

文章编号: 0253-2239(2010)08-2257-05

拖曳效应对低相干动态光散射测量粒径的影响

夏 辉 陈智全 李富石 林 旭 肖元元 黄 昊 李青林

(中南大学物理科学与技术学院, 湖南 长沙 410083)

摘要 低相干动态光散射技术利用低相干干涉计的特性,有效抑制了从浓悬浮液中散射的多次散射光,从而能够检测到的单散射光信号中获取颗粒的动态信息。该技术以单散射理论为解析基础,为避免多重散射的影响,测量区域一般局限于固-液界面附近。分析了固-液界面附近壁的拖曳效应对粒径测量值的影响。利用相位调制低相干动态光散射装置,对体积分数为 10% 的不同粒径的标准聚苯乙烯溶液进行了检测。通过对结果考虑拖曳效应进行修正,发现不同粒径的粒子在界面附近 10~30 μm 范围内的测量值与给定粒径值标准偏差在 5% 以内。表明在低相干动态光散射光程可分割测量中,考虑拖曳效应的影响,可以对固-液界面附近的测量结果通过修正并得到准确的颗粒大小信息。

关键词 光学测量; 粒子大小; 低相干动态光散射; 单散射; 拖曳效应; 悬浮液

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103008.2257

Influence of Wall-Drag Effect on Particle Sizing in Low-Coherence Dynamic Light Scattering

Xia Hui Chen Zhiquan Li Fushi Lin Xu Xiao Yuanyuan Huang Hao Li Qinglin

(School of Physics Science and Technology, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

Abstract Low-coherence dynamic light scattering (DLS) technique can be used to obtain dynamic characteristics of particles from dense suspensions, in which the multiple scattered light can be effectively suppressed by use of low-coherence interferometer. Based on the single-scattering theory, the measurement region is usually limited to the vicinity of solid-liquid interface. Influences of wall-drag effect close to the interface on particle sizing in low-coherence DLS are investigated. Particle sizes are measured for polystyrene latex particles volume fraction of 10% with different radii using the phase modulated low-coherence dynamic light scattering measurement. The results are corrected by considering wall drag effects. It is found that the measured values of particle radii agree to the given values for different samples with the standard deviations within 5% in the region of 10~30 μm close to the interface. As a result, considering the wall-drag effect close to the interface, the accurate particle size information can be obtained near the interface region in the path-length resolved measurement of low-coherence DLS.

Key words optical measurement; particle sizing; low-coherence DLS; single scattering; wall-drag effect; suspension

1 引 言

通过相位和光场涨落引起的光强变化来获得散射媒质的动态信息的传统的动态光散射技术在物理、化学、生物和材料科学等领域被广泛应用^[1~4]。传统动态光散射技术仅适用于稀薄溶液,利用单散射理论来获得散射粒子的扩散、大小及大小分布等信息,而对于高浓度的散射媒质,由于多次散射的影

响,传统的动态光散射技术并不适用。近年来,针对浓散射媒质,兴起了一种新型的低相干动态光散射技术,该技术将广泛应用于生物医学诊断领域的低相干干涉计^[5]与传统的动态光散射技术相结合,用来测量浓悬浮液中粒子流体动力学半径大小和其它动态特性^[6,7]。利用低相干光源的有效特性,通过检测从悬浮液中散射的散射光的光谱来获得悬浮液

收稿日期: 2009-09-23; **收到修改稿日期**: 2009-10-30

基金项目: 国家自然科学基金(60708014)、湖南省自然科学基金(09JJ5003)和中南大学创新基金资助课题。

作者简介: 夏 辉(1973—),男,博士,副教授,主要从事激光动态光散射技术、生物医学光学检测及纳米材料的光学检测等方面的研究。E-mail: xhui73@mail.csu.edu.cn

