

# 分段自相关动态光散射法测量亚微米粒度\*

杨建文<sup>1</sup> 李 峰<sup>1</sup> 田维坚<sup>2</sup> 陆祖康<sup>1</sup> 包正康<sup>1</sup>

1, 浙江大学现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027

2, 浙江工业大学应用物理研究室, 杭州 310014

**摘 要** 介绍了动态光散射法测量微粒尺度的原理。通过对相关函数相对误差的分析, 提出了分段自相关的方法。该方法解决了高速、大数据量采集的困难, 又不显著影响相关函数的精度。给出了实验装置及实验结果, 测量结果与标准样品的标称值相符。

**关键词** 动态光散射, 分段自相关, 粒度测量。

## 1 引 言

光散射现象已在物质特性的研究, 特别是在粒度测量中得到了广泛应用<sup>[1, 2]</sup>。根据不同的应用方式, 光散射现象的研究分为静态和动态两种。静态散射(即时间平均散射)测量散射光的空间分布规律; 动态光散射则研究散射光在某固定空间位置的强度随时间的涨落现象。在粒度分析中, 当粒子尺寸远大于光波长时, 可利用成像法进行微粒的形态学分析, 或用夫琅和费(Fraunhofer)衍射, 测量前向小角区域的散射光的强度分布来确定粒子的尺度。当粒子尺度与光波长可以比拟时, 要用米(Mie)散射理论进行修正, 并利用角谱分析法。但是, 当粒子尺寸小于波长(亚微米尺度)时, 由瑞利(Rayleigh)散射理论, 散射光相对强度的角分布与粒子大小无关, 因此不能通过对散射光强的空间分布(即静态散射法)来确定粒子大小。动态光散射技术<sup>[3, 4]</sup>正好弥补了在这一范围传统手段的不足, 它找到了另一个可以表征粒子尺度的参数, 即散射光时间相关函数的衰减与粒子大小有一一对应的关系。

本文介绍了动态光散射法测量微粒尺度的原理, 提出并分析了分段自相关方法及相对误差, 实验结果与标准样品的标称值相符。

## 2 动态光散射法测量粒度的原理

如图 1 所示, 悬浮液中某两个粒子被波长为  $\lambda$  的单色平面照射, 它们的散射光在空间某点  $P$  形成干涉。由于粒子的热运动(布朗运动), 它们各自位置随时间变化, 从而引起  $P$  处干涉光强度的起伏。实际上, 体系由大量粒子组成, 某一时刻  $P$  点的光强是所有参与散射的粒子的散射光的共同作用。设散射粒子是全同粒子, 且浓度很小, 粒子之间无相互作用,  $P$  点接

\* 国家教委博士点基金资助课题。

收稿日期: 1997-02-16; 收到修改稿日期: 1997-05-22

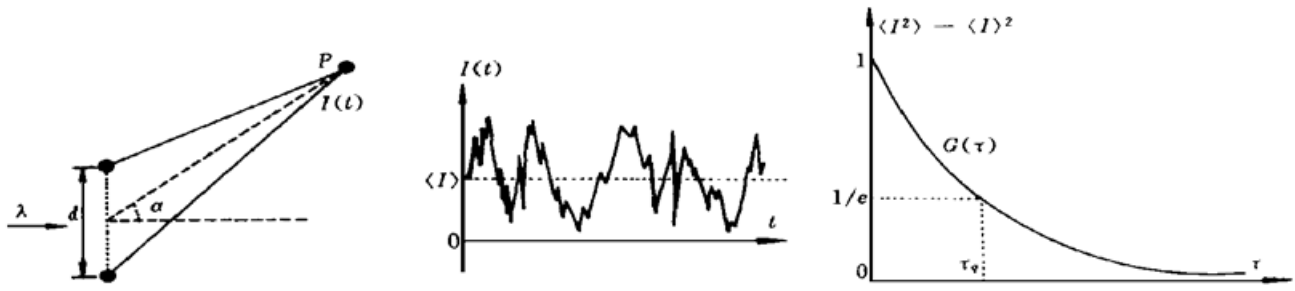


Fig. 1 The basics of dynamic light scattering

收到的光强随时间的变化为  $I(t)$ , 则其自相关函数可表示为:

$$G(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I(t_i)I(t_i + t) = a + b \exp(-2Dq^2t), \quad (N \rightarrow \infty) \quad (1)$$

