

文章编号 1004-924X(2010)09-1996-06

用动态光散射现代谱估计法测量纳米颗粒

杨 晖¹, 郑 刚¹, 王雅静²

(1. 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093;

2. 山东理工大学 电气与电子工程学院, 山东 淄博 255049)

摘要:为了解决目前动态光散射软件信号分析法采用的自相关和功率谱估计存在分辨率和方差较低,以及能谱泄漏问题,提出了基于现代功率谱估计的动态光散射信号分析法。对该系统所采用的现代功率谱估计算法和测量系统进行了研究。首先,介绍了动态光散射测量法涉及的光子相关光谱理论和散射光谱估计理论。接着,描述了基于现代功率谱估计的动态散射光谱法,特别是其中阶数 p 的计算方法。然后,介绍了测量系统,包括硬件部分的光学系统和信号采集处理系统,软件部分的系统开发流程。最后,对粒径分别为 30、50、100 nm 的乳胶球标准颗粒溶液(透光率为 96%)进行了实验。实验结果表明:现代谱估计分析法的测量均值误差和重复性误差的平均值分别为 1.88% 和 1.62%,满足国标要求的均值误差和重复性误差 $< 2\%$ 。

关键词:颗粒测量;动态光散射;现代功率谱估计;自相关函数

中图分类号: TN247; O436.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20101809.1996

Measurement of nano-particles by dynamic light scattering based on spectral estimation

YANG Hui¹, ZHENG Gang¹, WANG Ya-jing²

(1. School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. School of Electric and Electronic Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: A new dynamic light scattering analysis method based on modern power spectral estimation was proposed to resolve problems on lower resolution and variance, and power spectrum leakage in the current dynamic light scattering software. The modern power spectrum estimation algorithm and measurement system were studied. Firstly, the photon correlation spectroscopic theory and the scattering spectrum estimation of dynamic light scattering measurement were introduced. Then, the dynamic scattering spectrum based on modern power spectrum estimation was described in detail, and the order of p was calculated particularly. Furthermore, the measurement system was described, in which the hardware components included optical systems and signal processing system and the software showed the development process. Finally, an experiment was carried out on the latex particle

收稿日期: 2009-12-08; **修订日期:** 2010-01-15.

基金项目: 上海市科委纳米专项基金资助项目(No. 0852nm06700); 上海理工大学博士科研启动基金资助项目; 上海理工大学光电学院教师创新能力建设项目(No. GDCX-Y-106); 上海市重点学科建设资助项目(No. S30502); 上海市优秀青年教师科研专项基金(No. slg09007)

sample solution with the particle diameters of 30, 50, 100 nm and solution transmission of 96%. The results show that the average values of the measurement error and repeatability error are 1.88% and 1.62%, respectively, which can achieve the national standard that the measurement and repeatability errors should be less than 2%, respectively.

Key words: particle size measurement; dynamic light scattering; modern spectral estimation; auto-correlation function

1 引 言

动态光散射(Dynamic Light Scattering, DLS)颗粒测量法是目前稀溶液内纳米颗粒表征的标准手段^[1],已被广泛应用于医药、航天、环境、化工等领域的纳米颗粒粒度测量^[2-3]。其测量原理是基于纳米颗粒在溶液中的布朗运动,这种无规则的运动使得散射光强相对于某一平均值产生随机涨落,并且这种涨落与颗粒的粒径有关,颗粒越小,涨落越快,通过计算这种涨落变化的时域自相关函数,就可以得到影响这种变化的颗粒粒径信息。因此,DLS法也称为光子相关光谱法(Photon Correlation Spectroscopy, PCS)^[4-5]。