中粒子的动态特性。利用光源的低相干性,可以实现光程可分割的从单散射到多次散射散射光光谱的测量^[8~10],还能有效抑制从浓悬浮液中散射的多次散射光,利用单散射理论从检测到的单散射光信号中获得颗粒的动态信息^[11]。由于对检测到的单散射光可以用单散射理论来解析,因此单散射区域的选择在低相干动态光散射测量中很关键。Ishi等^[12]从实验上验证了光的入射深度约为3倍平均自由程内能有效从多次散射光中检测出单散射光。Imai等^[13]从理论上证实了散射光的能谱是基于单散射的集合,并通过实验结果确定了在测量血液流速分布时的探测位置。这些单散射光的探测位置均处于离样品容器壁较近的区域,而在此区域,固-液界面拖曳效应使粒子的扩散运动变慢,从而导致所测的颗粒粒径变大^[14~16]。因此,在粒径测量中,界面附近壁的拖曳效应影响不能被忽略。

本工作构建了相位调制低相干动态光散射系统,以体积分数为10%的不同粒径的标准聚苯乙烯溶液为检测样品,测量其光程可分割的散射光光谱,对实验数据运用单散射理论进行解析,并考虑固-液界面附近壁的拖曳效应对粒径测量的影响。结果表明,考虑壁的拖曳效应修正因子,在界面附近得到的测量值与样品给定值符合得很好,标准误差在5%以内,从而证明了用相位调制低相干动态光散射法可以测量浓悬浮液中颗粒的粒径等信息。

2 实 验

图1为相位调制低相干动态光散射系统的实验装置图。由单模2×2光纤型迈克耳孙干涉仪和超辐射发光二极管(SLD)作为低相干光源组成低相干干涉仪。光源的中心波长和线宽分别为840 nm和48 nm,光源对应的相干长度为6.5 μm。参照光通过压电致动器(PZT)进行调制频率为2 kHz、最大调制振幅为0.24 μm的正弦相位调制,参照光的光程由反射镜的位置决定。实验中利用PZT的振荡对参照光进行相位调制,使检测到的光场强度谱与本证信号谱分离,以尖峰的形式出现在调制频率2 kHz频率附近,从而极大地提高了检测信号的信噪比^[8]。根据干涉计的特性,只有当从样品中散射回来的背散射光与参照光的光程差小于等于光源的相干长度时两束光才相互干涉,散射光的干涉信号才可以检测到。通过移动样品槽来改变光在溶液中的散射位置,使得从样品中不同深度处背散射回来的散射光作为干涉信号被检测到,检测到的干涉信

号通过光电探测器转换再输入计算机进行数据处理。因此,利用低相干干涉计可以实现光程可分割的散射光光谱的测量。实验中,将参考光的光程等于样品光到样品槽内壁与溶液交界面处的光程的位置定义为零入射深度($l_d=0$)。采用粒子半径分别为230,400和550 nm,标准偏差为5%、体积分数为10%的聚苯乙烯悬浮液作为样品。

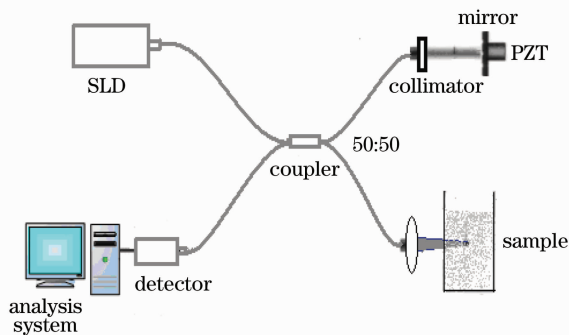


图1 相位调制低相干动态光散射实验系统
Fig. 1 Schematic of phase modulated low-coherence DLS system

3 理 论

3.1 单散射理论

随着时间变化的光场涨落包含有散射媒质的流体动力学信息,它可以通过归一化的光场自相关函数描述。据单散射理论,归一化的光场自相关函数可表示为

$$\gamma(\tau) = \exp(-D_0 q^2 \tau), \quad (1)$$

定义

$$\tau_c = \frac{1}{D_0 q^2}, \quad (2)$$

为时间自相关函数的特征衰减时间, $q=4\pi n \sin(\theta/2)/\lambda_0$ 为散射波矢的大小, n 为溶液的折射率, θ 为散射角, λ_0 为光源的中心波长, D_0 为理想稀溶液中球形粒子布朗运动的自由扩散系数,通过斯托克斯关系表示为

