

动态光散射最优拟合累积分析法

刘 伟 王雅静 申 晋

(山东理工大学电气与工程学院, 山东 淄博 255049)

摘要 动态光散射是测量纳米颗粒大小的有效方法,但使用线性累积分析法反演的颗粒直径受数据点长度的影响较大,数据点长度不同,拟合结果也不同。针对线性累积分析法的缺点,对比分析了线性和非线性累积分析法,并结合两者的优点提出最优拟合累积分析法。此算法由一阶曲线拟合反演颗粒的直径,并与一阶多项式拟合结果对比,获得光强自相关函数的最优线性拟合长度,然后由二阶多项式拟合反演颗粒的多分散系数。理论分析与实验数据表明:最优拟合累积分析法反演的颗粒直径相对误差和重复性均小于2%,多分散系数相对误差小于6%,因此利用最优拟合累积分析法可获得稳定、可靠的颗粒直径及其多分散系数。

关键词 散射;最优拟合累积分析法;最优拟合长度;多分散系数

中图分类号 O433.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.1229001

Optimal Fitting Cumulants Method for Dynamic Light Scattering

Liu Wei Wang Yajing Shen Jin

(School of Electrical and Electronic Engineering, Shandong University of Technology,
Zibo, Shandong 255049, China)

Abstract Dynamic light scattering is a powerful tool for measuring the size of nanoscale particles. However, the average particle size inverted by the traditional linear cumulants method depends closely on the length of correlation data. Linear and non-linear fitting algorithms are analyzed in order to overcome this disadvantage. An optimized fitting algorithm for the cumulants method is proposed based on the advantages of both fitting algorithms. The particle diameter is obtained from a first-order curve fit, and the particle distribution's polydispersity from a second-order polynomial fit over the optimal range of the intensity correlation function. Theoretical analysis and experimental data show that the relative error and repeatability of the inverted diameter are less than 2%, and the relative error of polydispersity index is less than 6%. In conclusion, the optimal fitting algorithm for the cumulants method can be used to measure a stable and reliable particle size and its polydispersity index.

Key words scattering; optimal fitting cumulants method; optimal fitting length; polydispersity index

OCIS codes 290.5850; 290.5870; 300.6330

1 引 言

动态光散射是测量亚微米与纳米颗粒粒度及其分布的有效方法^[1]。由于溶液中的布朗热运动,在激光光源照射下,在某固定散射角观察到的溶液中颗粒的散射光强相对于某一平均值随机涨落。这种涨落的快慢与颗粒的直径有关。对散射光强做自相关运算,可以得到按某种指数规律衰减的光强自相关函数,对相关函数进行反演就可以得到颗粒的粒度信息。但该反演属于第一类 Fredholm 积分方程

的求解,这是一个病态方程,即任何微小的数据误差都足以使解发生巨大的变化,所以数据反演一直是动态光散射方法的难点。尽管目前已经提出了指数采样法^[2]、非负约束最小二乘法(NNLS)^[3]、截断奇异值分解法^[4-5]、Tikhonov 正则化算法^[6]、CONTIN 算法^[7]、神经网络算法^[8]以及多角度动态光散射^[9]等多种数据反演方法,但绝大多数算法不能给出令人满意的、稳定的颗粒粒度信息。

1972年,Koppel^[10]提出了累积分析法,该方法

收稿日期: 2013-06-25; 收到修改稿日期: 2013-07-31

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2012FL22, ZR2012EEM028, ZR2010FM005)

作者简介: 刘 伟(1971—),男,博士,副教授,主要从事动态光散射纳米颗粒测量技术方面的研究。

E-mail: weikey@sdut.edu.cn

以较好的测量重复性得到广泛应用,是迄今为止唯一被国际标准认可的颗粒粒度反演方法^[11]。其基本原理是把相关函数的对数表示成关于延迟时间的多项式,利用线性最小二乘法拟合相关函数。缺点是当采集不同数量的数据点时,拟合出来的参数不一致,且基线值的微小扰动对反演结果有显著影响^[12-13]。2001年,Frisken^[14]提出直接对相关函数进行非线性拟合,提高了拟合算法的稳定性,但没有分析多分散系数对反演结果的影响。

本文在对比线性和非线性累积分析方法的基础上,研究多分散系数对累积分析法的影响,并给出获取颗粒直径和多分散系数的最优拟合累积分析法。

2 线性和非线性累积分析法

对随机的散射光信号进行相关运算并做归一化处理,得到归一化的光强自相关函数 $g^{(2)}(\tau)$ 。对于满足高斯分布的光场,有下述 Siegert 关系式成立:

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} = \frac{G^{(2)}(\tau)}{B} = 1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2, \quad (1)$$