事实上,对于颗粒的动态散射光信号,自相关函数并非是唯一的光强涨落的表征方法。由DLS理论可知,对于悬浮液中进行布朗运动的粒子,散射光谱表现为对入射光谱的加宽,因此,如果能测得频率的加宽量,就能知道颗粒运动的平移扩散系数,从而计算出颗粒粒径。在现有的光谱分析手段中,从光场中获得光谱信息的最简单又直接的方法是使用干涉仪来选择窄频带光场,然而由于动态光散射信号的频率展宽(约为几十Hz到几十kHz)远小于中心频率(入射激光频率),这一分辨率已超过目前最好的单色仪或干涉仪的分辨极限,因此已无法使用光谱分析手段直接测量^[6]。1964年Cummins等利用无线电技术中的差拍技术(或称为混频技术)将动态光散射信号的中心频率降为一个很低的频率,从而实现了散射光谱的测量,但这种方法可测量的带宽受限于所用电子仪器的最高速度^[7]。此后,随着1976年数字相关器的出现,光拍测量法逐渐被光子相

关光谱测量法所替代^[8]。近年来,计算机技术和数字信息处理技术的飞速发展,为动态光散射信号的软件分析技术提供了基础^[9]。2001年D. Magatti等提出了基于光子计数器的软件自相关算法,并在2003年进一步提出了改进算法^[10-11]。相对于硬件测量法,软件测量法利用廉价的光子计数器采集散射光信号,再由微机计算信号的相关函数或功率谱,具有成本低、灵活性高的特点,而且还易于用户后续的开发和升级。但由于软件测量法的数据处理量有限,使得自相关估计或功率谱估计存在分辨率和方差较大,以及能谱泄漏等问题,从而限制了其进一步的发展^[12]。

现代功率谱估计方法是以随机过程的参数模型为基础的,此方法可以改正经典谱估计的估计方差过大、分辨率不高以及旁瓣泄漏等缺点。并且由于现代谱是连续谱,因此其谱光滑,谱峰陡峭,频率分辨率高,不存在传统谱的频率分辨误差问题^[13-16]。

本文提出了一种基于AR模型的动态光散射信号现代功率谱密度估计方法,采用VC++开发了测量程序,并调用了Matlab中的谱密度估计函数,最后通过实验进行了验证。

2 基本原理

动态光散射测量法的光路结构如图1所示,入射激光经透镜聚焦后照射到样品池内的颗粒样品上,通过双孔结构使位于激光束腰区域颗粒产生的90°方向散射光进入光电倍增管,并转换成电脉冲信号由随后的光子计数器计数,最后微机根据光子计数值算出光强的自相关函数或功率谱密度,进而得到颗粒粒径。

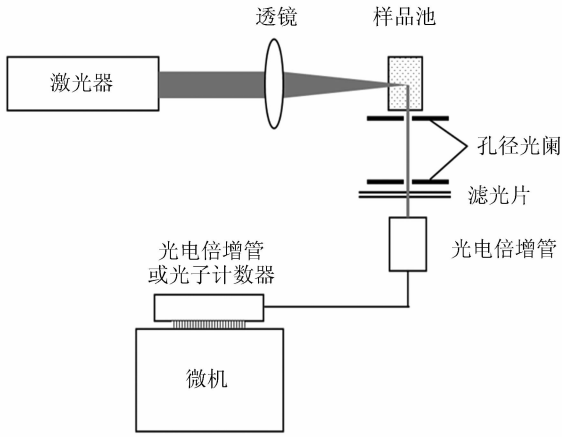


图 1 动态光散射系统原理框图

Fig. 1 Schematic diagram of DLS system

2.1 光子相关光谱法

散射光强自相关函数 $G(\tau)$ 的表达式如下:

$$G(\tau) = A[1 + \beta \exp(-2\Gamma\tau)], \quad (1)$$

式中, A 为光强自相关函数 $G(\tau)$ 的基线, β 为系统相干系数, A 和 β 都与实验条件有关, Γ 为 Rayleigh 线宽, 它和描述布朗运动强度的平动扩散系数 D_T , 散射矢量 q 的关系如式(2)。

$$\Gamma = D_T q, \quad (2)$$

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (3)$$

式中, n 为溶剂的折射率, θ 为散射角, λ_0 为入射光在真空中的波长。

最后根据 Einstein-Stokes 公式(式 4)计算出颗粒的粒径。

$$D_T = \frac{k_B T}{3\pi\eta d}, \quad (4)$$

式中, k_B 为 Boltzman 常数, T 为绝对温度, η 为溶液粘度, d 为颗粒直径。

2.2 散射光谱密度

动态散射光场的谱密度 $P_E(\omega)$ 呈 Lorentz 型, 可用下式表示:

$$P_E(\bar{\omega}) = \langle I \rangle \frac{\Gamma/\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2}, \quad (5)$$

