

doi: 10.3788/gzxb20184704.0429002

基于 Mie 散射光强的多角度动态光散射 复合角度加权方法

黄钰, 申晋, 徐敏, 孙成, 王雅静, 刘伟, 毛帅

(山东理工大学 电气与电子工程学院, 山东 淄博 255049)

摘 要:针对多角度动态光散射测量技术中通过 Mie 散射光强计算的角度权重估计方法存在信息利用率与抗噪性之间的矛盾, 提出利用每一角度所有粒度的整体 Mie 散射空间特征进行角度加权和利用每一粒度对应 Mie 散射光的细节特征对核矩阵做元素加权的复合角度加权方法, 并结合正则化方法进行模拟和实测的多角度动态光散射数据反演. 与采用光强比值法和光强均值法的反演结果比较表明, 多角度动态光散射反演结果与角度加权方法密切相关. 无噪声影响时, 光强比值法和复合角度加权法都能得到准确的颗粒粒度分布, 但光强均值法信息利用率不高; 随着噪声水平的提高, 光强比值法反演结果急剧变差, 表现出较低的抗噪性能. 复合角度加权方法通过兼顾信息利用率和抗噪性能, 使得增加散射角时信息增多的优势得以更好地显现, 并且有效地抑制了角度增多带来的噪声影响. 该加权方法显著提高了多角度动态光散射进行颗粒测量, 特别是对多峰分布颗粒体系测量的准确性.

关键词:动态光散射; 粒度分布; 反演; 颗粒测量; 角度权重系数; Mie 散射

中图分类号: TN911.74

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)04-0429002-9

Multiple Angle-weighting Based on Mie Scattering Intensity in the Multiangle Dynamic Light Scattering

HUANG Yu, SHEN Jin, XU Min, SUN Cheng, WANG Ya-jing, LIU Wei, MAO Shuai

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

Abstract: In order to solve the problem on the information utilization and noise reduction of angular weighting methods by Mie scattering calculation for multiangle dynamic light scattering, multiple angle-weighting method was proposed, in which the Mie scattering's spatial character of all granularities at each angle is as the angular weighting factor and that of each granularity is as the nuclear matrix weighting factor. By using this multiple angle-weighting method, the regularization inversions for both simulated and measured multiangle dynamic light scattering data were carried out. Compared with the inversion results of the light intensity ratio method and the light intensity mean method, the inversion results for multiangle dynamic light scattering are closely related to the angular weighting methods. In the absence of noise, the intensity ratio method and the multiple angle-weighting method can obtain accurate particle size distributions, but the information utilization for the light intensity mean method is not sufficient. With the increase of the noise level, the inversion results of the ratio of light intensity are rapidly getting worse, which shows the lower noise reduction capability. Multiple angle-weighting method, taking the information utilization and noise reduction capability into account, can better show the advantage for increase of information and effectively suppresses the noise influence when the scattering angles are increased. The method significantly improves the accuracy of particle measurement

基金项目: 山东省自然科学基金(Nos. ZR2014FL027, ZR2016EL16, ZR2017LF026)资助

第一作者: 黄钰(1993-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为动态光散射测量. Email: yuhuang_93@126.com

导师(通讯作者): 申晋(1962-), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为光电精密测试技术. Email: shenjin@sdu.edu.cn

收稿日期: 2017-11-09; 录用日期: 2017-12-29

<http://www.photon.ac.cn>

in the multiangle dynamic light scattering, especially for the multi-peak distribution particle system.

Key words: Dynamic light scattering; Particle size distribution; Inverse problem; Particle size measurement; Angular weighting; Mie scattering

OCIS Codes: 290.5820; 290.5850; 120.0290; 120.5820

0 引言

动态光散射(Dynamic Light Scattering, DLS)技术是测量亚微米及纳米颗粒粒度分布(Particle Size Distribution, PSD)的有效方法^[1],由于增加散射角可增加粒度信息,因而多角度动态光散射(Multiangle Dynamic Light Scattering, MDLS)技术逐渐受到关注^[2-6].在 MDLS 技术中,如何将不同角度的自相关数据结合到一个数据分析中,即角度加权,是实现粒度信息有效利用的关键.1987年,CUMMINS P G 和 STAPLES E J^[7]采用三个角度进行了 DLS 测量,反演中以待求权重系数对应角度下每一粒度的 Mie 散射光强与参考角度下相应粒度的 Mie 散射光强的比作为权重系数,对核矩阵元素加权(光强比值法).1995年 BRYANT G 和 THOMAS J C^[8]采用实测静态散射光强数据作为角度权重系数.次年,BRYANT G 等^[9]根据自相关数据本身含有散射光强信息的特点,先对未加权的电场自相关数据反演得到一个粒度分布,再通过迭代程序重构静态散射光强数据,对相应的角度进行加权.2003年,VEGA J R^[10]等根据散射角对应粒度区间散射光强与总散射光强的关系,提出将 Mie 散射光强分数作为核矩阵元素的权重系数,并通过将参考角下所有粒度的 Mie 散射光强均值与待求权重系数角度下所有粒度的 Mie 散射光强均值的比(光强均值法),或参考角度下的自相关基线与待求权重角度的自相关基线的比作为权重系数.由于该方法信息利用率不高,进而提出了根据未加权单角度 DLS 反演结果,利用递归最小二乘求取各角度的权重系数.2012年,LIU X 等^[11]在文献[10]的基础上,采用迭代递归算法进一步改进了角度权重系数的求取.