式中 $I(t)$ 及 $I(t+\tau)$ 表示 t 及 $t+\tau$ 时刻的散射光强; $\langle \cdot \rangle$ 表示时间平均值; τ 为延迟时间; $G^{(2)}(\tau)$ 为未归一化的光强自相关函数; $B = \langle I(t) \rangle^2$ 是与时间无关的常数,称为相关函数的基线,通常要求基线的测量值与计算值的相对误差在 0.1% 以内^[15],以避免基线扰动对反演结果造成显著的影响; $g^{(1)}(\tau)$ 为归一化的电场自相关函数; β 是与实验条件有关的常数,称为相关函数的截距。

对于窄分布的颗粒稀溶液,有

$$g^{(1)}(\tau) = \exp(-\Gamma\tau) = \exp(-D_T q^2 \tau) = \exp\left(-\frac{k_B T}{3\pi\eta D_h} q^2 \tau\right), \quad (2)$$

式中 Γ 为衰减线宽, D_T 为粒子在溶液里的平移扩散系数, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, η 为溶液的粘度, $q = (4\pi n/\lambda_0) \sin(\theta/2)$ 为散射波矢量的幅值, n 为溶液的折射率, λ_0 为入射光的波长, θ 为散射角, D_h 为颗粒的流体学直径。

对于宽分布的颗粒稀溶液,电场自相关函数则为分布积分

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma, \quad (3)$$

式中 $G(\Gamma)$ 为归一化的衰减线宽分布函数,且有 $\int_0^\infty G(\Gamma) d\Gamma = 1$ 。对窄分布颗粒稀溶液,易从(2)式得

到颗粒的直径。而对宽分布颗粒稀溶液,(3)式为第一类 Fredholm 积分方程,要从带有噪音的实验数据 $g^{(1)}(\tau)$ 中求解颗粒直径,属于病态问题,即实验数据的微小误差便可导致解的严重偏离。

为求解颗粒的粒度信息,Koppel 提出了累积分析法。累积分析法基于两个关系式:一个是电场自相关函数 $g^{(1)}(\tau)$ 与衰减线宽分布函数 $G(\Gamma)$ 的矩量生成函数 $M(-\tau, \Gamma)$ 之间的关系;另一个是 $g^{(1)}(\tau)$ 的对数与衰减线宽分布函数的累积量生成函数 $K(-\tau, \Gamma)$ 之间的关系,即电场自相关函数的对数恒等于累积量生成函数。在 $-\tau = 0$ 处,将 $K(-\tau, \Gamma)$ 展开成泰勒级数,得到

$$\ln[g^{(1)}(\tau)] \equiv K(-\tau, \Gamma) = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{k_m(\Gamma)}{m!} (-\tau)^m = -\bar{\Gamma}\tau + \frac{k_2}{2!}\tau^2 - \frac{k_3}{3!}\tau^3 + \frac{k_4}{4!}\tau^4 + \dots \quad (4)$$

式中 $\bar{\Gamma}$ 为平均衰减线宽,对(1)式两边同时取对数,并由(4)式得到

$$\ln[g^{(2)}(\tau) - 1] = \ln \beta + 2\left(-\bar{\Gamma}\tau + \frac{k_2}{2!}\tau^2 - \frac{k_3}{3!}\tau^3 + \frac{k_4}{4!}\tau^4 + \dots\right). \quad (5)$$

在 $G(\Gamma)$ 分布较窄的情况下,可以忽略高阶项,在一次及二次项处截断,分别得到:

$$\ln[g^{(2)}(\tau) - 1] = \ln \beta - 2\bar{\Gamma}\tau, \quad (6)$$

$$\ln[g^{(2)}(\tau) - 1] = \ln \beta - 2\bar{\Gamma}\tau + k_2\tau^2, \quad (7)$$

(6)、(7)式为线性累积分析法,(6)式为一阶多项式拟合,命名为 1PF,(7)式为二阶多项式拟合,命名为 2PF。第一阶累积量 $\bar{\Gamma}$ 描述平均衰减线宽,由(2)式可推导出颗粒的直径 D_h ;第二阶累积量 k_2 为衰减线宽分布的方差,其相对值是衰减线宽分布宽度的度量,称为多分散系数,定义为 $f_{PI} = (\sqrt{k_2}/\bar{\Gamma}) \times 100\%$ 。

为避免线性累积法的缺陷,Frisken 提出采用非线性拟合算法拟合光强自相关函数。由(5)式得到

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta \exp\left[2\left(-\bar{\Gamma}\tau + \frac{k_2}{2!}\tau^2 - \frac{k_3}{3!}\tau^3 + \frac{k_4}{4!}\tau^4 + \dots\right)\right]. \quad (8)$$

在 $G(\Gamma)$ 分布较窄的情况下,忽略高阶项,在一次及二次项处截断,分别得到:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta \exp(-2\bar{\Gamma}\tau), \quad (9)$$