式中, $\langle I \rangle$ 代表积分散射光强, 或平均光强。从式(5)可以看到, 散射光谱的中心频率为 ω_0 , 衰减宽度为 Γ 。

通过光混频, 将散射光电流(正比于散射光强)的谱密度的中心频率降到 0, 得到光电流的功

率谱密度估计为:

$$p_i(\bar{\omega}) = 2\langle I \rangle^2 \frac{2\Gamma/\pi}{\omega^2 + 4\Gamma^2}, \quad (6)$$

最后由式(2), (3), (4)计算出颗粒的粒径。

3 现代功率谱估计

现代参数模型包括自回归滑动平均模型(ARMA(p, q))、 q 阶滑动平均模型(MA(q))和 p 阶自回归模型(AR(p))。由于 ARMA 或 MA 模型的参数估计常需解一组非线性方程, 而 AR 模型的参数估计只需要解一组线性方程, 相对容易些, 故得以广泛应用。AR 模型参数方法的基本思想认为 $x(n)$ 是某个模型产生的白噪声, AR 模型相当于使用一组数字滤波器, 将白噪声变成近似具有目标谱密度或相关函数的离散随机过程。

AR 模型可用如下差分方程表示:

$$x(n) = \sum_{r=1}^p a_r x(n-r) + u(n), \quad (7)$$

其中 $u(n)$ 为白噪声序列, p 为 AR 模型的阶数, a_r ($r=1, 2, \dots, p$) 为 AR 模型的参数。

式(6)的 AR 模型功率谱估计表达为:

$$\hat{P}_x(e^{j\omega}) = \frac{\sigma^2}{\left|1 + \sum_{r=1}^p a_r e^{-j\omega r}\right|^2}, \quad (8)$$

其中 σ^2 为白噪声序列的方差。

进行功率谱估计, 可调用 MATLAB 中提供的 `Pyulear(x, order, nfft, fs)` 函数计算散射光强的功率谱密度, 该函数的各参数定义: x 为散射光强 I , `order` 用来指定 AR 模型的阶数, `nfft` 为 FFT 算法的长度, 一般取 2 的整数次幂; f_s 为采样频率。其中最重要的是需要知道 AR 模型的阶数 p , 根据 Wiener-Khintchine 定理, 若输出序列 $x(n)$ 的自相关函数已知或已估计出来, 那么便可求出相应的阶数 p 。

对式(7)两边乘以 $x(n-i)$ 后再取期望值, 得到:

$$R_x(i) = E u(n)x(n-i) - \sum_{k=1}^p a_k R_x(k-1). \quad (9)$$

设 AR 模型的冲激响应 $h(n)$ 是因果的, 即当 $i > 0$ 时, $h(-i) = 0$ 。那么, 系统的输入 $u(n)$ 与输

出 $x(n)$ 之间有关系式:

$$x(n) = \sum_{l=0}^{+\infty} h(l)u(n-l), \quad (10)$$

再由 Z 变换中初值定理知道, $h(0) = \lim_{z \rightarrow \infty} H(z) = 1$, 故式(9)化为:

$$Ew(n)x(n-i) = \begin{cases} \sigma_u^2 & i=0 \\ 0 & i>0 \end{cases}, \quad (11)$$

代入式(7)得到:

$$R_x(i) = \begin{cases} \sigma_u^2 - \sum_{k=1}^p a_k R_x(i-k) & i=0 \\ -\sum_{k=1}^p a_k R_x(i-k) & i>0 \end{cases}, \quad (12)$$

