

小粒子动态光散射信号的计算机模拟及分析

叶 子 陆祖康

(浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要 用计算机模拟了小粒子(0.001 μm ~1 μm)的动态光散射信号, 并对其进行了分析。同时运用分形几何学(Fractal Geometry)的理论和概念, 对信号的时间复杂性进行了分数维(Fractal Dimension)的计算, 得出了它与粒子尺寸之间的关系。

关键词 小粒子, 动态光散射, 计算机模拟分数维, 分形几何学。

目前, 对 0.001 μm ~1 μm 的所谓纳米数量级粒子的光散射特性研究已成为材料分析与制备, 超细粉末工艺, 大气气溶胶分析等研究领域的关注目标。对属于瑞利散射范围的纳米级粒子一般的静态光散射法(如前向光散射角谱分析)不适用, 离心分层等物化分析技术难以实现快速实时的动态分析要求。而动态光散射技术利用散射光强度时间涨落之相关分析得到粒子的尺度信息, 是一种基于光子相关分析的有效手段。

本文运用随机信号理论, 用计算机模拟产生动态光散射信号, 并对其进行了相关分析。

1 理 论

任何匀相或多相液态体系中的散射粒子都存在着由于分子热运动引起的布朗运动, (粒子越小布朗运动越剧烈, 其扩散作用可远大于重力的沉降作用), 从而使散射光的频率相对于入射光产生多普勒频移。如果入射光是单频的, 则散射光的频率有一定的分布, 其时间相干性将下降, 表现在光强信号上则有涨落的存在, 故称之为动态光散射。设散射光强度信号为 $I_s(t)$, 由理论可知, 它是在时间轴上的随机过程。当散射粒子浓度较低(多重散射可以忽略), 且为单分散体系时(即只有一种尺寸的粒子), 设光强的相对涨落为 $I(t)$, 它的归一化时间自相关函数为一衰减的指数函数, 即^[1]:

$$C(T) = \langle I(t)I(t+T) \rangle = \exp(-aT)$$

$$I(t) = \frac{I_s(t) - \langle I_s(t) \rangle}{\langle I_s(t) \rangle}$$

其中 $a = 2q^2 k_B T_0 / 6\pi\eta r$, q 为散射矢量, $q = \frac{4\pi n}{\lambda_i} (\sin \frac{\theta}{2})$, 如图 1 所示。 k_B 为玻尔兹曼常数, T_0 开尔文温度, λ_i 入射光波长, n 分散液体的折射率, η 分散液体的粘滞系数, r 散射粒子的半径。由于 $I_s(t)$ 是一随机信号, 所以 $I(t)$ 也是随机信号, 并且 $I(t)$ 的自相关函数只是时间差的函

数,可见是一平稳随机过程。对应于随机信号 $I(t)$ 的功率谱密度 $S(\omega)$ 可由 $C(T)$ 的傅里叶变换得到,即:

$$S(\omega) = \frac{a/\pi}{\omega^2 + a^2}, \quad \omega \in (-\infty, +\infty) \tag{1}$$

由信号理论可知^[2],当给定了随机信号的功率谱密度,可以恢复信号,即

$$\left. \begin{aligned} I(t) &\approx \sum_{i=-M}^M b_i \cos(\omega_i t + \theta_i) \\ b_i &= \sqrt{2S(\omega) y_i \Delta\omega}, \quad \Delta\omega = \frac{\omega_{\max}}{M} \end{aligned} \right\} \tag{2}$$

式中 ω_{\max} 的取值使 $S(\omega_{\max})$ 小到可以忽略不计, M 为频率离散化的个数。 θ_i 满足 $[0, 2\pi]$ 上的均匀随机分布 y_i 满足二自由度 χ^2 分布,它的概念分布密度函数为 $f(y) = (1/2) \exp(-y/2)$ 。