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta \exp(-2\bar{\Gamma}\tau + k_2\tau^2). \quad (10)$$

(9)、(10)式为非线性累积分析法,(9)式为一阶曲线拟合,命名为 1CF,(10)式为二阶曲线拟合,命名为 2CF。

3 仿真数据与分析

输入衰减线宽分布函数 $G(\Gamma)$, 如图 1 所示, 光强自相关函数为

$$g_m^{(2)} = 1 + [A_{m,n}G(\Gamma)]^2 + n_m, \quad (11)$$

式中 $g_m^{(2)}$ 是第 m 通道的光强自相关函数, 相对应的延迟时间为 $m\tau$. n_m 为第 m 通道的随机噪声, $A_{m,n} = \exp(-\Gamma_n\tau_m)$.

仿真参数为: 光源波长为 632.8 nm, 散射角度为 90° , 温度为 25°C . 相关函数第一通道延迟时间为 $1\ \mu\text{s}$, 最后通道延迟时间为 10 ms, 比例相关通道数为 512^[16].

采用线性累积分析法反演数据, 光强自相关函数取对数后, 加大了数据的误差, 导致数据发散, 无法使用一阶和二阶多项式对相关函数进行拟合, 如图 2 插图所示. 传统做法是将相关函数值低于 0.1 倍截距的部分截掉, 再取对数, 然后进行多项式拟合, 如图 2 所示. 图 2 中曲线 a、b、c 与图 1 中衰减线宽分布函数 a、b、c 相对应, 相应的颗粒直径分别为 198、197、184nm, 多分散系数分别为 10.0%、14.1%、31.6%. 由图 2 可知, 颗粒直径越小, 相关函数取对数后的曲线斜率越大, 多分散系数越大, 相应的曲线曲率越大.

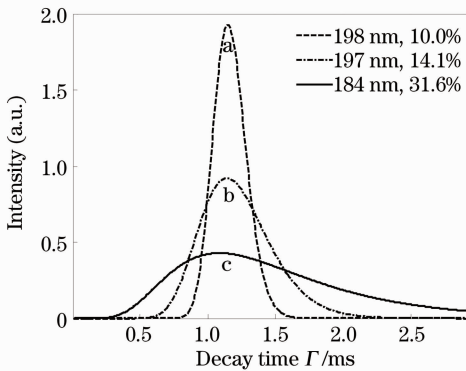


图 1 衰减线宽分布函数

Fig. 1 Decay rate distributions

使用一阶和二阶多项式对取对数后的光强自相关函数进行拟合, 然后利用拟合参数计算出拟合曲线, 并与相关函数对比, 如图 3、5、7 中的曲线 a、b. 使用一阶和二阶曲线模型直接对相关函数进行拟合, 如图 3、5、7 中的曲线 c、d. 获得第一阶累积量 $\bar{\Gamma}$ 和第二阶累积量 k_2 后, 再分别推导出颗粒的直径以及多分散系数. 颗粒直径的反演结果如图 4、6、8 所示, 统计结果如表 1 所示, 图和表中均注明了线性累积法截取的相关函数长度, 0.1 β 、0.3 β 表示截掉相关函数值低于 0.1 倍和 0.3 倍截距的数据点.

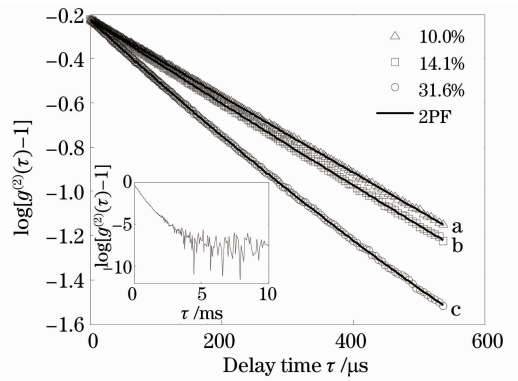


图 2 光强自相关函数的对数及其拟合曲线

Fig. 2 Logarithm of intensity autocorrelation function and its fitting curves

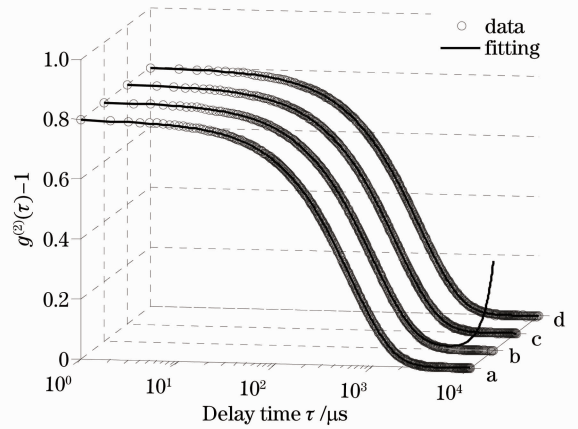


图 3 光强自相关函数及其拟合曲线, 颗粒直径的设定值为 198 nm, 多分散系数为 10.0%

Fig. 3 Intensity autocorrelation function and its fitting curves, the nominal diameter is 198 nm, $f_{PI} = 10.0\%$