权重估计可采用实测法与理论法.实测法包括利用静态光散射测量装置测量对应散射角的散射光强或利用各个散射角得到的光强自相关函数(基线),来计算相应角度的权重系数,文献[8-9,11]以及文献[10]中的递归最小二乘法等属实测法.由于实测法采用的光强自相关函数(基线)依赖于测量装置的性能,通常情况下每次计算的权重系数并不一致,难以给出稳定的双峰或多峰分布颗粒体系的测量结果.理论法则是根据 Mie 散射理论值计算相应的权重系数,求取的权重系数稳定.文献[7]及文献[10]中的光强均值法等属于理论法.在实际应用中,理论法难以兼顾信息利用率和抗噪性能,导致反演结果较差.本文在分析理论加权方法机理的基础上,提出一种复合角度加权方法,用参考角下所有粒度的 Mie 散射光强均值与待求角下所有粒度的 Mie 散射光强均值的比作为角度权重,同时,用每一颗粒在待求角下 Mie 散射光强与参考角下的 Mie 散射光强的比作为核矩阵元素权重,兼顾了信息利用率与抗噪性的双重要求.

1 多角度动态光散射的角度加权机理

在动态光散射测量中,光强自相关数据与电场自相关数据关系为

$$G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j) = G_{\infty, \theta_r}^{(2)}(\tau_j) (1 + \beta |g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j)|^2) \quad (\theta_r = \theta_1, \dots, \theta_m, j = 1, 2, \dots, M) \quad (1)$$

式中, θ_r 为散射角, $G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j)$ 为散射角 θ_r 处的光强自相关数据, τ_j 为延迟时间, $G_{\infty, \theta_r}^{(2)}(\tau_j)$ 为散射角 θ_r 处的实验基线, β ($\beta \leq 1$) 为相干因子, $g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j)$ 为散射角 θ_r 处的电场自相关数据, m 为散射角 θ_r 的个数, M 为相关通道数.

单角度动态光散射技术中,离散电场自相关函数表示为

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j) = \sum_{i=1}^{N_s} \exp(-\Gamma_i \tau_j / D_i) f(D_i) \quad (2)$$

式中, N_s 表示粒度分布的离散点数, 衰减线宽 $\Gamma_i = D_{\Gamma_i} q^2$, 颗粒平移扩散系数 $D_{\Gamma_i} = K_B T / 3\pi\eta D_i$, 散射矢量的模值 $q = 4\pi n \sin(\theta_r/2) / \lambda$, K_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, η 为介质粘度系数, n 为悬浮介质的折射率, λ 为真空中激光的波长, D_i 为颗粒粒度, $f(D_i)$ 为粒度分布.

多角度动态光散射技术中,采用多个角度测量数据,通过恰当的权重系数将其结合到一个数据分析中.角度加权是通过权重系数由单一散射角获取散射光信息扩展到多个散射角获取的关键环节.离散电场自相关函数表示为

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\tau_j) = K_{\theta_r} \sum_{i=1}^{N_s} W_{\theta_r}(D_i) \exp(-\Gamma_i \tau_j / D_i) f(D_i) \quad (3)$$

式中, K_{θ_r} 表示 θ_r 角对粒度分布信息贡献的度量, 通常称为角度权重系数, $W_{\theta_r}(D_i)$ 代表粒度为 D_i 的颗粒在 θ_r 角对散射光贡献的度量, 称为核矩阵元素权重系数。

当采用光强比值法时, $K_{\theta_r} = 1$, $W_{\theta_r}(D_i) = I_{\theta_r}(D_i) / I_{\theta_1}(D_i)$, 其中, $I_{\theta_r}(D_i)$ 为粒度为 D_i 的颗粒在角 θ_r 处的 Mie 散射光强, 可由 Mie 理论进行计算^[12], θ_1 为参考散射角, θ_r 是待求散射角. 当采用光强均值法时, $K_{\theta_r} = \langle I_{\theta_1} \rangle / \langle I_{\theta_r} \rangle$, $W_{\theta_r}(D_i) = C_{\theta_r}(D_i) = I_{\theta_r}(D_i) / \sum_{i=1}^{N_s} I_{\theta_r}(D_i)$. 其中, $\langle I_{\theta_r} \rangle$ 是颗粒在角 θ_r 处 Mie 散射光强均值, $C_{\theta_r}(D_i)$ 为 Mie 散射光强分数, 代表粒度为 D_i 的颗粒在角 θ_r 处的散射光强分数。

不同角度下得到的自相关数据信噪比是不同的, 由于光强比值法采用相同的角度权重系数进行角度加权, 没能区分角度对粒度分布反演的贡献差异, 导致抗噪性降低. 光强均值法采用参考角下粒度范围内所有粒度的 Mie 散射光强均值与待求角下粒度范围内所有粒度的 Mie 散射光强均值的比作为角度权重系数, 并通过 Mie 散射分数作为核矩阵元素权重系数, 提高了抗噪性, 但由于核矩阵元素权重系数的分母基数大, 导致信息利用率低, 反演结果准确性依然受限。

为兼顾加权过程中的抗噪性和信息利用率, 本文提出对角度与核矩阵元素同时加权的复合角度加权方法, 即用参考角所有粒度的 Mie 散射光强均值与待求角所有粒度的 Mie 散射光强均值的比作为角度权重系数 ($K_{\theta_r} = \langle I_{\theta_1} \rangle / \langle I_{\theta_r} \rangle$), 同时用每一颗粒在待求角下 Mie 散射光强与参考角的 Mie 散射光强的比作为核矩阵元素的权重系数 ($W_{\theta_r}(D_i) = I_{\theta_r}(D_i) / I_{\theta_1}(D_i)$). 通过用所有颗粒 Mie 散射光的均值表征信号的角度特性, 提高加权后信号的信噪比, 用待测颗粒 Mie 散射光描述信号的细节特性, 提高信息利用率, 可得到更为准确的粒度分布反演结果。

