

文章编号 1004-924X(2011)07-1546-06

用动态光散射时间相干度法测量纳米颗粒粒径

杨 晖*, 郑 刚, 张仁杰

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 针对传统动态光散射法测量纳米颗粒粒径算法复杂、速度慢、成本高等问题, 提出了一种通过改变动态散射光信号时间相干度来测量纳米颗粒粒径的方法, 并对其所采用的算法和测量系统进行研究。首先, 介绍了动态光散射测量法的基本原理, 并引出系统相干度的概念(包括时间相干因子和空间相干因子)。接着, 从光电探测器的统计特性出发, 通过对光子计数方差的分析得到散射光强波动的方差。然后, 建立光强波动的方差与时间相干度的方程, 并由该方程得到动态光散射信号的衰减线宽。最后, 根据 Stokes-Einstein 公式计算出纳米颗粒的粒径。对粒径为 30, 50, 100 nm, 溶液透光率为 96% 的乳胶球标准颗粒溶液进行了实验, 结果表明: 本文提出的测量法其测量均值误差和重复性误差的平均值分别为 1.84% 和 1.76%, 满足均值误差和重复性误差小于 2% 的国标要求。

关键词: 纳米颗粒粒径测量; 动态光散射; 时间相干

中图分类号: TH741.4; TB92 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20111907.1546

Measurement of nanoparticle sizes by variance of temporal coherence of dynamic light scattering

YANG Hui*, ZHENG Gang, ZHANG Ren-jie

(School of Optical Electronical and Computer Engineering,
University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

* Corresponding author, E-mail: yanghui@usst.edu.cn

Abstract: A measurement method of nanoparticle sizes by the variance of temporal coherence of dynamic light scattering was presented to resolve problems of complex algorithms, slow operation, and high costs of traditional dynamic light scattering nano-particle measurement systems and its algorithm and measurement system were studied, respectively. Firstly, the photon correlation spectroscopic theory of dynamic light scattering measurement was introduced, and the concept of coherence degree which includes a temporal coherence factor and a spatial coherence factor was deduced. Then, based on the statistical properties of photoelectric detectors, the variance of the fluctuation of scattering intensity was deduced through analysis of the variance of photon counting. The equations of the variance of intensity fluctuations and the temporal coherence degree were established, and the decay width of a dynamic light scattering signal was obtained by the equations. Finally, the particle diameters of the nano-particles were calculated by the Stokes-Einstein equation. Furthermore, the latex particle sample

收稿日期: 2010-09-13; **修订日期:** 2010-11-18.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 61007002); 上海市晨光计划资助项目 (No. 10CG50); 上海市重点学科资助项目 (No. J50505, S30502); 上海市优秀青年教师基金资助项目 (No. SLG09007); 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)

solution with the diameters of 30, 50, 100 nm and the transmission of 96% was used as the standard sample to be tested in an experiment. The results show that the average values of the measurement error and repeatability error of the new method are 1.84% and 1.76%, respectively, which satisfies the national standard that these errors should be less than 2%, respectively.

Key words: measurement of nanoparticle size; Dynamic Light Scattering(DLS); temporal coherence

1 引言

动态光散射(Dynamic Light Scattering, DLS)测量技术是探测颗粒运动性质的重要手段,它能快速准确地测定溶液中大分子或胶体质点的平移扩散系数,从而得知其大小或流体力学半径;亦可用于研究分子的构象变化,分子链的柔性,双分子反应的动力学、胶团的球-棒转变、胶体的聚结;以及测定电泳淌度等^[1-2]。该技术的测量原理基于悬浮颗粒的布朗运动,由于颗粒的布朗运动,一定角度下的散射光强将相对于某一平均值随机涨落,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自相关函数,得到影响这种变化的颗粒粒径信息^[3-5],因此动态光散射法也叫光子相关光谱法(Photon Correlation Spectroscopy, PCS)。