这里 $R_x(k-i) = R_x(i-k)$ (因为 $x(n)$ 是实数)。

为求 AR 模型阶数 p , 可令:

$$\mathbf{A} = (a_1, a_2, \dots, a_p)^T, \quad (13)$$

$$\mathbf{R} = (R_x(1), R_x(2), \dots, R_x(p))^T, \quad (14)$$

$$\mathbf{R}_x^p = \begin{pmatrix} R_x(0) & R_x(1) & \dots & R_x(p-1) \\ R_x(1) & R_x(0) & \dots & R_x(p-2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ R_x(p-1) & R_x(p-2) & \dots & R_x(0) \end{pmatrix}, \quad (15)$$

则从式(12)中第二式子可得 Yule-Walker 方程

$$\mathbf{R} = -\mathbf{R}_x^{(p)} \mathbf{A}, \quad (16)$$

由于 $\mathbf{R}_x^{(p)}$ 是 Toeplitz 矩阵, 故可求出参数向量:

$$\mathbf{A} = -\mathbf{R}_x^{(p)-1} \mathbf{R}. \quad (18)$$

进而求出阶数 p , 最后由 Pyulear 函数算出功率谱密度 $P_i(\omega)$ 。

4 测量系统

4.1 硬件系统

光学系统由激光器、凸透镜、样品池和小孔组成(如图 1 所示), 其中散射光路由两个小孔组成, 两孔面积及其距离满足^[17-18]:

$$A_1 \approx \frac{\lambda^2 z^2}{A_2}. \quad (19)$$

其中 A_1 和 A_2 分别为两孔面积, z 为两孔间距。

信号采集及处理系统包括光电倍增管和光子

计数卡。光电倍增管用于测量散射光信号并将其转换成电脉冲, 本文采用了日本滨松公司的 H6240-01 模块, 其具有响应快、噪声低、接收面积小等优点。光子计数卡用于统计光电倍增管输出脉冲并送计算机处理, 针对 H6240-01 输出脉冲宽度为 35 nm, 选择了滨松公司的光子计数卡 M9003, 它的门控时间为 50 nm, 能够实现单光子脉冲的计数。

4.2 软件系统

系统采用 VC6.0 作为开发平台开发了信号采集和处理程序。首先通过动态链接库接口设置光子计数卡的采样时间; 其次读取采样时间内的散射光强; 再次计算信号的自相关矩阵得到阶数 p , 再次调用 Pyulear 函数计算功率谱密度, 最后测量功率谱密度的衰减宽度, 并根据 Stoks-Einstein 公式(式 2~4)计算出颗粒的粒径大小。

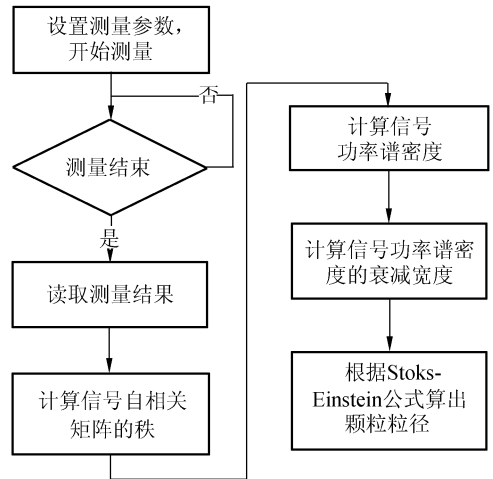


图 2 程序流程图

Fig. 2 Flowchart of program

5 实验

实验采用 DUKE 公司生产的粒径分别为 30、50、100 nm 乳胶球标准颗粒, 颗粒溶液的透光率为 96%。实验用电脑配置为奔 4CPU3.07G, 2G 内存。根据国标要求^[1], 实验通过 6 次测量来求均值误差(Error)和重复性误差(Repe)。