将式(3)写成矩阵形式, 即

$$\mathbf{g}_{\theta_r} = K_{\theta_r} \mathbf{A}_{\theta_r} \mathbf{f} \quad (4)$$

采用正则化方法^[13]对其求解, 即求式(5)的极小解

$$\mathbf{f}_a = \operatorname{argmin} \left[\left\| \begin{bmatrix} K_{\theta_1} \mathbf{A}_{\theta_1} \\ \vdots \\ K_{\theta_m} \mathbf{A}_{\theta_m} \\ \alpha \mathbf{L} \end{bmatrix} \mathbf{f} - \begin{bmatrix} \mathbf{g}_{\theta_1} \\ \vdots \\ \mathbf{g}_{\theta_m} \\ \mathbf{L}_0 \end{bmatrix} \right\| \right] \quad (5)$$

式中, α ($\alpha > 0$) 为正则化参数, 由 L 曲线^[14] 获得, 矩阵 \mathbf{L} 取单位矩阵, \mathbf{L}_0 取零向量。

2 数值模拟和结果分析

本文选取六个散射角: 40° 、 60° 、 80° 、 100° 、 120° 和 140° , 采用半对数函数^[15] 模拟单峰分布, 即

$$f(D_i) = \frac{1}{D_i \sigma_1 \sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{[\ln(D_i/D_1)]^2}{2\sigma_1^2}\right\} \quad (6)$$

式中, D_1 为峰值处的粒度, σ_1 为标准偏差. 用式(6)的组合模拟双峰和三峰分布, 通过调整参数可以获得所需的粒度分布. 模拟实验条件满足: $n = 1.33$, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, $T = 298.15 \text{ K}$, $\eta = 0.89 \times 10^{-9} \text{ g/nms}$. 共模拟四组颗粒体系: S_1 (400 nm)、 S_2 (300/750 nm)、 S_3 (200/800 nm) 和 S_4 (300/600/900 nm). 相应的模拟参数见表 1, 表中 D_1 、 D_2 和 D_3 分别为粒度分布峰值处对应的粒度, N_s 为粒度分布的离散点数, σ_1 、 σ_2 和 σ_3 分别为粒度分布峰值处对应的标准偏差, a 、 b 、 c 为分布系数, 满足 $a + b + c = 1$.

由模拟分布可以计算无噪声光强自相关数据, 为了模拟噪声影响, 在自相关数据中添加随机噪声^[16], 即

$$G_{\theta_r\text{-noise}}^{(2)}(\tau_j) = G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j) + \delta n(\tau_j) \quad (7)$$

式中, $G_{\theta_r\text{-noise}}^{(2)}(\tau_j)$ 为含噪声的光强自相关数据, $G_{\theta_r}^{(2)}(\tau_j)$ 为无噪声的光强自相关数据, δ 代表噪声水平, $n(\tau_j)$ 为高斯随机噪声。

表 1 四组颗粒体系分布模拟参数

Sample	D_1/nm	D_2/nm	D_3/nm	D/nm	N_s	σ_1	σ_2	σ_3	a	b	c
S_1	400	-	-	1~800	150	0.08	-	-	1	-	-
S_2	300	750	-	1~1 100	150	0.105 5	0.055	-	0.5	0.5	-
S_3	200	800	-	1~1 200	200	0.23	0.08	-	0.5	0.5	-
S_4	300	600	900	1~1 150	200	0.15	0.075	0.07	0.4	0.3	0.3

为量化评估反演结果,引入峰值粒度误差 E 、峰值比 R 和分布误差 $V^{[17]}$ 三个性能指标,即

$$\begin{cases} E = \frac{|D_{\text{sim}} - D_{\text{inv}}|}{D_{\text{sim}}} \\ R = P_1 : P_2 : \dots : P_n \\ V = \left(\sum_{i=1}^{N_s} [f_{\text{sim}}(D_i) - f_{\text{inv}}(D_i)]^2 \right)^{1/2} \end{cases} \quad (8)$$

式中, D_{sim} 和 D_{inv} 分别表示模拟分布和反演分布的峰值粒度, P 为峰值, n 为峰的个数, f_{sim} 和 f_{inv} 分别表示模拟分布和反演分布. 峰值粒度误差越小、模拟分布的峰值比与反演分布的峰值比越接近、 V 值越小,则表示反演准确性越高.

四组颗粒体系反演结果如图 1~4,表 2~5 是相应的性能参数.其中,‘Sim PSD’表示模拟的粒度分布,‘Wm’、‘Wr’和‘Wa’分别表示采用复合加权法、光强比值法和光强均值法.

从图 1 和表 2 可以看出,对于 400 nm 单峰颗粒体系,在无噪声情况下,三种方法反演结果无显著差异,其中,光强比值法的分布误差为 0.013,为三种方法中的最小值,峰值粒度误差为 0.007.随着噪声水平的增加,采用光强比值法的结果逐渐变差,噪声增大到 0.01 时,仅能反演出一个峰值不明显的宽分布,而在噪声水平为 0.1 时,复合加权法和光强均值法峰值粒度误差仍然很小,依次为 0.008 和 0.053,但光强均值法得到的峰值与真实值相差较大,且分布误差达到 0.115,复合加权法的峰值误差和分布误差均最小.