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R}, \quad (3)$$

式中 k_B , T , η_0 , R 分别为玻尔兹曼常数、绝对温度、溶液的粘滞系数及粒子的半径。

从上可知,在单散射理论中,通过测量散射光场的自相关函数便可以求得粒子的扩散特性、大小及其分布等信息。

3.2 固-液界面壁的拖曳效应

固-液界面壁的拖曳效应指粒子在固液界面附近的扩散受到壁的影响导致了扩散速度减小的现象^[14~16]。当粒子的半径为 R ,悬浮在粘滞系数为 η_0

的介质中,以 U 的速度自由移动,则斯托克斯公式可表示为

$$F_0 = -6\pi\eta_0RU, \quad (4)$$

此时,平动自由扩散系数 D_0 通过(3)式给出。而当液体受容器壁限制时,在器壁与溶液的分界面处,在平行和垂直于界面的方向上,斯托克斯公式分别表示为对自由扩散的修正:

$$F_{\perp} = -6\pi\eta_0RU/\zeta_{\perp}, \quad (5)$$

$$F_{\parallel} = -6\pi\eta_0RU/\zeta_{\parallel}, \quad (6)$$

式中 ζ_{\perp} 和 ζ_{\parallel} 分别为与界面垂直和平行方向上的修正因子。

在实验装置中,探测器检测的是从样品散射回的背散射光,其方向可以看成与界面垂直,故可只考虑壁的拖曳效应在垂直于界面的方向上对扩散系数有影响,而平行于界面的成分在本文中不考虑。

对于相对于界面壁垂直方向扩散的粒子,由(5)式可知其扩散系数可表示为

$$D_{\perp} = \frac{K_B T}{6\pi\eta_0R\zeta_{\perp}} = D_0\zeta_{\perp}^{-1}, \quad (7)$$

式中 ζ_{\perp}^{-1} 为考虑壁的拖曳效应的相关修正因子为^[16]

$$\zeta_{\perp}^{-1} = \frac{D_{\perp}}{D_0} = \left\{ \frac{4}{3} \sinh \vartheta \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n(n+1)}{(2n-1)(2n+3)} \times \left[\frac{2\sinh(2n+1)\vartheta + (2n+1)\sinh 2\vartheta}{4\sinh^2(n+1/2)\vartheta - (2n+1)^2\sinh^2\vartheta} - 1 \right] \right\}^{-1}, \quad (8)$$

式中 $\vartheta = \text{arccosh}(L/R)$, L 为粒子的中心到界面的距离。

图 2 为粒子半径分别为 230, 400 和 550 nm 时,壁的拖曳效应相关修正因子 ζ_{\perp}^{-1} 随距离 L 的变化。由图 2 可看出壁的拖曳效应随粒子的中心到界面的距离 L 的增加而减弱,在界面附近垂直界面方向作布朗运动的粒子受到拖曳效应的影响较大,扩散系

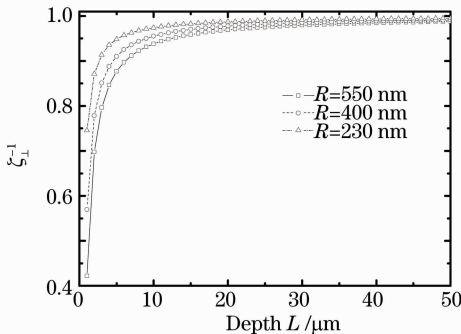


图 2 不同粒子垂直于界面的拖曳效应相关修正因子随距离 L 的变化曲线

Fig. 2 Normalized wall-drag effect correction factor along the direction of normal to the wall as a function of the distance L for the different particles