事实上,对于颗粒的动态散射光信号,自相关函数并非是表征光强涨落的唯一方法。早在1956年,Purcell就预言利用高斯随机光波的谱分布能计算出光子随机波动的概率函数^[6],1957年Brown和Twiss通过实验验证了Purcell的预言^[7]。此后,越来越多的学者开始关注并研究光子的统计特性,散射光子统计特性的理论体系也逐渐得到完善^[8-11]。1968年,Jakeman和Pike研究了Brownian运动颗粒在高斯光照射下的散射光,提出了在假设检测面积足够小的前提下,散射光子的谱密度分布呈Lorenz型^[12],并基于该原理利用光混频技术实现了纳米颗粒的测量。进入20世纪70年代,随着数字相关器的出现,利用数字相关技术进行动态散射光信号分析的方法,得到了迅速的发展^[13]。由于在动态光散射测量技术的研究中大都采用光子相关光谱理论,在关于动态光散射颗粒测量技术的文献中一般不再将DLS和PCS这两个术语加以区分。

本文通过对传统PCS法中相干度以及光电探测器计数统计特性的研究,提出了一种通过改

变时间相干度测量粒径的方法,由于该方法无需使用数字相关器计算动态散射光的自相关函数,因此具有测量速度快,操作简单和成本低等特点。

2 测量原理及算法

2.1 动态光散射原理

光子相关光谱法的基本原理如图1所示,用激光器作为光源,发出的激光经透镜聚焦后照射到样品池内的颗粒样品上,颗粒的散射光经两个微孔在光探测器表面形成干涉,由于颗粒的热运动(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。通过数字相关器计算光强的自相关函数,即可得到颗粒粒度信息。

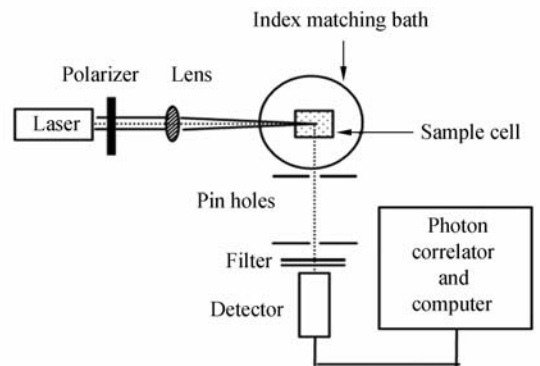


图1 PCS法原理图

Fig. 1 Schematic diagram of PCS

在动态光散射实验中,由于散射光强极弱(功率 $<10^{-15}$ W),光强通过单位时间内的光子计数值来表示,即光电探测器的输出为光子脉冲信号。对于高斯光场,二阶相关函数和一阶相关函数满足Siegert关系式,因此光强的自相关函数为^[14]:

$$G(\tau) = \langle n(t)n(t+\tau) \rangle =$$

$$\langle n \rangle \delta(\tau) + \langle n \rangle^2 [1 + \beta \exp(-2\Gamma\tau)], \quad (1)$$

式中: $\langle n \rangle$ 为单位采样时间内的平均光子数即评价光强; τ 为延迟时间; $\Gamma = D_T q^2$ 为Rayleigh线宽, q

$= \frac{4\pi m}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ 为散射矢量, 其中 m 为分散介质折射率, λ_0 为入射光波长, θ 为散射角; D_T 为描述布朗运动强度的平动扩散系数, 根据 Stokes-Einstein 公式: $D_T = K_B t / 3\pi\eta d$ 可建立其与颗粒粒径的联系, 其中 K_B 为 Boltzman 常数, T 为绝对温度, η 为溶液粘度, d 为颗粒直径; β 为散射光场的相干度, 它是由光探测器接收孔上的独立光斑的数量决定的, 并且可以表示成空间相干因子 β_s 和时间相干因子 β_t 的乘积:

$$\beta = \beta_s \beta_t. \quad (2)$$

2.2 光电探测器的计数统计特性

根据光电探测的半经典模型, 光探测器在光强为 I 的连续相干光照射下, 产生的光电子服从 Poisson 分布^[15]:

$$p(n, t, \Delta t) = \frac{\mu^n}{n!} \exp(-\mu), \quad (3)$$

式中, n 是积分时间 Δt 内光子事件的个数。

$$\mu = \alpha \int_l^{t-\Delta t} I(\xi) d\xi, \quad (4)$$

α 表示探测器的量子效率。 $I(t)$ 是一概率密度为 $p(I_s)$ 的连续随机过程, 其中随机变量

$$I_s = \int_l^{t-\Delta t} I(\xi) d\xi, \quad (5)$$

从而可得到光子计数分布

$$p(n, \Delta t) = \int_0^\infty \frac{(aI_s)^n}{n!} \exp(-aI_s) p(I_s) dI_s. \quad (6)$$