式中  $I(t_i)$  为第  $i$  个取样点处的光强,  $t$  为延时,  $a$ 、 $b$  为常数。  $D$  为悬浮液中粒子的扩散系数,  $q$  为散射矢量的模, 且  $q = (4\pi m/\lambda_0) \sin(\theta/2)$ ,  $\lambda_0$  为光波在真空中的波长,  $n$  为溶剂折射率,  $\theta$  为散射角。定义  $t_q = 1/2Dq^2$  为相关时间, 它是相关强度下降为  $1/e$  时的时间延迟。

对球形粒子, 由斯托克斯-爱因斯坦(Stokes-Einstein)关系,  $D = k_B T / 6\pi\eta r$ ,  $k_B$  为玻耳兹曼(Bltzmann)常数,  $T$  为绝对温度,  $\eta$  为溶液粘滞系数,  $r$  为粒子半径。所以通过对相关曲线衰减时间的测量, 可推算出粒子的尺寸。

### 3 分段取样信噪比分析

从上面的原理中可看出, 相关时间随粒子尺寸减小而变短, 这就同时要求缩短取样间隔。对相关时间  $t_q = 1/2Dq^2$  作数量级的估计。其中:  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\eta = 0.85 \times 10^{-2} \text{ kg} \cdot \text{sec} \cdot \text{m}^{-2}$  (水),  $n = 1.33$ ,  $\lambda = 0.633 \mu\text{m}$ ,  $\theta = 90^\circ$ , 得  $t_q (\mu\text{s}) = 55 \times r (\text{nm})$ 。

如果把光电倍增管输出信号采样间隔作为相关时间的百分之一, 则在测量几个纳米尺寸颗粒时, 其采样频率约为  $10^6 \text{ Hz}$ 。这运用计算机数字技术是可行的。但是, 由于光子相关函数为一不连续的和式, 即:

$$G(j\Delta t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I(i\Delta t)I[(i+j)\Delta t] \quad (2)$$

式中,  $i$ 、 $j$  为整数,  $\Delta t$  为取样间隔, 因此, 只有当  $N \rightarrow \infty$  时, 测量的相关函数方能趋于理论的相关函数。如果  $N$  很小, 则统计误差很大, 而  $N$  很大时, 一方面要求很长的实验时间, 更为不利的是在用数字存贮技术时, 要求高速采样, 同时又要有很大的存贮深度, 这在目前还很难做到。通常, 相关函数相对误差近似为  $\pm (M/N)^{1/2}$ , 其中  $N$  为总的取样点数,  $M$  为通道数 (即自相关函数的最大平移量,  $M\Delta t \gg t_q$ ), 例如, 通道数为 1000, 要达到 1% 相对误差, 取样点数应为  $10^7$ 。

作者通过分析, 得出了在要求高采样速率时, 可以分段取样, 各自作自相关, 然后求平均, 与长时间连续取样作相关, 在总的取样点数相等的情况下, 相对误差不显著增大的结论。即并不需要高速连续采样, 而可改为分段取样, 具体分析如下。

原始自相关函数

$$G(j\Delta t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I(i\Delta t)I[(i+j)\Delta t], \quad j = 0, 1, \dots, M. \quad (3)$$

把  $N$  分为  $K$  段, 每段有  $L$  个元素, 即  $N = KL$ 。但  $L\Delta t$  要远大于相关时间(即:  $L\Delta t \gg M\Delta t \gg t_q$ ), (3) 式可分解为:

$$\begin{aligned}
 G(j\Delta t) &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I(i\Delta t) I[(i+j)\Delta t] = \\
 &= \frac{1}{N} \left\{ \left[ \sum_{i=1}^{L-j} + \sum_{i=L-j+1}^L + \sum_{i=L+1}^{2L-j} + \dots + \sum_{i=N-j+1}^N \right] I(i\Delta t) I[(i+j)\Delta t] \right\} = \\
 &= \frac{1}{N} \left[ \left( \sum_{i=1}^{L-j} + \sum_{i=L+1}^{2L-j} + \dots + \sum_{i=(K-1)L+1}^{N-j} \right) + \left( \sum_{i=L-j+1}^L + \sum_{i=2L-j+1}^{2L} + \dots + \sum_{i=KL-j+1}^N \right) \right] \times \\
 &I(i\Delta t) I[(i+j)\Delta t] \tag{4}
 \end{aligned}$$