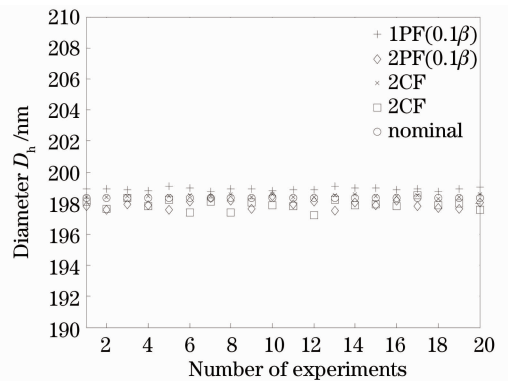


图 4 线性和非线性累积分析法反演的颗粒直径
Fig. 4 Diameters inverted by linear and non-linear cumulants methods

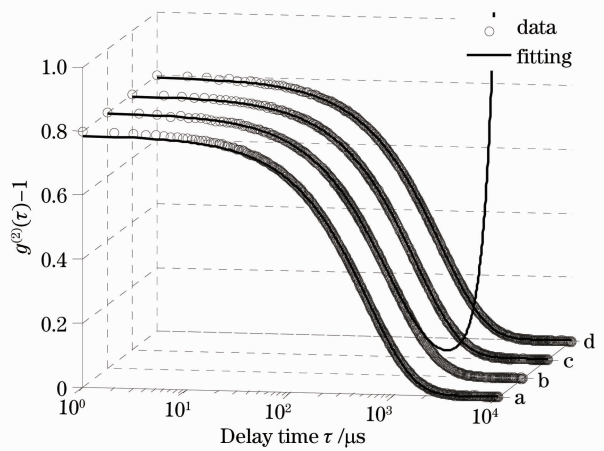
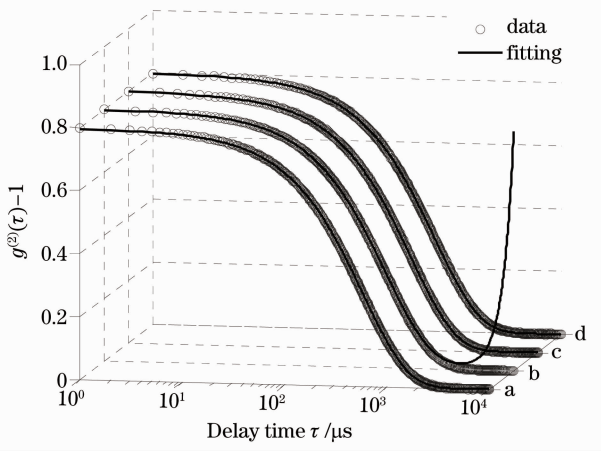


图 5 光强自相关函数及其拟合曲线,颗粒直径的设定值为 197 nm,多分散系数为 14.1%

图 7 光强自相关函数及其拟合曲线,颗粒直径的设定值为 184 nm,多分散系数为 31.6%

Fig. 5 Intensity autocorrelation function and its fitting curves, the nominal diameter is 197 nm, $f_{PI}=14.1\%$

Fig. 7 Intensity autocorrelation function and its fitting curves, the nominal diameter is 184 nm, $f_{PI}=31.6\%$

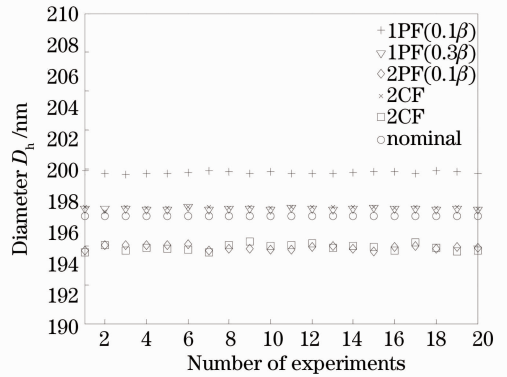
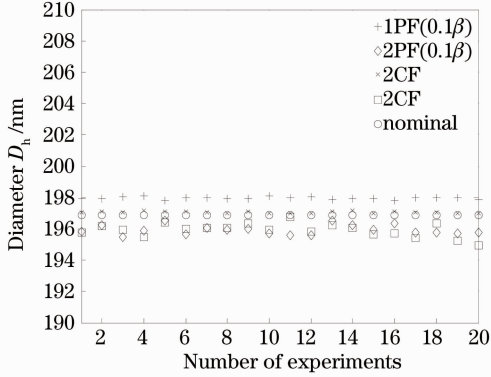