数在小于 $10 \mu\text{m}$ 的区域急剧减小,而且随着粒子的增大,在越靠近界面的地方,其衰减越快。

图 3 所示为深度分别为 10, 20, 30 和 $50 \mu\text{m}$ 时拖曳效应相关修正因子随粒径变化关系图。图 3 中显示在相同的入射深度,拖曳效应修正因子随粒径的增加线性减小,可见壁的拖曳效应影响随粒径的增大而增大。但在不同的深度其衰减率是不同的,随着入射深度的增加,拖曳效应变弱。由图 3 可知,当入射深度达到 $50 \mu\text{m}$ 左右时,拖曳效应相关修正因子接近 1,此时拖曳效应的影响变得很小。

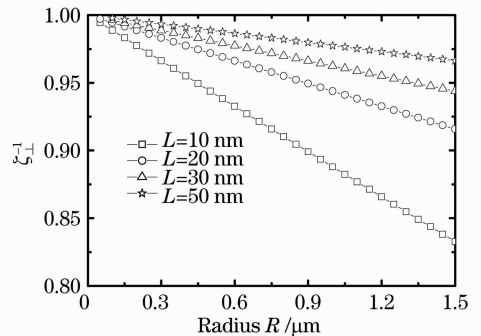


图 3 壁的拖曳效应相关修正因子随粒径变化曲线图
Fig. 3 Normalized wall-drag effect correction factor along the direction of normal to the interface wall as a function of the particle size

4 实验结果和讨论

图 4 所示为体积分数为 10%, 半径为 230 nm 的粒子悬浮液在入射深度分别为 10, 30 和 $50 \mu\text{m}$ 时的背散射光的归一化光场自相关函数。从图 4 可以看出,不同深度背散射光的自相关函数都是按单

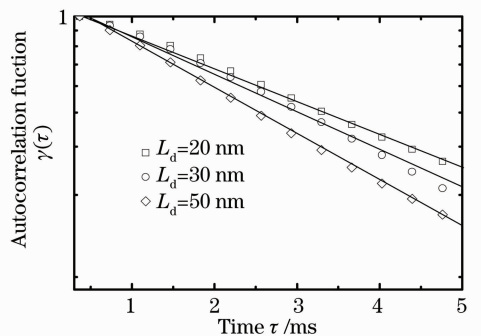


图 4 粒子半径为 230 nm、体积分数为 10% 的聚苯乙烯溶液中入射深度为 10, 30, $50 \mu\text{m}$ 处散射光光场的归一化自相关函数

Fig. 4 Normalized amplitude autocorrelation functions of backscattered light field from 1% polystyrene monodisperse suspensions of particles with radius $R=230 \text{ nm}$ for $L_d=10, 30, 50 \mu\text{m}$, respectively

指数函数单调衰减,证明了实验测得的散射光为单散射光。但是在不同深度处,其特征衰减时间不同。利用单指数模拟,当光的入射深度分别为 10, 30 和 50 μm 时,对应的特征衰减时间分别为 3.07, 2.85 和 2.29 ms,与从单散射理论推导出的特征衰减时间 $\tau_0 = 2.75$ ms 对比,其标准偏差分别为 11.6%, 3.6% 和 16.7%。可见,在光的入射深度为 30 μm 时,所得到的结果与单散射理论的结果符合得较好。而对于小于 30 μm 的区域则存在较大的误差。

由分析知,当光的入射深度越小时,对应的固-液界面壁的拖曳效应产生的影响越大。因此,对该区域的实验数据进行处理时,有必要考虑固-液界面壁的拖曳效应,对所得的粒径大小采用拖曳效应相关修正因子 ζ_{\perp}^{-1} 进行修正。对于三种不同粒径的粒子,不考虑拖曳效应影响和考虑拖曳效应修正后得到的粒径大小的对比如图 5 所示。其中图 5(a) 为未考虑拖曳效应影响时测量粒径与给定粒径大小的比较,从中可以看出当入射深度在 20 μm 以内时,与给定的粒径值相比较,其标准偏差较大。图 5(b) 为经修正后的粒径测量值与给定值的比较,从图 5(b) 可见在 10, 20, 30, 40 和 50 μm 的不同入射深度处,对于给定粒子半径为 230 nm 的粒子,通过