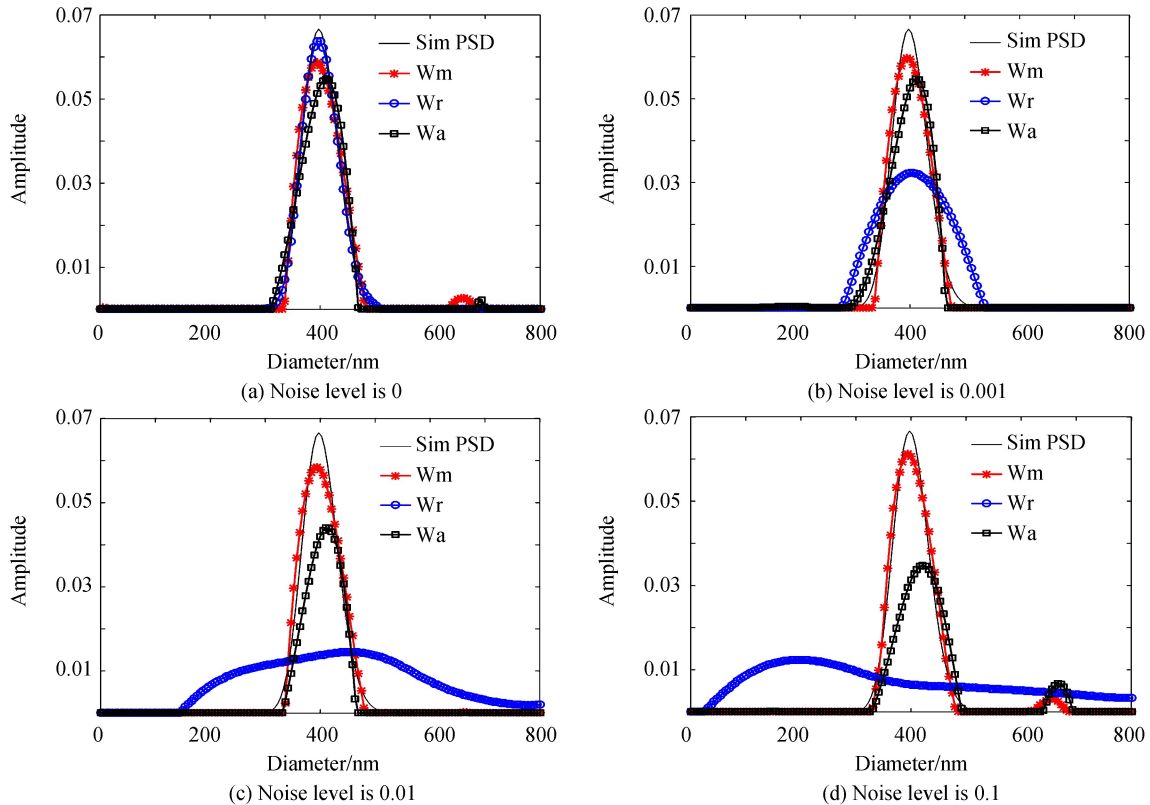


图 1 400 nm 单峰颗粒在不同角度加权方式下的反演效果

Fig.1 PSDs of 400 nm unimodal particles in different angular weighting methods

表 2 400 nm 颗粒在不同角度加权方式下的性能参数

Table 2 Performance parameters of 400 nm in different angular weighting methods

Noise level	Method	Peak position/nm	E	R	V
δ	Sim PSD	400	0	-	0
0	W _m	394	0.015	-	0.03
	W _r	397	0.007	-	0.013
	W _a	410.7	0.026	-	0.052
0.001	W _m	394	0.015	-	0.026
	W _r	400	0	-	0.112
	W _a	410.7	0.026	-	0.055
0.01	W _m	394.7	0.013	-	0.029
	W _r	469.3	0.173	-	0.177
	W _a	410.7	0.026	-	0.08
0.1	W _m	396.7	0.008	-	0.026
	W _r	197.3	0.506	-	0.204
	W _a	421.3	0.053	-	0.115

由图 2 和表 3 可以看出,对于 300 nm 和 750 nm 的双峰颗粒体系,三种加权方法在无噪声时都能反演出双峰分布,但光强均值法峰值比达到了 1 : 1.109,与实际颗粒差别较大.随着噪声水平的增加,光强比值的反演结果急剧变差,当噪声水平达到 0.01 时,只能得到分布较宽的单峰,分布误差达到了 0.138.光强均值法得到的峰值比、分布误差等参数也随噪声增加逐渐变差.复合加权法则在噪声水平达到 0.1 时,仍能反演出接近真实峰值比且分布误差仅为 0.05 的粒度分布.