图 6 线性和非线性累积分析法反演的颗粒直径
Fig. 6 Diameters inverted by linear and non-linear cumulants methods

图 8 线性和非线性累积分析法反演的颗粒直径
Fig. 8 Diameters inverted by linear and non-linear cumulants methods

表 1 线性和非线性累积分析法的反演结果

Table 1 Results inverted by linear and non-linear cumulants methods

Parameters	Fitting method	D_h /nm	Relative error /%	Repeatability /%	$f_{PI}/\%$
198 nm, 10.0%	1PF(0.1 β)	199	0.5	0.2	/
	2PF(0.1 β)	198	0.0	0.7	10.1
	1CF	198	0.0	0.1	/
	2CF	198	0.0	0.2	0.13
197 nm, 14.1%	1PF(0.1 β)	198	0.5	0.2	/
	2PF(0.1 β)	196	0.5	0.5	13.9
	1CF	197	0.0	0.1	/
	2CF	196	0.5	0.2	0.20
184 nm, 31.6%	1PF(0.1 β)	189	2.7	0.2	/
	1PF(0.3 β)	185	0.5	0.2	/
	2PF(0.1 β)	180	2.2	0.4	30.8
	1CF	185	0.5	0.1	/
	2CF	180	2.2	0.2	0.32

应用线性累积分析法时,必须满足条件 $k_2\tau^2 \ll 1$, 否则当多分散系数增加,延迟时间较大时, $k_2\tau^2$ 会接近 1,致使拟合函数偏离相关函数。如图 3、5、7 所示,曲线 b 超过某延迟时间 τ_{\max} 后,明显偏离了相关函数。多分散系数越大, τ_{\max} 越小,数据偏离越严重。因此应用线性累积法需要截断超过延迟时间 τ_{\max} 的数据,导致线性累积法受相关函数数据长度的影响,不同数据长度拟合参数不一致。如果不截断数据,将会给拟合参数引入系统误差,因此应用线性累积分析法的关键在于确定最优的相关函数长度。由表 1 可以看出,多分散系数越大,数据反演的误差越大,当多分散系数大于 31.6% 时,累积分析法结果的相对误差超过了 ISO-13321 规定的最大相对误差 2%,在这种情况下,由累积分析法不能得到准确的结果。线性累积分析法的优点在于,取对数后的相关函数曲率反映了多分散系数的大小,因此由二阶多项式拟合求得的多分散系数相对误差较小。

非线性累积分析法的优势在于,不需要截断任何数据,数据长度不影响拟合结果,由一阶曲线拟合

反演的颗粒直径相对误差小,重复性高。但是二阶曲线拟合受多分散系数的影响,多分散系数越大,反演结果误差越大,并且拟合得到的第二阶累积量偏小,所以反演的多分散系数相对误差较大。

4 最优拟合累积分析法的算法步骤

结合线性和非线性累积分析法的优点,获取所需拟合参数。首先使用一阶曲线模型拟合光强自相关函数,反演得到颗粒直径 D_h ;其次截取相关函数,定义相关函数的起始长度(L_s)为包含所有大于 0.9 倍截距的点,终止长度(L_e)为包含所有大于 0.1 倍截距的点,截取的相关函数长度从 L_s 开始,递增到 L_e 。每截取一段相关函数,使用一阶多项式拟合获取一次颗粒的直径 D_i ;然后在所有 D_i 中查找与 D_h 最接近的数值,对应的长度即为相关函数的最优线性拟合长度;最后截取最优长度的相关函数,利用二阶多项式拟合获取多分散系数 PI。最优拟合累积分析法的算法步骤如图 9 所示。