分段自相关函数表示为:

$$G'(j\Delta t) = \frac{1}{N - Kj} \left\{ \left( \sum_{i=1}^{L-j} + \sum_{i=L+1}^{2L-j} + \dots + \sum_{i=(K-1)L+1}^{N-j} \right) I(i\Delta t) I[(i+j)\Delta t] \right\} \tag{5}$$

比较(4)、(5)两式不难看出, (5)式与(4)式的差别仅在于每段的最后  $j$  个元素。由(4)、(5)式得到的相关函数相对误差分别为:

$$E = \sqrt{L/N}, \tag{6}$$

$$E' = \sqrt{L/(N - Kj)}, \tag{7}$$

于是, 有:

$$\frac{E'}{E} = [N/(N - Kj)]^{1/2} \approx 1 + \frac{1}{2} \frac{Kj}{N} \leq 1 + \frac{1}{2} \frac{KM}{KL} = 1 + \frac{1}{2} \frac{M}{L}, \tag{8}$$

如果  $L = 10M$ ,  $E'/E$  约等于 1.05, 由此可知误差是很小的。

根据上述结论, 在设计计数器时, 可以采用快取样、小存贮量的暂存器, 这样避免了连续取样保存数据速率达不到要求的困难。

### 4 实验装置及实验结果

实验系统如图 2 所示, 分为四个主要部分:

- 1) 光源: 由于样品浓度很小, 且接收器孔径受到严格限制, 为了保证到达光电倍增管的光子数达到一定水平, 以满足较高的信噪比, 要求光源有较高功率; 由于散射光的频移很小, 要求光源的谱线宽度很窄。本文选用了 30 mW 输出功率、波长 632.8 nm、垂直线偏的 He-Ne 激光光源。采用高精度稳压稳流电源, 保证输出稳定的功率。光源经空间滤波、扩束后, 会聚到样品池中心附近。
- 2) 样品池及样品准备: 为了避免池壁反射或散射光的干扰, 采用 90° 散射角时用矩形池较好, 样品准备时, 注意防尘。另外, 为保证粘滞系数正确, 样品池要恒温。
- 3) 散射光接收及计数: 由于探测点是有一定大小的, 其光强就是该面积上的平均效果, 而干涉条纹的强弱分布是随空间变化的, 要探测到好的光强起伏效果, 就要满足所谓的相干

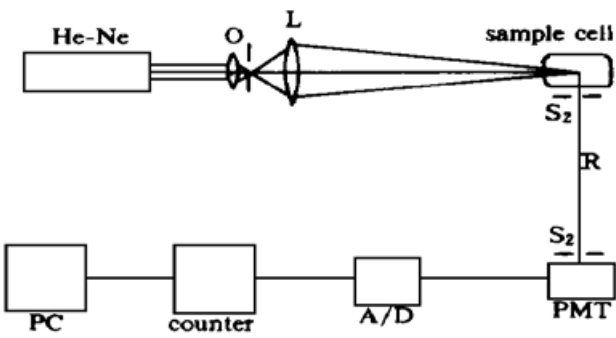


Fig. 2 The set-up of dynamic light scattering. O: objective, L: collector, A/D: amplifier/discriminator

正确, 样品池要恒温。

3) 散射光接收及计数: 由于探测点是有一定大小的, 其光强就是该面积上的平均效果, 而干涉条纹的强弱分布是随空间变化的, 要探测到好的光强起伏效果, 就要满足所谓的相干