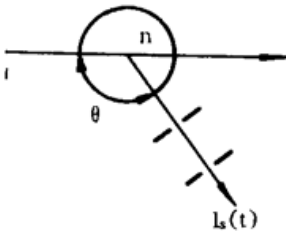


Fig. 1

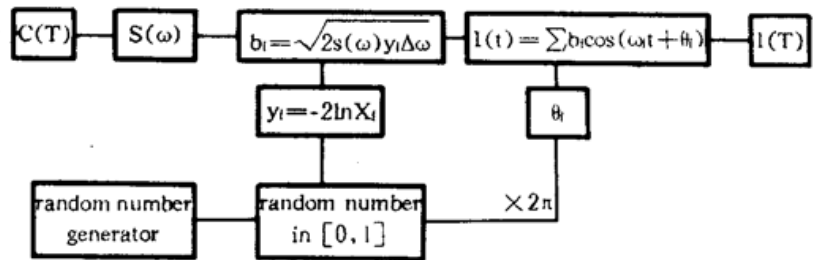


Fig. 2

这样就可得到及计算机模拟 $I(t)$ 的过程如图 2 所示*。当随机数序列不同时,即 b_i 和 θ_i 不同时,可以得到不同的信号 $I(t)$,但只要 a 相同,产生的 $I(t)$ 都满足相同的自相关函数。因此 a 的大小(即粒子尺寸 r) 决定了信号 $I(t)$ 的性质。

2 模拟结果及相关分析

对于大多数的动态光散射实验,相关时间在 $0.1 \sim 10$ ms 范围,即 $a \ll 10 \text{ s}^{-1}$,所以在计算中取 $\omega_{\max} = 10 a$, $M = 1000$,不会有大的误差。并给出 $\lambda_i = 0.68 \mu\text{m}$, $n = 1.33$, $\theta = 90^\circ$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $\eta = 0.85 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{s}(\text{H}_2\text{O})$, $r = 0.009 \sim 0.09 \mu\text{m}$ (对应的 a 大致在 $1000 \sim 100 \text{ s}^{-1}$),在 $0 \sim 0.1 \text{ s}$ 时间内计算机模拟得到的 $I(t)$ 信号(图 3)。图 4 是对计算机模拟信号进行自相关函数计算所得结果,并与理论上的指数衰减曲线(图中实线)进行对比,符合得很好。