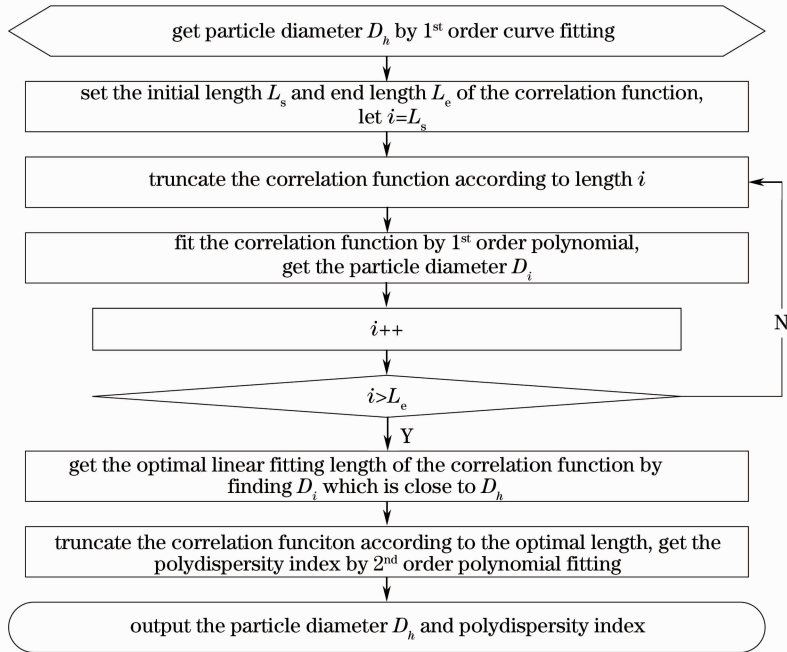


图 9 最优拟合累积分析法算法流程图

Fig. 9 Flowchart of optimal fitting cumulants method

5 实验数据与分析

实验仪器为瑞士 LS 仪器公司的三维光散射仪 3D DLS,光源为 632.8 nm 波长的垂直偏振 He-Ne 激光器,电机驱动的多角度仪,两个雪崩光电二极管 (APD) 检测器,以及双通道多 τ 数字相关器。实验

样品为 Duke Scientific Corporation 生产的标准聚苯乙烯颗粒,颗粒的相关参数如表 2 所示,选用经过两次蒸馏并经 0.2 μm 孔径的滤膜过滤的蒸馏水作为分散介质,其折射率为 $n = 1.331$,实验温度为 21 $^{\circ}\text{C}$,水的粘度系数为 $\eta = 9.78 \times 10^{-4}$ 。

使用最优拟合累积分析法对实验获取的光强自相关函数进行反演,得到颗粒的直径和多分散系数。以样品 3060A 为例,使用一阶曲线拟合相关函数,反演得到颗粒的直径 $D_h = 58 \text{ nm}$,然后设定相关函数的起始长度 $L_s = 105$,终止长度 $L_e = 522$,如图 10 所示。先截取长度为 $i = L_s = 105$ 的相关函数,使用一阶多项式拟合获得颗粒的直径 $D_{105} = 63 \text{ nm}$,如图 11 插图及图 12 所示,再截取长度为 $i = 106$ 的相

关函数,获得颗粒直径 D_{106} ,以此类推,最后截取长度为 $i = L_e = 522$ 的相关函数,得到颗粒直径 $D_{522} = 63 \text{ nm}$,如图 11、12 所示。通过求取 D_h 与 D_i 最小差值的方法,找到与 D_h 最接近的颗粒直径为 D_{409} ,如图 12 所示。使用线性累积法对此样品进行分析时,相关函数的最优长度为 409 个数据点,在此最优长度下,使用二阶多项式拟合相关函数,反演得到样品的多分散系数为 18.2%,如图 13 所示。所有样品的实验结果如表 2 所示。

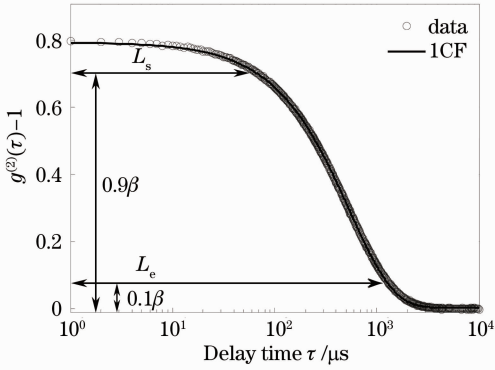


图 10 光强自相关函数及一阶曲线拟合

Fig. 10 Intensity autocorrelation function and 1st order curve fitting

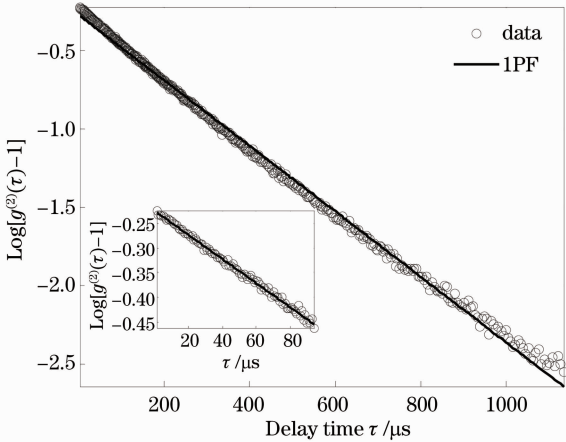


图 11 光强自相关函数的对数及一阶多项式拟合

Fig. 11 Logarithm of intensity autocorrelation function and 1st order poly fitting