面积的要求，其定义为：如果散射体积半径为  $a$ ，探测器半径为  $b$ ，相距为  $R$ ，相干面积定义为： $A_{coh} = \lambda^2 R^2 / \pi a^2$ ，而探测器受光面积为  $A_d = \pi b^2$ ，设  $A_d = A_{coh}$ ，则：

$$\pi b^2 = \lambda^2 R^2 / \pi a^2$$

即

$$ab = \lambda R / \pi \tag{9}$$

例如： $\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$ ， $R = 200 \text{ mm}$ ， $a = 0.2 \text{ mm}$ ，则： $b = 0.2 \text{ mm}$ 。

对探测器，要求快响应、低噪声、小接收面积。采用 Hamamatsu R928 低温制冷光子计数专用光电倍增管。光子计数脉冲经预放、幅度甄别后，变为等幅脉冲系列，送入光子计数器，光子计数器的工作由 PC 机控制。

4) 数据处理：最简单的情况是，把采集到的光子计数时间序列数据直接作自相关，得到相关时间  $t_q$ 。

实际上，有许多工作仍需由计算机处理，如对多组分、非球形粒子、高浓度体系等，其自相关曲线非单指数下降形式，现已有不少方法来解决这类问题<sup>[5, 6]</sup>。

根据分段自相关原理，作者设计了 A/D 及计数器电路，原理框图如图 3 所示。

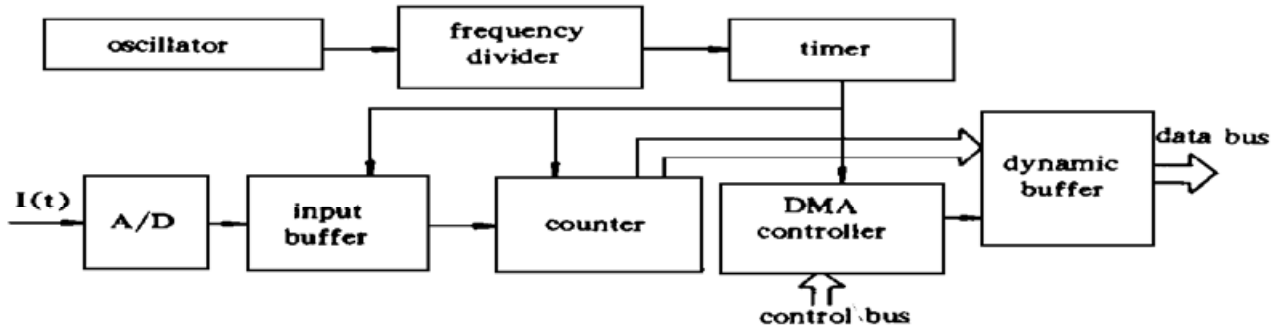


Fig. 3 Block diagram of the counter and acquisition board

激光束经聚焦后照到悬浮液样品上，经过两个限光小孔的散射光到达光电倍增管靶面，弱光信号转变为弱电信号，经放大滤波，再由电平鉴别器识别出“光子”事件。这时一个正常宽度的高电平相应于一个光子信号。“光子”信号由计数器累计，直到定时器发出信号将计数器值送入三态门；同时由 DMA 控制逻辑发出 DMA 请求，将数值读进内存。这样就完成了一次取数过程，它代表一个取样间隔中的光子数。由于一般 PC 机的内存都有几兆甚至几十兆，所以每段取样点数可达  $10^6$ 。当内存存满后，把这批数据转入硬盘，然后进行下一批数据的采集。因而，把这种采集方法叫做“分段采样”。数据采集完成后，根据分段自相关方法，分别对各段数据作自相关运算，然后把各个自相关函数相加、取平均，得到所需的自相关函数。由相关曲线可以求得溶液中的粒子尺寸。