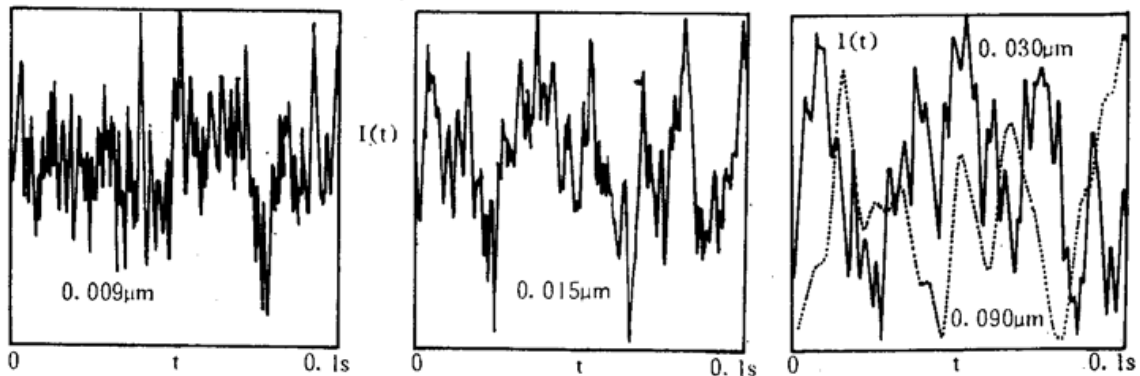


Fig. 3

* 其中的随机数发生器(Random Number Generator)在 C 或 Fortorn 语言中都有现成的程度可调用。

3 分数维计算

由计算机模拟的信号(图 3)可知,不同尺寸的粒子,其相对光强涨落信号 $I(t)$ 表现在时间上的变化具有不同的复杂性,而要对复杂性进行定量的分析,作者可以借用分形几何学中的分数维概念来加以描述。将 $I(t)$ 信号看作一条复杂的曲线,如图 5 所示,当用 Δt 的取样间隔去度量该曲线的长度时,整条曲线的长度即为图中各折线段长度之和。由于曲线复杂性的存在,当改变取样间隔 Δt 去度量曲线长度时,会得到不同的曲线总长度 $L(\Delta t)$ 。当 Δt 大时,曲线中复杂的弯曲部分之长度就被忽略;而 Δt 小时,这些贡献就被计算在内,所以 Δt 越小,得到的曲线长度 $L(\Delta t)$ 越大。按分形几何学的理论,如果 $L(\Delta t) \propto (\Delta t)^{-\alpha}$, $\Delta t \rightarrow 0$ 时,则可以定义该曲线的分数维 $D = 1 + \alpha$ 。对于任何实际的复杂曲线,其分数维的概念是在一定折观测尺度内去衡量的,即 Δt 不可能非常趋近于零。因而分数维 D 的计算,即对 α 的计算都是用 Δt 较小时, ($\Delta t \geq$ 最小取样时间) $\ln L(\Delta t)$ 对 $-\ln \Delta t$ 拟合得到的值。过程如下:

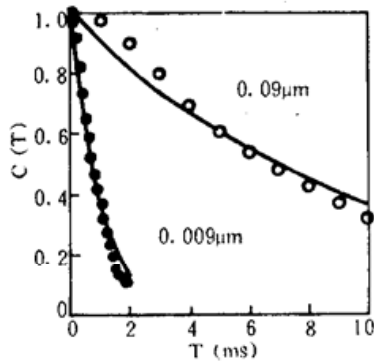


Fig. 4

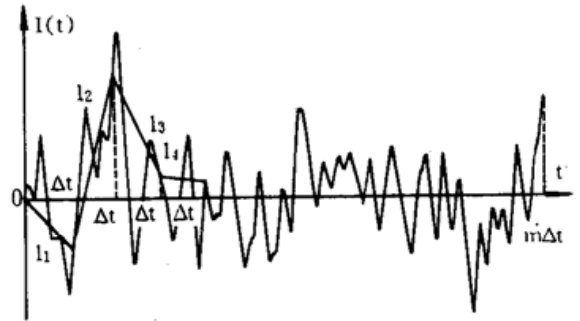


Fig. 5

设最小取样时间间隔为 Δt , 当步长 $\Delta t_i = i\Delta t (i = 1, 2, \dots, k)$ 时, 曲线长度

$$L_i = \sum_{j=1}^m l_j, \quad (3)$$

$m\Delta t_i$ 为一段曲线的末点

$$l_j^2 = [I(j\Delta t_i) - I((j-1)\Delta t_i)]^2 + (\Delta t_i)^2 \quad (4)$$

当 i 遍及 $1 \sim k$ 后, 得到曲线(数据点)

$$L_i = L_i(\Delta t_i) \quad (5)$$

用最小二乘法对这些数据点用下式拟合

$$\ln L_i = \beta - \alpha \ln \Delta t_i \quad (6)$$

得到值 α , 则分数维 $D = 1 + \alpha$ 。说明曲线越复杂, 其分数维越大。本文对粒子尺寸在 $0.009 \sim 0.09 \mu\text{m}$ 的动态光散射信号 $I(t)$ 的曲线(图 3)进行了计算, 得到如图 6 所示的曲线。(横坐标以对应的 a 值表示)。

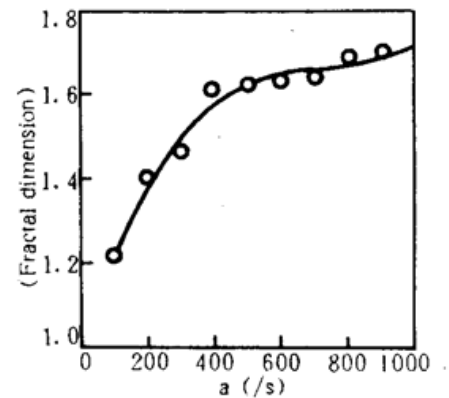


Fig. 6

4 分析及讨论

由理论可知, 尺寸越小的散射粒子, 其布朗运动的剧烈程度越大, 表现在光强涨落上越快, 因而相关时间小, 所以在相同的时间区间内, 如 $0 \sim 0.1 \text{ s}$, 就由图 3 中的计算机模拟结果得到反映。图 3 所示的结果是对单分散粒子的计算机模拟, 其相关函数为单一指数衰减形式。如果体系中存在两类大小不同的粒子时, 则相关函数将偏离单一指数衰减形式。设存在两类尺寸分别为 r_1, r_2 的粒子(对应的 a 值为 a_1, a_2) 粒子数浓度之比 $N_2/N_1 = N$, 则理论表明