50 nm 标准颗粒散射光信号的软件自相关曲

线和现代谱估计曲线分别如图 3,4 所示。通过两幅图的比较可以看到,现代谱估计的曲线光滑,曲线分辨率高。

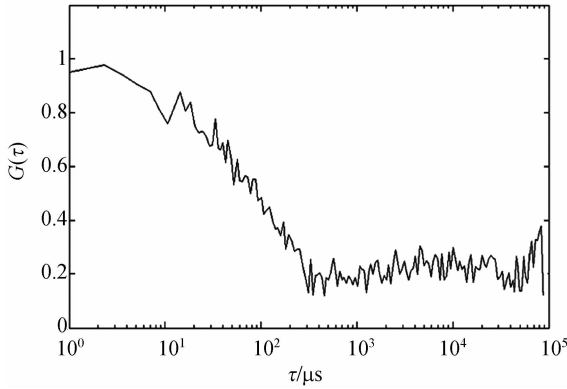


图 3 软件自相关曲线

Fig. 3 Curve of software auto-correlation function

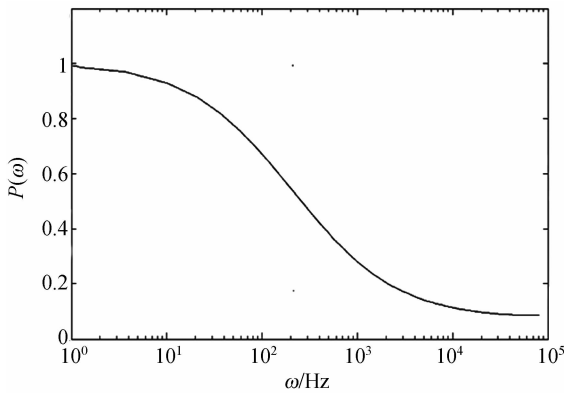


图 4 现代功率谱估计曲线

Fig. 4 Curve of modern spectral estimation

实验结果如表 1 所示。

参考文献:

- [1] GB/T 19627-2005/ISO 13321:1996, Particle size analysis-Photon correlation spectroscopy[S]. *Standardization Administration of P. R. C.*, 2005-08-01.
- [2] BORSALI R, PECORA R. *Soft Matter Characterization*[M]. Springer Netherlands, 2008.
- [3] ALEXANDER M, DOUGLAS G, DALGLEISH. Dynamic light scattering techniques and their applications in food science[J]. *FOBI*, 2006, 1: 2-13.
- [4] XU R L. *Particle Characterization Light Scattering method* [M]. Netheland; Kluwer Academic

表 1 测量结果

Tab. 1 Measurement results

	粒径	现代谱估计	软件相关法	硬件相关法
30 nm	Error(%)	2.13	6.52	2.08
	Repe(%)	1.87	5.12	1.49
50 nm	Error(%)	1.72	6.09	1.87
	Repe(%)	1.33	5.48	1.21
100 nm	Error(%)	1.80	6.87	1.96
	Repe(%)	1.68	5.37	1.79
Ave	Error(%)	1.88	6.49	1.97
	Repe(%)	1.62	5.32	1.50

上述测量结果表明,采用现代谱估计分析法的实验均值误差和重复性误差分别为 1.88% 和 1.62%,这一结果优于软件相关测量法,与硬件相关测量法接近,满足国标要求的均值误差和重复性误差小于 2%。

6 结 论

本文根据目前动态光散射软件测量法存在的问题,提出了基于现代功率谱估计的动态光散射信号分析法,并介绍了测量系统的结构和工作原理。然后,研究了现代谱估计的算法,特别是阶数 p 的计算方法。最后,给出了实验流程。实验结果证明该方法的实验均值误差和重复性误差分别为 1.88% 和 1.62%,这一结果优于软件相关测量法,与硬件相关测量法接近,且满足国标要求。本文的研究结果解决了目前动态光散射信号的功率谱估计法存在的问题,为其下一步的应用提供了可能,并且也为散射光谱的分析提供了新的思路。

Publishers, 2000.