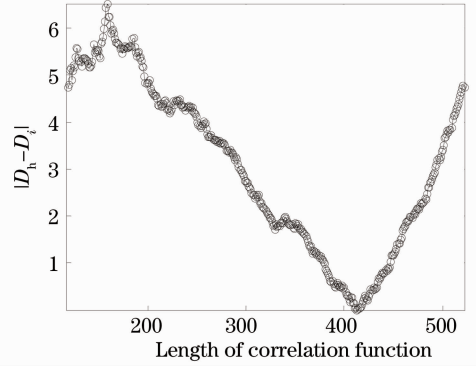


图 12 光强自相关函数最优线性拟合长度的确定

Fig. 12 Determination of the optimal length of intensity autocorrelation function by linear fitting

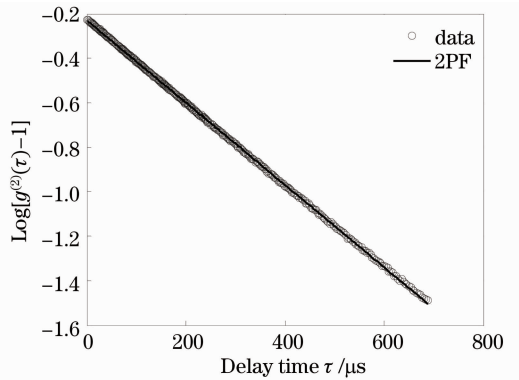


图 13 最优长度的相关函数及二阶多项式拟合

Fig. 13 Logarithm of autocorrelation function with optimal length and 2nd order poly fitting

表 2 标准物质样品实验结果

Table 2 Experimental results of standard material

No.	Diameter /nm	σ /nm	f_{PI} /%	D_h /nm	Relative error /%	Repeatability /%	f_{PI} /%	Relative error /%
3060A	57 ± 4	10.9	19.1	58	1.75	1.52	18.2	4.7
3100A	102 ± 3	4.4	4.3	100	1.96	1.92	4.1	4.6
3200A	203 ± 5	4.7	2.3	199	1.97	1.89	2.2	4.3
3300A	296 ± 6	5.3	1.8	297	0.33	1.23	1.9	5.5
3450A	453 ± 9	7.9	1.7	444	1.99	1.35	1.6	5.8

从表 2 的实验结果可以看出,当颗粒的粒度分布较窄,多分散系数较小时,由最优拟合累积分析法反演的颗粒直径非常接近样品的标称数值,算法稳定性好。该算法反演的颗粒多分散系数虽然整体偏小,但相对误差也不大于 6%。

为研究最优拟合累积分析法对宽分布颗粒的测量能力,制备了聚 N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)的水溶液。实验样品的制备过程为:用 1995 mL 去离子水溶解 PNIPAM(质量分数为 98%)、交联剂 BIS(质量分数为 2%)和十二烷基磺酸钠,使用孔径

为 0.2 μm 的滤膜过滤溶液,然后将溶液装入 2 L 的烧瓶中,在氮气环境下加热到 70 $^{\circ}\text{C}$,并不停地搅拌。1 h 后加入 5 mL 过硫酸铵,反应 22 h 后将溶液冷却到室温。再使用孔径为 0.8 μm 的滤膜过滤溶液,除去沉淀。溶液净化后,冰冻干燥得到 PNIPAM 粉末。使用蒸馏水稀释这些粉末得到实验的样品,用前缀 s 加编号命名这些样品,如表 3 所示。同时使用多个 s 样品制备宽分布的样品,并使用前缀 m 加编号命名这些混合样品,如表 4 所示。

表 3 PNIPAM 样品实验结果

Table 3 Experimental results of PNIPAM samples

No.	CONTIN		Optimal fitting cumulants method				
	Diameter /nm	$f_{PI}/\%$	D_h/nm	Relative error /%	Repeatability /%	$f_{PI}/\%$	Relative error /%
s24	140	10.2	139	0.71	1.37	9.7	4.9
s31	78	12.1	79	1.28	1.58	11.6	4.1
s34	97	9.1	96	1.03	1.83	9.6	5.5
s52	139	10.3	141	1.43	1.25	10.8	4.9
s71	165	9.5	166	0.61	1.31	9.1	4.2
s91	130	9.1	128	1.54	1.90	8.7	4.4

表 4 混合 PNIPAM 样品实验结果

Table 4 Experimental results of mixed PNIPAM samples

No.	s-samples	CONTIN		Optimal fitting cumulants method				
		Diameter /nm	$f_{PI}/\%$	D_h/nm	Relative error /%	Repeatability /%	$f_{PI}/\%$	Relative error /%
m3	s24, s31, s34, s71, s91	137	15.7	139	1.46	1.90	14.8	5.7
m4	s24, s31, s71, s91	144	12.2	142	1.39	1.95	12.8	4.9
m5	s52, s91	138	11.3	140	1.45	1.87	11.9	5.3

使用三维光散射仪 3D DLS 对这些样品进行了测量,实验温度为 21 $^{\circ}\text{C}$ 。用最优拟合累积分析法对实验数据进行反演,获得颗粒的直径和多分散系数,并使用 CONTIN 法^[6]进行了对比分析。反演结果如表 3 和表 4 所示。