修正后测得的半径大小分别为 242, 238, 218, 200 和 192 nm,其标准偏差分别为 5%, 3%, 5%, 13% 和 16%。对于给定粒子半径为 400 nm 的粒子,通过修正后测得的半径大小分别为 405, 393, 385, 368 和 320 nm,其标准偏差分别为 1%, 2%, 4%, 8% 和 20%。对于给定粒子半径为 550 nm 的粒子,通过修正后测得的半径大小分别为 557, 554, 537, 488 和 462 nm,其标准偏差分别为 1%, 0.7%, 2%, 11% 和 16%。可见,在光的入射深度小于 30 μm 区域测得的粒径值与实际值的标准偏差在 5% 以内。这证明了在小于 30 μm 的区域能有效地测量单散射光而得到准确的粒径大小信息。而当入射深度大于 40 μm 后,考虑拖曳效应修正后得到的粒径与给定粒径值比较,其标准偏差仍大于 10%,这是由于随着入射深度的增大,拖曳效应的影响变弱而同时多次散射的影响占主要地位,多次散射的影响使得测量的粒径存在较大误差,与给定的粒径相比,随入射深度的增加,多次散射的影响使得到的粒径变小。因此,考虑固-液界面拖曳效应对粒径测量的影响,对于不同粒径的样品,在 10~30 μm 的单散射区域测量的结果与给定粒径值相比较,其标准误差小于 5%。

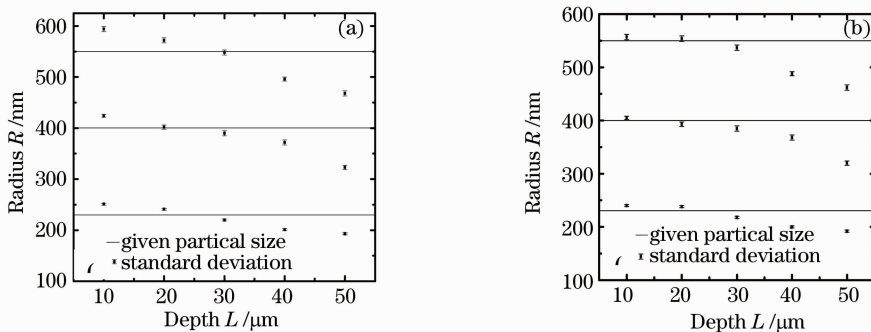


图 5 不同入射深度处测得的粒径与给定粒径的比较。(a) 为未考虑拖曳效应修正的测量值;(b) 表示考虑拖曳效应修正后的测定值

Fig. 5 Comparison between the measured particle sizes by low coherence DLS and the given particle size. (a) measured results without taking into account the wall-drag effect; (b) measured results taking into account the wall-drag effect

5 结 论

介绍了固-液界面壁的拖曳效应对相位调制低相干动态光散射测量颗粒粒径大小的影响。针对相位调制低相干动态光散射系统,对实验中在不同入射深度处测得的样品粒子粒径利用拖曳效应相关修正因子进行修正,入射深度在 10~30 μm 区域内测量的粒径值与样品给定粒径值的标准偏差在 5% 以内。结果表明,对于不同粒径的浓悬浮液,利用相

位调制低相干动态光散射来检测浓悬浮液中颗粒的粒径信息的过程中,考虑固-液界面附近拖曳效应的影响,可以用拖曳效应相关因子修正来得到准确的颗粒大小信息。

参 考 文 献

- 1 R. Pecora. Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy[M]. Berlin: Springer, 1985
- 2 Deng Yong, Luo Qingming, Lu Qiang. Analyses of single backscattering spectra for a two-layer scattering medium[J]. *Acta*