这就是著名的 Mandel 公式, 根据它的性质, 可以得到光子计数方差为^[15]:

$$\sigma_n^2 = \langle n \rangle + \alpha^2 \sigma_{I_s}^2. \quad (7)$$

从上式可以看出由于光子计数过程是双重随机过程, 其方差包含两个独立的分量: 一部分是遵循 Poisson 统计分布的随机光电子 $\langle n \rangle$, 另一部分来源于光强随机波动的方差 ($\alpha^2 \sigma_{I_s}^2$)。因此, 可以通过对光子计数方差的分析得到散射光强波动的方差, 进而算出颗粒的粒径。

2.3 算法

由于颗粒 Brownian 运动产生的散射光场谱密度呈 Lorenz 型^[12], 因此散射光强波动的方差为:

$$\sigma_{I_s}^2 = \frac{\langle I_s \rangle^2}{2\xi^2} [\exp(-2\xi) + 2\xi - 1], \quad (8)$$

式中, $\xi = \Gamma \Delta t$ 。

在假定探测器探测面积足够小的情况下(忽

略光在面积上的不均匀分布, 即 $\beta_s \approx 1$), 令 $\tau \rightarrow 0$, 由式(1)可以得到:

$$G(\tau) = \langle n \rangle + \langle n \rangle^2 (1 + \beta_t). \quad (9)$$

根据自相关函数与自协方差函数的关系^[15]:

$$C_n(t_1, t_2) = \Gamma_n(t_1, t_2) - \langle n(t_2) \rangle \langle n(t_1) \rangle, \quad (10)$$

式中 $C_n(t_1, t_2)$ 为自协方差函数, $\Gamma_n(t_1, t_2)$ 为自相关函数。由于 $t_1 = t_2$, 因此得到光子计数的方差:

$$\sigma_n^2 = \langle n \rangle + \langle n \rangle^2 \beta_t, \quad (11)$$

由式(7)和式(11)得到:

$$\alpha^2 \sigma_{I_s}^2 = \langle n \rangle^2 \beta_t, \quad (12)$$

式(12)说明了光强波动的方差 $\sigma_{I_s}^2$ 正比于系统的相干时间 β_t 。因此将式(12)和式(8)联立可得到相干时间 β_t 与 Rayleigh 线宽 Γ 的关系式:

$$\beta_t = \frac{1}{2\xi^2} [\exp(-2\Gamma\Delta t) + 2\Gamma\Delta t - 1], \quad (13)$$

上式表明, β_t 是积分时间 Δt 和线宽 Γ 的函数, 由于 Γ 与运动颗粒粒径具有函数关系, 在积分时间确定的情况下, 就可以用相干度来求取颗粒的粒径。式(13)中的 $\exp(-2\xi)$ 可按 Taylor 级数展开, 由此得到线性近似式:

$$\beta_t \approx 1 - \frac{2}{3} \Gamma \Delta t, \quad (14)$$

式(14)即动态光散射信号时间相干度与信号 Rayleigh 线宽 Γ (即颗粒粒径)的关系式。

在实际测量中空间相干因子 β_s 不可能是 1, 因此首先测量空间相干因子, 再根据式(2)将式(14)修正为:

$$\beta_t = \frac{1}{\beta_s} \left(1 - \frac{2}{3} \Gamma \Delta t \right). \quad (15)$$

这样就得到了利用时间相干因子进行颗粒测量的方法, 即用不同采样时间 Δt 和 $K \Delta t$ (K 为任意整数)求得两个 β_t 值算出 $\Gamma(\xi = \Gamma \Delta t)$, 再根据 Stokes-Einstein 公式, 算出颗粒的粒径。