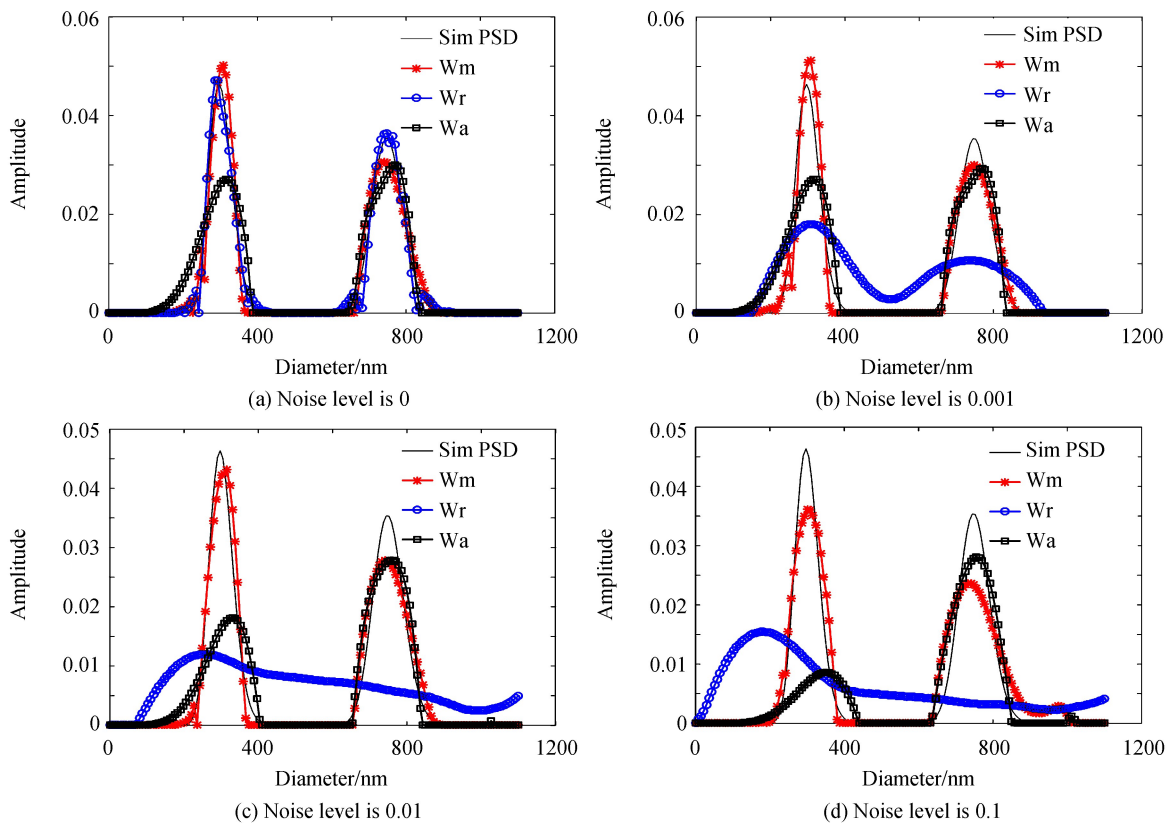


图 2 300/750 nm 双峰颗粒在不同角度加权方式下的反演效果
 Fig.2 PSDs of 300/750 nm bimodal particles in different angular weighting methods

表 3 300/750 nm 颗粒在不同角度加权方法下的性能参数

Table 3 Performance parameters of 300/750 nm in different angular weighting methods

Noise level	Method	Peak positon/nm	E	R	V
δ	Sim PSD	300/750	0	1 : 0.759	0
0	W _m	308/740.7	0.026/0.012	1 : 0.564	0.037
	W _r	292/748	0.026/0.002	1 : 0.774	0.023
	W _a	315.7/770	0.052/0.026	1 : 1.109	0.062
0.001	W _m	308/748	0.026/0.002	1 : 0.586	0.042
	W _r	308/755.3	0.026/0.007	1 : 0.556	0.111
	W _a	315/770	0.05/0.026	1 : 1.081	0.064
0.01	W _m	315/740.7	0.05/0.01	1 : 0.645	0.036
	W _r	242/-	0.193/-	-	0.138
	W _a	330/755.3	0.1/0.007	1 : 1.529	0.083
0.1	W _m	300.7/740.7	0.002/0.01	1 : 0.654	0.05
	W _r	176/-	0.413/-	-	0.152
	W _a	344.7/755.3	0.149/0.007	1 : 3.289	0.109

从图 3 和表 4 可以看出,对于峰值粒度相距较远的 200 nm 和 800 nm 颗粒体系,在无噪声情况下,三种加权方法都能反演出双峰分布,光强比值法分布误差最小仅为 0.018,但光强均值法的峰值比与实际颗粒差别较大.随着噪声水平的增加,光强比值法的反演结果急剧变差,当噪声水平达到 0.01 时,只能分辨出小颗粒.噪声的增加也使得光强均值法峰值比与真实值差异增大,在噪声水平为 0.1 时增加到 1 : 9.072,与真实的 1 : 0.702 相差较大.噪声的增加没有引起复合加权法反演结果性能参数的显著变化.

