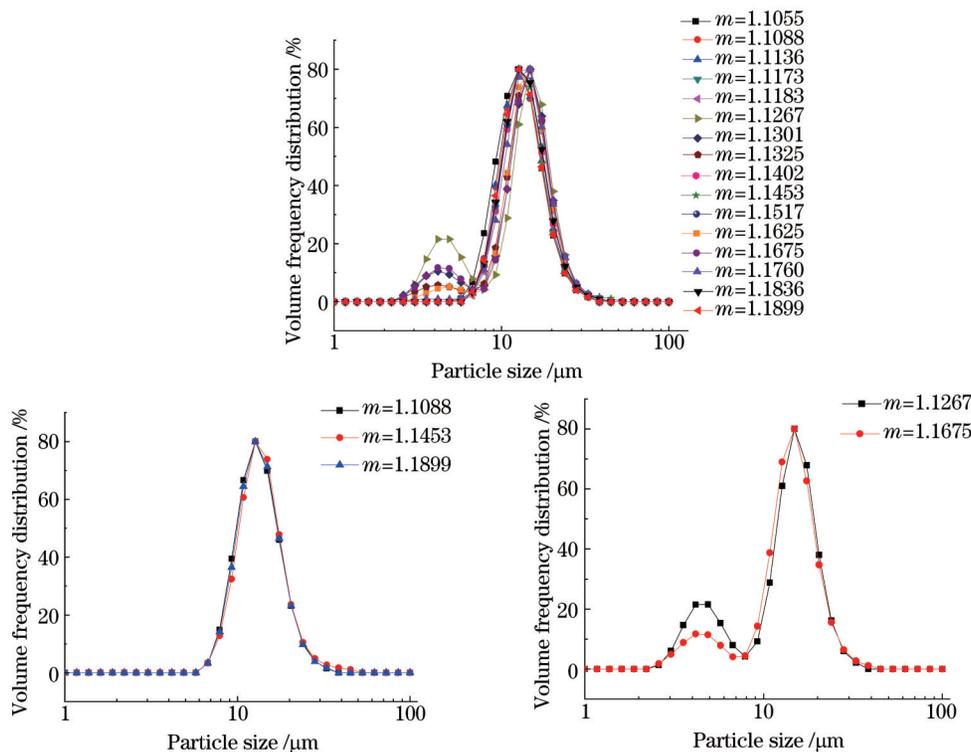


图13 $d=15.1 \mu\text{m}$ 颗粒反演结果

Fig.13 Inverse results for particles of $d=15.1 \mu\text{m}$

的粒径分档为 14.874, 从反演结果看, 极小值对应的反演结果更准确, 更接近标称值。因此, 处理数据时, 应尽量避免极大值进行处理, 增加结果的准确性。

4 结 论

基于 Mie 理论的前向散射颗粒测试方法中, 相对折射率对颗粒测试结果影响很大, 尤其是非吸收性颗粒(或弱吸收性颗粒)。分析讨论相对折射率对散射光强以及散射光能的主峰峰值位置和第一叶宽的影响结果表明, 散射光能分布随折射率参数的变化呈周期振荡性; 利用 Debye 级数理论计算了总 Mie 散射光强以及组分项, 包括衍射加表面反射项(D & SR)、多次内部反射项(MIR)以及衍射项(FD), 证明相对折射率对散射光能分布影响的主要原因是相对折射率对 MIR 组分项的影响; 通过实验验证了第一叶宽随折射率参数的变化呈周期振荡性, 振荡周期为 π ; 并通过反演算法计算颗粒粒度分布, 结果显示第一叶宽极小值对应的反演结果更准确, 处理数据时应尽量避免极大值点。

参 考 文 献

- 1 蔡小舒, 苏明旭, 沈建琪, 等. 颗粒粒度测量技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 88-119.
- 2 R Xu. Particle Characterization: Light Scattering Methods[M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2001.
- 3 Xu Feng, Cai Xiaoshu, Zhao Zhijun, *et al.*. Discussion of Fraunhofer diffraction theory and Mie theory in particle sizing[J]. China Powder Science and Technology, 2003, 9(2): 1-5.
徐 峰, 蔡小舒, 赵志军, 等. 光散射粒度测量中采用 Fraunhofer 衍射理论或 Mie 理论的讨论[J]. 中国粉体技术, 2003, 9(2): 1-5.
- 4 Y Liu, H D Peter. The effect of refractive index on size distributions and light scattering coefficients derived from optical particle counters[J]. J Aerosol Sci, 2000, 31(8): 945-957.
- 5 E J Meehan, A E Gyberg. Particle-size determination by low-angle light scattering: Effect of refractive index[J]. Appl Opt, 1973, 12(3): 551-554.
- 6 Wang Renzhe, Zhang Rongzeng, Xu Zhiqiang, *et al.*. A study on effect of refractive index on scattered light field distribution [J]. Journal of Applied Optics, 2004, 25(3): 15-16.
王仁哲, 张荣曾, 徐志强, 等. 关于折射率对散射光场分布影响的研究[J]. 应用光学, 2004, 25(3): 15-16.
- 7 Han X, Shen J, Yin P, *et al.*. Influences of refractive index on forward light scattering[J]. Opt Commun, 2014, 316: 198-205.
- 8 Ge Baozhen, Pan Linchao, Zhang Fugen, *et al.*. Abnormal moving of scattered energy distribution and its effect on particle size analysis[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(6): 0629001.
葛宝臻, 潘林超, 张福根, 等. 颗粒散射光能分布的反常移动及其对粒度分析的影响[J]. 光学学报, 2013, 33(6): 0629001.
- 9 Deng Yong, Lu Qiang, Luo Qingming. Measurement of particle size distribution and refractive index using azimuth-resolved based diffuse backscattering light[J]. Acta Optica Sinica, 2006, 26(8): 1214-1219.
邓 勇, 鲁 强, 骆清铭. 用基于方位分辨的漫后向散射光确定粒子尺寸分布及相对折射率[J]. 光学学报, 2006, 26(8): 1214-1219.
- 10 H C Van de Hulst. Light Scattering by Small Particles[M]. London: Chapman and Hall, 1957.
- 11 X Jia, J Shen, L Guo, *et al.*. Diffraction effects in planar wave-sphere interaction[J]. Chin Opt Lett, 2013, 11(5): 050501.
- 12 E A Hovenac, J A Lock. Assessing the contributions of surface waves and complex-rays to far-field Mie scattering by use of the Debye series[J]. J Opt Soc Am A, 1992, 9(5): 781-795.
- 13 J Shen, H Wang. Calculation of Debye series expansion of light scattering[J]. Appl Opt, 2010, 49(13): 2422-2428.
- 14 Zhou Yu, Jia Guangming, Zhang Guizhong, *et al.*. Using precision Fabry-Perot interferometer to measure refractive index of aqueous solution[J]. Chinese J Lasers, 2006, 33(3): 345-348.
周 瑜, 贾光明, 张贵忠, 等. 用高精度法布里-珀罗干涉仪测量液体的折射率[J]. 中国激光, 2006, 33(3): 345-348.
- 15 Li Qiang, Sun Licun, Meng Weidong, *et al.*. Refractive index of liquid measured by liquid-core zoom cylindrical lens[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(10): 1008005.
李 强, 孙丽存, 孟伟东, 等. 用液芯变焦柱透镜精确测量液体折射率[J]. 中国激光, 2012, 39(10): 1008005.

栏目编辑: 何卓铭