3 实验

3.1 实验装置

实验装置如图 2 所示, 可分为光学系统和信号采集处理系统两大部分^[16-17]。

光学系统由激光器 (MG 25LHP925-230, 17 mW 线偏振氦氖激光)、凸透镜、样品池 (四通光玻璃比色皿)、狭缝和小孔组成, 其中散射光路由狭

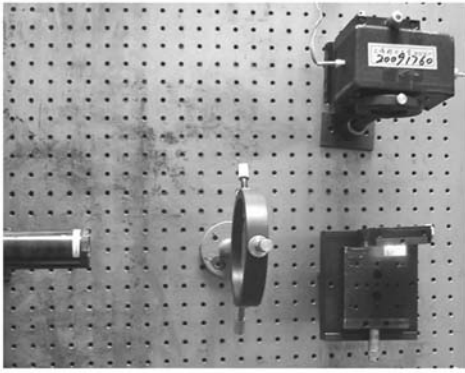


图 2 装置实物图

Fig. 2 Diagram of actual device

缝和小孔组成,它们的面积与距离满足^[5]:

$$A_1 \approx \frac{\lambda^2 z^2}{A_2}, \quad (16)$$

其中 A_1 为狭缝宽度的平方, A_2 为小孔面积, z 为狭缝和小孔间距。

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,该模块具有快响应、低噪声、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 ns,能够实现单光子脉冲的计数。

3.2 软件流程

系统采用 LabVIEW7.0 作为开发平台开发了信号采集和处理程序,程序流程如图 3 所示。

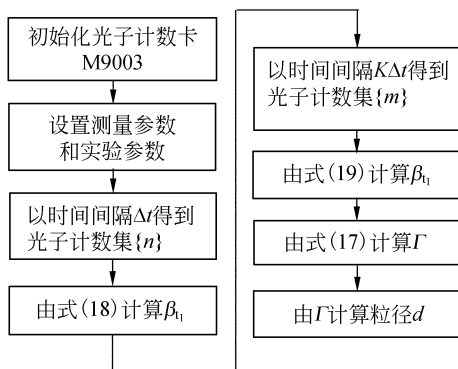


图 3 程序的流程图

Fig. 3 Flowchart of program

图中:

$$\Gamma = \frac{3\beta_s \beta_{t_1} - \beta_{t_2}}{2\Delta t K - 1}, \quad (17)$$

$$\beta_{t_1} = \frac{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2 - \langle n \rangle}{\langle n \rangle^2}, \quad (18)$$

$$\beta_{t_2} = \frac{\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2 - \langle m \rangle}{\langle m \rangle^2}, \quad (19)$$

式中, $\langle m \rangle = K\langle n \rangle$, $\langle n^2 \rangle$ 和 $\langle m^2 \rangle$ 分别是光子计数在时间间隔 Δt 和 $K\Delta t$ 中的均方值。

3.3 数据及分析

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%。根据国标要求^[18],通过 6 次测量计算均值误差(Error)和重复性误差(Repe)。实验结果与硬件相关法和软件相关法比较如表 1 所示。

其中软件相关法根据光子自相关函数定义计算动态光散射信号的自相关函数后反演出颗粒的粒径,硬件相关法采用数字相关器代替光子计数卡,并直接完成自相函数运算及粒径的反演(可分别参阅笔者之前文献^[19,16])。

表 1 测量结果

Tab. 1 Result of measurement

粒径	时间相干度法	软件相关法	硬件相关法	
30 nm	Error(%)	1.93	6.52	2.08
	Repe(%)	1.98	5.12	1.49
50 nm	Error(%)	1.82	6.09	1.87
	Repe(%)	1.53	5.48	1.21
100 nm	Error(%)	1.90	6.87	1.96
	Repe(%)	1.78	5.37	1.79
Ave	Error(%)	1.84	6.49	1.97
	Repe(%)	1.76	5.32	1.50

上述测量结果表明采用动态光散射信号时间相干度测量法的实验均值误差和重复性误差平均值分别为 1.84% 和 1.76%,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%。

4 结 论

本文利用动态光散射信号的统计特性,提出了一种颗粒粒径的动态光散射信号时间相干度测量法。首先简要介绍了光子相关光谱法原理和系

统的相干因子,然后从光电探测器的统计特性入手,推导了基于信号时间相干度的颗粒粒度计算方法,最后,进行了实验验证。动态光散射信号时间相干度测量法的实验均值误差和重复性误差平均值分别为 1.84%和 1.76%,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%。该方法相对于传统方法具有算法简单,成本低的特点,该算法的提出为动态光散射信号的分析提供了新的思路。

参考文献:

- [1] PECORA R. Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids[J]. *J. of Nanoparticle Research* 2000,2;123-131.
- [2] BORSALI R, PECORA R. *Soft Matter Characterization*[M]. Springer Netherlands, 2008.
- [3] 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.*, 2009, 25(5-6):406-413.
- [4] SHEN J, ZHENG G, SUN G Q, *et al.*. Fractal character of dynamic light scattering of particles[J]. *Part. Part. Syst. Charact.*, 2004, 21:411-414.
- [5] YANG H, ZHENG G, LI M C. The optimum detector aperture in photon correlation spectroscopy experiments[J]. *Lasers in Engineering*, 2007, 17(1-2):75-82.
- [6] PURCELL E M. The question of correlation between photons in coherent light rays[J]. *Nature*, 1956, 178(4548):1449-1450.
- [7] BROWN R H, TWISS R Q. Interferometry of the intensity fluctuations in light. I. basic theory; the correlation between photons in coherent beams of radiation[C]. *Proc. R. Soc. London A*, 1957, 242(1230):300-324.
- [8] PROC L M. Fluctuations of photon beams; the distribution of the photo-electrons[J]. *Proceedings of the Physical Society*, 1959, 74(1):233-243.
- [9] GLAUBER R J. Coherent and incoherent states of the radiation field[J]. *Phys. Rev.* 1963, 6(131): 2766-2788.
- [10] ARECCHI F T. Measurement of the statistical distribution of gaussian and laser sources [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1965, 24(15):912-916.
- [11] JOHNSON F A, JONES R, MCLEAN T P, *et al.*. Dead-time corrections to photon counting distributions[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1966, 13(16):589-592.
- [12] JAKEMAN E, PIKE E R. The intensity-fluctuation distribution of Gaussian light[J]. *J. Phys. A*. 1968(1):128-138.
- [13] PROVIDER T. Challenges in particle size distribution measurement past, present and for the 21st century [J]. *Progress Inorganic Coatings*, 1997, 32:143-153.
- [14] BERNE B J, PECORA R. *Dynamic Light Scattering-with Applications to Chemistry* [M]. New York: Biology & Physics. John Wiley & Sons, Inc., 1976.
- [15] GOODMAN J W. *Statistical Optics* [M]. New York: John Wiley and Sons, 1985.
- [16] 杨晖, 郑刚, 李孟超, 等. 高浓度超细颗粒的后向光子相关光谱测量技术研究[J]. *光子学报*, 2009, 38(1):179-183.
YANG H, ZHENG G, LI M CH, *et al.*. The study of back scattering PCS for particle sizing in high concentrated suspension[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, 38(1):179-183. (in Chinese)
- [17] 杨晖, 郑刚, 王雅静. 用动态光散射现代谱估计法测量纳米颗粒[J]. *光学精密工程*, 2010, 18(9): 1996-2001.
YANG H, ZHENG G, WANG Y J. Measurement of nano-particle by modern spectral estimation of dynamic light scattering [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010, 18(9):1996-2001. (in Chinese)
- [18] GB/T 19627-2005/ISO 13321:1996, Particle size analysis-photon correlation spectroscopy [S]. 2005-08-01.
- [19] 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



张仁杰(1956—),男,山东青岛人,硕士,教授,1982年、1989年于上海机械学院分别获得学士、硕士学位,主要从事测控技术与仪器、电子信息技术方面的研究。E-mail: zhangrj@usst.edu.cn

(本栏目编辑:严 寒)

●下期预告

离轴抛物镜检测中调整误差对波前畸变的影响

李俊峰,谢京江,宋淑梅

(中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所 光学系统先进制造技术重点实验室,吉林 长春 130033)

为了保证加工过程中离轴非球面的光学特性,需要对其主要的光学参数进行严格控制,主要包括离轴非球面的焦距、非球面系数、离轴量和离轴角等。因此,离轴非球面的面形检测及检测光路的调整对获得高精度的非球面至关重要。以加工口径为500 mm、离轴量为425 mm的离轴抛物面为例,建立个各调整参数对波前畸变影响的物理模型及数学模型,调整误差主要包括俯仰与高低、偏摆与离轴量及绕其子光轴旋转三组参数,并应用matlab软件对调整误差对波前畸变的影响进行了仿真分析。对于相应的仿真结果进行了实验验证,仿真与实验结果相一致,证明了理论模型的正确性,这些结论对离轴非球面镜的加工检测与装调具有一定的指导意义。