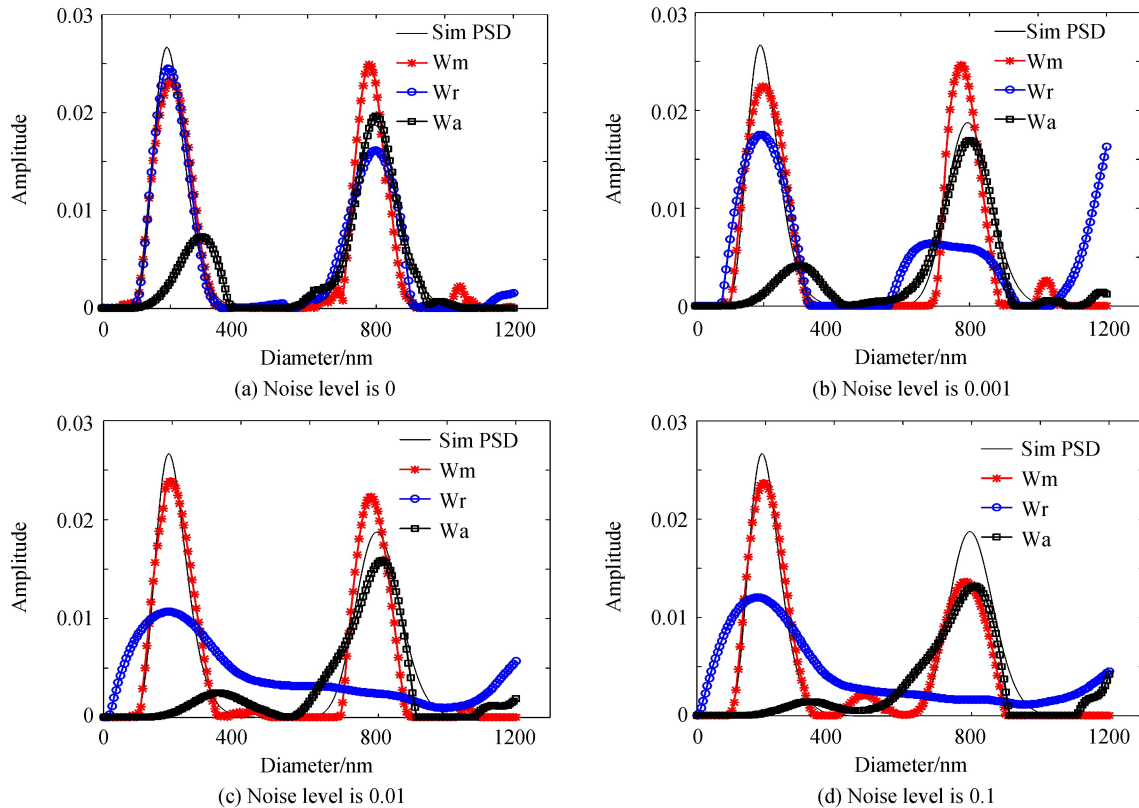


图 3 200/800 nm 双峰颗粒在不同角度加权方式下的反演效果

Fig.3 PSDs of 200/800 nm bimodal particles in different angular weighting methods

表 4 200/800 nm 颗粒在不同角度加权方法下的性能参数
 Table 4 Performance parameters of 200/800 nm in different angular weighting methods

Noise level	Method	Peak positon/nm	E	R	V
δ	Sim PSD	200/800	0	1 : 0.702	0
0	W _m	205/780	0.025/0.025	1 : 1.076	0.033
	W _r	203/800	0.015/0	1 : 0.66	0.018
	W _a	288/798	0.44/0.002	1 : 2.677	0.084
0.001	W _m	198/780	0.01/0.025	1 : 1.094	0.035
	W _r	192/762	0.04/0.047	1 : 0.344	0.074
	W _a	306/798	0.53/0.002	1 : 4.06	0.09
0.01	W _m	192/774	0.04/0.003	1 : 0.933	0.031
	W _r	186/-	0.07/-	-	0.093
	W _a	330/810	0.65/0.012	1 : 6.401	0.096
0.1	W _m	201/780	0.005/0.025	1 : 0.576	0.029
	W _r	180/-	0.1/-	-	0.093
	W _a	330/810	0.65/0.012	1 : 9.072	0.098

由图 4 和表 5 可看出,对于三峰颗粒体系,无噪声影响时,三种角度加权的方法都能给出粒度较为准确的三峰分布.随着噪声的增加,光强比值法的结果很快变差,分辨不出三峰,仅给出宽单峰分布.光强均值法的峰值比则是随噪声增加逐渐失真,表现为反演得到的小颗粒峰值逐渐变小,当噪声水平达 0.1 时,完全丧失对小颗粒的分辨能力,仅能得到双峰.复合加权法在噪声水平达到 0.1 的时候依旧可以得到峰值粒度较为准确的三峰分布.