从表 3 和表 4 的实验结果可以看出,当颗粒的粒度分布较宽,多分散系数较大时,由最优拟合累积分析法反演的颗粒直径相对误差变大,算法稳定性变差,但结果与 CONTIN 算法保持了一致。

6 结 论

结合线性和非线性累积分析法的优点,提出最优拟合累积分析法,由一阶曲线拟合反演颗粒的直径,并与一阶多项式拟合结果对比,获得光强自相关函数的最优线性拟合长度,然后由二阶多项式拟合反演颗粒的多分散系数。理论分析与实验数据表

明:最优拟合累积分析法反演的颗粒直径相对误差和重复性均小于 2%,多分散系数相对误差小于 6%,利用最优拟合累积分析法可获得稳定、可靠的颗粒直径及其多分散系数。

致谢 感谢瑞士保罗谢勒研究院中子散射实验室 Andrea Scotti 提供的实验数据和佐治亚理工学院(Georgia Institute of Technology)物理学院软物质实验室 John Hyatt 和 Miguel Pelaez 的帮助。

参 考 文 献

- 1 B J Berne, R Pecora. Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology, and Physics [M]. New York: Dover Publications, 2000. 59—63.
- 2 N Ostrowsky, D Sornette, P Parker, *et al.*. Exponential sampling method for light scattering polydispersity analysis [J]. Journal of Modern Optics, 1981, 28(8): 1059—1070.
- 3 Ian D Morrison, E F Grabowski, C A Herb. Improved techniques for particle size determination for quasi-elastic light

- scattering [J]. *Langmuir*, 1985, 1(4): 496–501.
- 4 M Bertero, P Boccacci, E R Pike. On the recovery and resolution of exponential relaxation rates from experimental data: a singular-value analysis of the Laplace transform inversion in the presence of noise [J]. *Proc R Soc Lond A*, 1982, 383: 15–29.
 - 5 Dou Zhenhai, Wang Yajing, Shen Jin, *et al.*. A hybrid non-negative inversion of dynamic light scattering based on truncated singular value decomposition [J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(6): 0608001.
 窦震海, 王雅静, 申 晋, 等. 动态光散射混合非负截断奇异值反演[J]. *中国激光*, 2013, 40(6): 0608001.
 - 6 A N Tikhonov, V Y Arsenin. *Solutions of Ill Posed Problems* [M]. New York: V H Winston, 1977.
 - 7 S W Provencher. CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations [J]. *Comput Phys Commun*, 1982, 27(3): 229–242.
 - 8 L M Gugliotta, G S Stegmayer, L A Clementi, *et al.*. A neural network model for estimating the particle size distribution of dilute latex from multiangle dynamic light scattering measurements [J]. *Part Part Syst Charact*, 2009, 26(1-2): 41–52.
 - 9 Liu Xiaoyan, Shen Jin, Zhu Xinjun, *et al.*. Angular dependence of dynamic light scattering [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(6): 0629002.
 刘晓艳, 申 晋, 朱新军, 等. 动态光散射技术的角度依赖性 [J]. *光学学报*, 2012, 32(6): 0629002.
 - 10 D E Koppel. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: the method of cumulants [J]. *J Chem Phys*, 1972, 57(11): 4814–4820.
 - 11 International Organization for Standardization. *Particle Size Analysis-Photon Correlation Spectroscopy* [S]. ISO-13321-1996, Switzerland, 1996.
 - 12 Liu Guiqiang, Yang Guanling, Zhou Shucang, *et al.*. Analysis on the effect of baseline value on the inversion results of cumulant method in PCS [J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2008, 35(3): 88–92.
 刘桂强, 杨冠玲, 周述苍, 等. PCS中基线值对累积法反演结果的影响分析[J]. *光电工程*, 2008, 35(3): 88–92.
 - 13 Gao Shanshan, Shen Jin, Wang Yajing, *et al.*. Baseline error compensation of multi-angle dynamic light scattering technique [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(s1): s112002.
 高珊珊, 申 晋, 王雅静, 等. 多角度动态光散射技术中的基线误差补偿[J]. *光学学报*, 2013, 33(s1): s112002.
 - 14 Barbara J Frisken. Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data [J]. *Appl Opt*, 2001, 40(24): 4087–4091.
 - 15 Zhou Zukang. *Dynamic light scattering* [J]. *Chemistry*, 1986, 10: 34–39.
 周祖康. 动态光散射[J]. *化学通报*, 1986, 10: 34–39.
 - 16 Wei Liu, Jin Shen, Wengang Chen. The implement of single input multiple output shift register for photon correlator [J]. *SOPO*, 2009, 1–4.

栏目编辑: 李志兰