- Optica Sinica*, 2006, **26**(4): 595~599
- 邓 勇, 骆清铭, 鲁 强. 双层散射介质的单次后向散射光谱分析[J]. 光学学报, 2006, **26**(4): 595~599
- 3 Ye Yunxia, Fan Dianyuan. Theoretical analysis and numerical calculation of transmitted light intensity of light scattering from nano-particle random scatterers[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(5): 951~956
- 叶云霞, 范滇元. 光通过纳米颗粒随机散射体透射光强的计算及分析[J]. 光学学报, 2007, **27**(5): 951~956
- 4 He Zhonghai, Luo Yunhan, Gu Xiaoyu *et al.*. A study of blood glucose concentration measurement by scattering coefficient[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(4): 591~594
- 贺忠海, 罗云翰, 谷筱玉 等. 利用散射系数变化测量血糖浓度的研究[J]. 光学学报, 2006, **26**(4): 591~594
- 5 Shi Guohua, Ding Zhihua, Dai Yun *et al.*. Ophthalmic imaging by optical coherence tomography[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(9): 1429~1431
- 史国华, 丁志华, 戴 云 等. 光纤型光学相干层析技术系统的眼科成像[J]. 中国激光, 2008, **35**(9): 1429~1431
- 6 A. Wax, C. Yang, V. Backman *et al.*. Determination of particle size by using the angular distribution of backscattered light as measured with low-coherence interferometry[J]. *Opt. Soc. Am. A*, 2002, **19**(4): 737~744
- 7 A. Wax. Low-coherence light-scattering calculations for polydisperse size distributions[J]. *Opt. Soc. Am. B*, 2005, **22**(2): 256~261
- 8 H. Xia, K. Ishii, T. Iwai. Hydrodynamic radius sizing of nanoparticles in dense polydisperse media by low-coherence dynamic light scattering[J]. *J. Appl. Phys.*, 2005, **44**(8): 6261~6264
- 9 A. L. Petoukhova, S. Wiendelt. Path-length distribution and path-length-resolved Doppler measurements of multiply scattered photons by use of low-coherence interferometry[J]. *J. Opt. Soc. Am. A*, 2001, **26**(19): 1492~1494
- 10 K. K. Bizhra, A. M. Siegel, D. A. Boas. Path-length-resolved dynamic light scattering in highly scattering random media: the transition to diffusing wave spectroscopy[J]. *Phys. Rev. E*, 1998, **58**(6): 7664~7667
- 11 A. Wax, C. Yang, R. R. Dasari *et al.*. Path-length-resolved dynamic light scattering: modeling the transition from single to diffusive scattering[J]. *Appl. Opt.*, 2001, **40**(24): 4222~4227
- 12 K. Ishi, R. Yoshida, T. Iwai. Single-scattering spectroscopy for extremely dense colloidal suspensions by use of a low-coherence interferometer[J]. *Opt. Lett.*, 2005, **30**(5): 555~557
- 13 Y. Imai, K. Tamaka. Direct velocity sensing of flow distribution based on low-coherence interferometry[J]. *J. Opt. Soc. Am. A*, 1999, **16**(8): 2007~2012
- 14 M. I. M. Feitosa, O. N. Mesquita. Wall-drag effect on diffusion of colloidal particles near surfaces: a photon correlation study[J]. *Phys. Rev. A*, 1991, **44**(10): 6677~6685
- 15 M. Hosoda, K. Sakai, K. Takagi. Measurement of anisotropic Brownian motion near an interface by evanescent light scattering spectroscopy[J]. *Phys. Rev. E*, 1998, **58**(5): 12050~12056
- 16 H. Brenner. The slow motion of a sphere through a viscous fluid towards a plane surface[J]. *Chem. Engng. Sci.*, 1961, **16**(3-4): 242~251