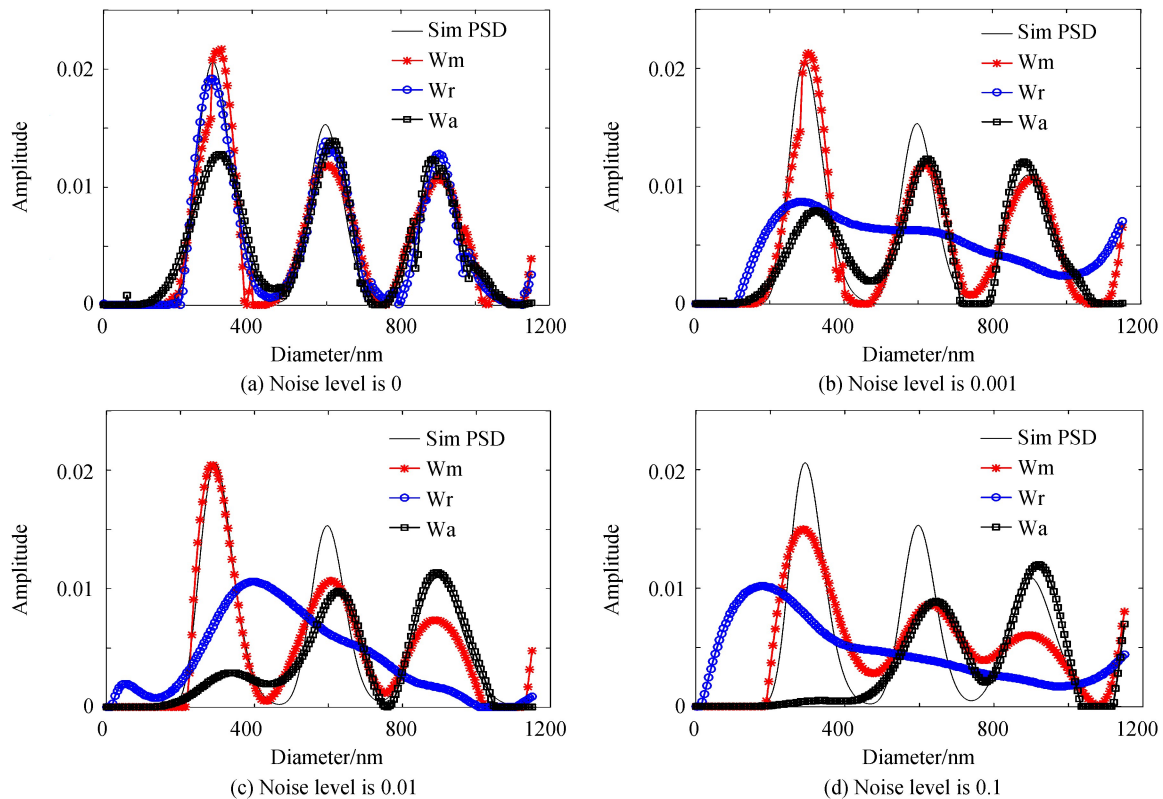


图 4 300/600/900 nm 三峰颗粒在不同角度加权方式下的反演效果
 Fig.4 PSDs of 300/600/900 nm trimodal particles in different angular weighting methods

表 5 300/600/900 nm 颗粒在不同角度加权方法下的性能参数
Table 5 Performance parameters of 300/600/900 nm in different angular weighting methods

Noise level	Method	Peak positon/nm	E	R	V
δ	Sim PSD	300/600/900	0	1 : 0.7 : 0.5	0
0	W _m	304/598/897	0.013/0.003/0.003	1 : 0.5 : 0.5	0.021
	W _r	295/598/902	0.016/0.003/0.002	1 : 0.7 : 0.6	0.015
	W _a	304/621/885	0.013/0.035/0.016	1 : 1 : 0.9	0.031
0.001	W _m	304/645/908	0.013/0.075/0.008	1 : 0.5 : 0.4	0.024
	W _r	287/632.5/-	0.043/0.054/-	1 : 0.7 : -	0.069
	W _a	322/621/879	0.073/0.035/0.023	1 : 1.5 : 1.5	0.049
0.01	W _m	287/603/891	0.043/0.005/0.01	1 : 0.5 : 0.3	0.025
	W _r	391/-/-	0.303/-/-	---	0.079
	W _a	335/626/897	0.116/0.043/0.003	1 : 3.3 : 3.8	0.069
0.1	W _m	287/626/897	0.043/0.043/0.003	1 : 0.5 : 0.4	0.045
	W _r	166/-/-	0.446/-/-	---	0.083
	W _a	-/644/920	-/0.073/0.022	---	0.084

3 实验分析

本文分别采用实测法(用 W_e 表示)、光强比值法、光强均值法以及复合加权法进行角度加权,并利用正则化方法对峰值比为 1:1 的 306 nm \pm 8 nm 和 974 nm \pm 10 nm 标准聚苯乙烯乳胶颗粒在 6 个角度(40°、60°、80°、100°、120°和 140°)的光强自相关数据进行了反演,标准聚苯乙烯悬浊液通过去离子的蒸馏水稀释,光源采用垂直偏振的 He-Ne 激光器,波长为 632.8 nm,待测溶液样品被封在 298.15 K 直径 25 mm 恒温圆柱石英样品池内,每个角度测量 10 min.

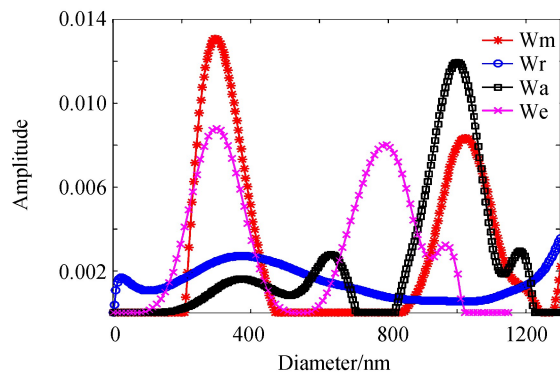


图 5 306/974 nm 双峰颗粒在不同角度加权方式下的反演效果
Fig.5 PSDs of 306/974 nm bimodal particles in different angular weighting methods

表 6 306/974 nm 颗粒在不同角度加权方法下的性能参数
Table 6 Performance parameters of 306/974 nm in different angular weighting methods

Method	Peak positon/nm	E	R
True PSD	306/974	0	1 : 1
W _m	294.7/1023	0.036/0.05	1 : 0.638
W _r	346.7/-	0.133/-	-
W _a	359.7/632.7/996.7/1 180	0.175/-/0.023 3/-	1 : - : 7.473 : -
W _e	289/799/966	0.055/0.179/-	1 : 0.92 : -

反演结果如图 5 和表 6 所示,可以看出,采用实测法、光强比值法、光强均值法和复合加权法得到的小颗粒处的误差分别为 0.055、0.133、0.175 和 0.036,采用实测法进行加权在大颗粒处产生了一个虚假峰,光强比值法不能分辨出大颗粒,光强均值法在大、小颗粒处各产生一个虚假峰.不难看出,复合加权方法能够得到更接近实际颗粒体系的反演结果.