- [5] YANG H, ZHENG G, LI M CH, *et al.*. A discussion of noise in dynamic light scattering for particle sizing[J]. *Part. Part. Syst. Charact.*, 2008, 25 (5-6): 406-413.
- [6] CHU B. *Laser Light Scattering* [M]. New York: Academic Press, 1974.
- [7] ORMMINS H Z, KNABLE N, YEH Y. Observation of diffusion broadening of rayleigh scattered light[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1964, 12(6): 150-153.
- [8] PECORA R. *Dynamic Light Scattering-Applications of Photon Correlation Spectroscopy* [M]. New York: Plenum Press, 1985.

- [9] EID J S, MULLER J D, GRATTON E. Data acquisition card for fluctuation correlation spectroscopy allowing full access to the detected photon sequence [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2000, 71 (2):361-368.
- [10] MAGATTI D, FERRI F. Fast multi-tau real-time software correlator for dynamic light scattering [J]. *Appl. Opt.*, 2001, 40(24):4011-4021.
- [11] MAGATTI D, FERRI F. 25 ns software correlator for photon and fluorescence correlation spectroscopy [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, 74 (2): 1135-1144.
- [12] 申晋, 郑刚, 李孟超, 等. PCS 颗粒测量技术中软件相关方法的研究 [J]. *仪器仪表学报*, 2003, 24 (6):585-588.
SHEN J, ZHENG G, LI M CH, *et al.*. The study on the estimation of autocorrelation function in PCS particle sizing technique [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2003, 24 (6): 585-588.
- [13] 张卓勇, 贾琼, 刘思东, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱的现代谱估计 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2000, 20(3):343-346.
ZHANG ZH Y, JIA Q, LIU S D, *et al.*. Spectroscopy and Spectral Analysis [J]. *Modern Spectral Estimation of ICP-AES*, 2000, 20(3):343-346.
- [14] 张文博, 范大鹏, 张智永, 等. 光电稳定跟踪装置中微机电陀螺应用研究 [J]. *光学精密工程*, 2006, 14(4):689-696.
ZHANG W B, FAN D P, ZHANG ZH Y, *et al.*. Research on application of MEMS gyro to servo system for E-O stabilization and tracking devices [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2006, 14(4):689-696. (in Chinese)
- [15] 何新, 贾红辉, 常胜利, 等. 多次散射情况下非视线光传输的模拟 [J]. *光学精密工程*, 2009, 17(2): 246-250.
HE X, JIA H H, CHANG SH L, *et al.*. Simulation of non-line-of-sight light propagation for multiple-scattering instance [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009, 17(2):246-250. (in Chinese)
- [16] TAN X Y, ZHOU X ZH, JIANG Y M, *et al.*. Comparative analysis of Sigma Delta modulation and pulse code modulation in micro-accelerometer [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009, 17 (6): 1228-1232.
- [17] YANG H, ZHENG G, LI M CH. The optimal detector aperture in photon correlation spectroscopy experiments [J]. *Lasers in Engineering*, 2007, 17(1-2):75-82.
- [18] YANG H, ZHENG G, LI M CH. A new cheaper Dynamic Light Scattering particle sizing method using Counting Board [J]. *Lasers in Engineering*, 2008, 18(3-4):153-161.

作者简介:



杨 晖(1981—),男,上海人,博士,讲师,2003年、2006年、2009年于上海理工大学分别获得学士、硕士、博士学位,主要从事光电精密测试技术方面的研究。E-mail: yanghui@usst.edu.cn



郑 刚(1962—),男,浙江余姚人,博士,教授,1982年于南京理工大学获得学士学位,1985年于天津大学获得硕士学位,1993年于上海理工大学获得博士学位,主要从事光电精密测试技术方面的研究。E-mail: gangzheng@usst.edu.cn



王雅静(1971—),女,河北承德人,博士研究生,副教授,1993年于山东建材学院获得学士学位,2003年于山东科技大学获得硕士学位,主要从事光电精密测试技术方面的研究。E-mail: wangyajing0725@126.com