对低浓度的两种标准样品，以及碳素墨水和蜂蜜水溶液，用分段自相关方法进行了测

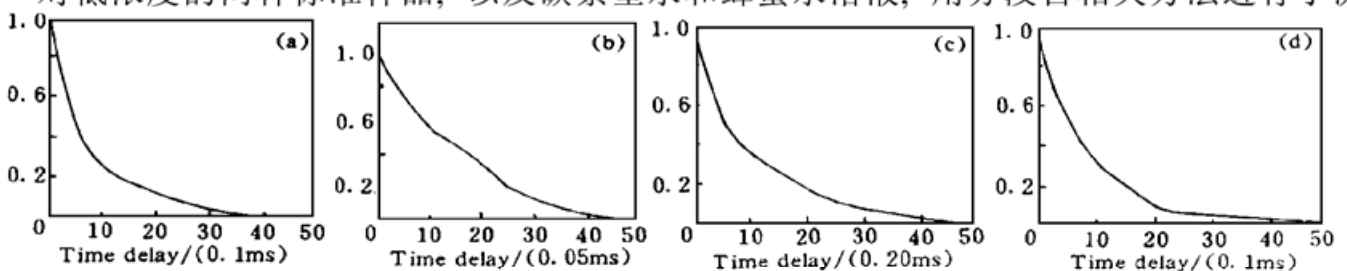


Fig. 4 Auto-correlation curves of varies samples. (a) Later std. 100, (b) Latex SL II, (c) Carbon ink, (d) Honey

量, 得到相关曲线分别如图 4(a)~(d) 所示。经计算得到悬浮液中粒子平均尺寸, 结果如表 1 所示。从表中可看出, 测量结果与标准样品的标称值相符。

Table 1. The measured results of varies samples

sample	temperature/K	$t_q$ /ms	measured value/nm	nominal value/nm
latex Std. 100	280	0.63	$124.5 \pm 2.9$	127.0
latex SL11	289	0.91	$240.9 \pm 3.9$	234.0
carbon ink	289	1.84	$483.5 \pm 8.5$	450.0
honey	289	0.87	$228.6 \pm 4.3$	

**结 论** 本文介绍了动态光散射法测量微粒尺度的原理。对散射光强起伏信号, 用统计学方法进行了分析, 得到了分段取样、各自作自相关、然后求平均, 与长时间连续取样作相关, 在总的取样点数相等的情况下, 具有近似相同的信噪比这一有意义的结论。它克服了现有动态光散射仪对硬件取样速率及动态存贮量的苛刻要求, 因而可以利用一般实验室的现有条件, 建立廉价简便的实验系统。并设计了对光电倍增管输出的光电流信号进行放大、鉴别、计数及与计算机接口的电路。建立了实验装置, 给出了实验结果, 测量测量与标准样品的标称值相符。

### 参 考 文 献

- [1] B. B. Weiner, Partiele sizing using photon correlation spectroscopy, *Modern Methods of Partide Size Analysis*, H. G. Barth ed., New York, Wiley-Interscience, 1984
- [2] 赵择卿, 陆大年, 杨定超编著, 光散射技术. 北京, 纺织工业出版社, 1989
- [3] Robert Pecora, *Dynamic Light Scattering-Application of Photon Correleation Spectroscopy*, New York, Plenum Press, 1985
- [4] B. J. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, New York, Wiley-Inter-Science, 1976
- [5] E. O. Schulz-Duboisc, *Photon Correlation Techniques in Fluid Mechanics*. Springer Ser. Opt. Sci., Heideberg, Springer, Berlin, vol. 38, 1983
- [6] D. E. Koppel, Analysis o macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: The method of cumulants. *J. Chem. Phys.*, 1972, **57**: 4814~ 4820

## Sub-Micrometer Particle Sizing by Method of Segmental Autocorrelation Dynamic Light Scattering

Yang Jianwen<sup>1</sup> Li Feng<sup>1</sup> Tian Weijian<sup>2</sup> Lu Zukang<sup>1</sup> Bao Zhengkang<sup>1</sup>

1, State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027  
2, Applied Physics Research Laboratory, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014

(Received 16 February 1997; revised 22 May 1997)

**Abstract** The principle of particle sizing by method of dynamic light scattering is reviewed. By analyzing the relative error, the method of segmental auto-correlation is presented. The problems of high speed and large amount data acquisition are solved by using the proposed method. The accuracy of correlation function is not affected seriously. The experimental set-up and results are shown. The measured result is in agreement with the nominal values.

**Key words** dynamic light scattering, segmental auto-correlation, particle sizing.