4 结论

针对理论方法在信息利用与抗噪性能上存在的问题,本文提出了基于 Mie 散射光强的多角度动态光散射复合角度加权方法,并结合正则化方法进行了模拟和实测的多角度动态光散射数据反演.与采用光强比值法和光强均值法的两种传统理论方法的反演结果比较表明,多角度动态光散射反演结果与角度加权方法密切相关.无噪声影响时,光强比值法和复合角度加权法都能得到准确的颗粒粒度分布,但光强均值法存在明显的信息利用率不高的弊端,表现为较大的峰值偏差.随着噪声水平的提高,光强比值法反演结果急剧变差,特别是对于多峰测量时,即使在很低的噪声水平下也不能分辨出双峰和三峰,表现出较低的抗噪性能.复合角度加权方法,在保持和光强比值法几乎相同的信息利用能力的前提下,显著提高了抗噪性能.这一加权方法通过兼顾信息利用和抗噪性能,既可使得增加散射角在动态光散射技术中信息增多的优势得以更好地发挥,又能有效抑制增加角度带来的噪声影响,从而提高多角度动态光散射进行颗粒测量,特别是对多峰分布颗粒体系测量的准确性.

致谢

本文所用双峰聚苯乙烯标准颗粒实验数据由阿根廷 Jorge R. Vega 教授课题组提供,在此致谢.

参考文献

- [1] KULIKOV K G, KOSHLAN T V. Measurement of sizes of colloid particles using dynamic light scattering[J]. *Technical Physics*, 2015, **60**(12): 1758-1764.
- [2] CLEMENTI L A, VEGA J R, GUGLIOTTA L M, *et al.* A Bayesian inversion method for estimating the particle size distribution of latexes from multiangle dynamic light scattering measurements [J]. *Chemometrics & Intelligent Laboratory Systems*, 2011, **107**(1): 165-173.
- [3] LIU X, SHEN J, THOMAS J C, *et al.* Multiangle dynamic light scattering analysis using a modified Chahine method[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2012, **113**(6): 489-497.
- [4] GAO S, SHEN J, THOMAS J C, *et al.* Effect of scattering angle error on particle size determination by multiangle dynamic light scattering[J]. *Applied Optics*, 2015, **54** (14): 2824-2831.
- [5] LI L, YANG K, LI W, *et al.* A recursive regularization algorithm for estimating the particle size distribution from multiangle dynamic light scattering measurements[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2016, **178**: 244-254.
- [6] XU Min, SHEN Jin, ZHU Xin-jun, *et al.* Recovery of bimodal particle size distributions with multiangle dynamic light scattering[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, **46**(2): 0229001.
徐敏, 申晋, 朱新军, 等. 双峰分布颗粒体系的多角度动态光散射数据反演[J]. 光子学报, 2017, **46**(2): 0229001.
- [7] CUMMINS P G, STAPLES E J. Particle size distributions determined by a "multiangle" analysis of photon correlation spectroscopy data[J]. *Langmuir*, 1987, **3**(6): 1109-1113.
- [8] BRYANT G, THOMAS J C. Improved particle size distribution measurements using multiangle dynamic light scattering [J]. *Langmuir*, 1995, **11**(7): 2480-2485.
- [9] BRYANT G, ABEYNAYAKE C, THOMAS J C. Improved particle size distribution measurements using multiangle dynamic light scattering. 2. refinements and applications[J]. *Langmuir*, 1996, **12**(26): 6224-6228.
- [10] VEGA J R, GUGLIOTTA L M, GONZALEZ V D G, *et al.* Latex particle size distribution by dynamic light scattering: novel data processing for multiangle measurements[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, **261** (1): 74-81.
- [11] LIU X, SHEN J, THOMAS J C, *et al.* Multiangle dynamic light scattering analysis using angular intensity weighting determined by iterative recursion[J]. *Applied Optics*, 2012, **51**(7): 846.
- [12] CACHORRO V E, SALCEDO L L. New improvements for Mie scattering calculations[J]. *Journal of Electromagnetic Waves & Applications*, 2001, **5**(9): 913-926.
- [13] ARIAS M L, FRONTINI G L. Particle size distribution retrieval from elastic light scattering measurements by a modified regularization method[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2006, **23**(5): 374-380.
- [14] BELGE M, KILMER M E, MILLER E L. Efficient determination of multiple regularization parameters in a generalized L-curve framework[J]. *Inverse Problems*, 2001, **18**(4): 1161-1183.
- [15] BERMEJO L A, CAICEDO E, CLEMENTI L, *et al.* Estimation of the particle size distribution of colloids from multiangle dynamic light scattering measurements with particle swarm optimization[J]. *Ingeniería E Investigación*, 2015, **35**(1): 49-54.
- [16] ZHU X, SHEN J, THOMAS J C. Analysis of noisy dynamic light scattering data using constrained regularization techniques[J]. *Applied Optics*, 2012, **51**(31): 7537-7548.
- [17] WANG Xue-min, SHEN Jin, ZHU Xin-jun, *et al.* Angular combination issue of multiangle dynamic light scattering[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, **45**(8): 0829003.
王雪敏, 申晋, 朱新军, 等. 角度组合对多角度动态光散射测量的影响[J]. 光子学报, 2016, **45**(8): 0829003.