$$C(T) = \frac{\exp(-a_1 T) + 2N(a_1/a_2)^6 \exp[-\frac{1}{2}(a_1 + a_2)T] + N^2(a_1/a_2)^{12} \exp(-a_2 T)}{1 + 2N(a_1/a_2)^6 + N^2(a_1/a_2)^{12}} \quad (7)$$

如果 $r < r_2$ ($a_1 > a_2$), 即使少量 N 的存在也足以将 r_1 粒子反映的简单指数衰减掩盖掉。反过来讲, 如果 $r_1 > r_2$ ($a_1 < a_2$), 则 r_2 粒子的存在不会过多地对 r_1 反映的指数衰减有明显的影晌, 这为实际测量粒子尺寸提供了一定的指导。

运用分数维对信号的时间复杂性分析时, 应注意时间区间必须取在同一范围(如都在 $0 \sim 0.1$ s 内分析), 这是因为对于 $a = 100 \text{ s}^{-1}$ 的粒子在 $0 \sim 1$ s 内的复杂程度是与 $a = 1000 \text{ s}^{-1}$ 的粒子在 $0 \sim 0.1$ s 内的复杂性是相同的, 所以在不同的时间区间内, 用分数维是不能区分粒子大小的。还可以看到, 若将图 3 中的 $0.009 \mu\text{m}$ 粒子的 $I(t)$ 的 $1/10$ 局部放大 20 倍与 $0.09 \mu\text{m}$ 的 $I(t)$ 相比, 是完全相似的, 即以图 3 中的 $I(t)$ 看, $0.09 \mu\text{m}$ 的 $I(t)$ 是 $0.009 \mu\text{m}$ 的 $I(t)$ 的一部分($1/10$), 这正是在分形几何学中所说的自相似性。由此可以确定动态光散射信号的确具有分形几何学所描述的特征, 有分数维来定量地分析是有一定的理论依据的。

分数维方法与自相关函数法估计粒子尺寸相比较, 前者是在同一时间区间内进行度量; 后者则是在不同的时间区间内计算相关函数, 因为粒子尺寸差 10 倍, 相关时间也差 10 倍。所以两种方法是从不同的角度去分析真实小粒子的动态光散射特性。在实际测量中, 如果事先不知道粒子的尺寸, 则取样时间难以确定; 但有了分数维的方法之后, 可以先确定一固定的取样时间, 计算出一段时间内 $I(t)$ 的分数维, 即可初步估计出粒子的大小, 然后重新依此调整合适的取样时间, 用比较准确有自相关函数计算得出最终的粒子尺寸值, 这正是对动态光散射信号的时间复杂性运用分形几何学中分数维来进行分析的实际意义所在。

参 考 文 献

- [1] Robert Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Plenum Press, 1985, 11~49
- [2] K. S. Shanmugen, *Digital and Analog Communication System*. John-Wiley, 1979, 472~511
- [3] B. B. Mandelbort, *The Fractal Geometry of Nature*, San Francisc, Freeman, 1982, 117~135
- [4] H. Schnablegger, Optical sizing of small colloidal particles; an optimized regularization technique. *Appl. Opt.*, 1991, 30(33): 4889~4896

Computer Simulation and Analysis of Small Particles Dynamic Light Scattering

Ye Zi Lu Zukang

(State Key Laboratory of Modern Optical Instruments, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(Received 1 March 1995; revised 3 August 1995)

Abstract The computer simulated dynamic light scattering signal of small particles ($0.001 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$) is obtained and analysed. From these signals, the size information of small particles can be investigated. Also the fractal concept is used to analyse the time complexity of these signals, and to obtain the relationship between fractal dimension and radius of particles.

Key words small particle, dynamic light scattering, computer simulation, fractal dimension, farctal geometry.