

多角度动态光散射角度误差对权重估计的影响

王雪敏, 申 晋, 徐 敏, 黄 钰, 高明亮, 刘 伟, 王雅静

(山东理工大学 电气与电子工程学院, 山东 淄博 255000)

摘 要: 角度权重估计是多角度动态光散射测量技术的重要环节, 其方法可依赖于光强均值或光强自相关函数基线。角度误差对颗粒粒度分布测量准确性的影响在很大程度上取决于角度权重系数的估计。通过对模拟和实测动态光散射数据的反演, 研究了角度误差对基线值法和光强均值法进行权重估计对粒度分布反演的影响。结果表明: 采用两种方法进行角度加权, 无角度误差时反演结果无显著差异。存在角度误差时, 误差对光强均值法反演结果的影响大于基线值法, 并且对大颗粒的影响显著大于对小颗粒的影响。导致这一结果的原因在于, 当散射角存在误差时, 基于 Mie 理论的光强均值法得到的权重系数为理论值, 与实测的光强自相关数据所对应的权重系数存在偏差。而且随着颗粒粒径的增大, Mie 散射光强随散射角变化呈现出更为剧烈的波动, 致使这种偏差加大。因此, 采用基于 Mie 散射理论的光强均值法进行角度加权, 对多角度光散射测量装置应提出较高的精度要求。

关键词: 散射; 散射角; 权重估计; 基线; 颗粒测量; 粒度分布; 反演

中图分类号: O436; O439 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201847.1017004

Effect of angular error on weighting coefficient in multiangle dynamic light scattering

Wang Xuemin, Shen Jin, Xu Min, Huang Yu, Gao Mingliang, Liu Wei, Wang Yajing

(School of Electrical and Electronic Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract: Angular weight estimation is an important part of multi-angle dynamic light scattering technique. Its methods include autocorrelation function baseline method and light intensity average method. The effect of angular error on the measurement accuracy of particle size distribution, in the multi-angle dynamic light scattering, largely depends on the estimation of the angular weight coefficient. Based on the inversion of simulated and measured dynamic light scattering data, the effect of angle error on the inversion of particle size distribution by the weight estimation of autocorrelation function baseline method and light intensity average method was studied. The results show that there is no significant difference between the two methods without angle error. However, when the angle error exists, the influence of error on the inversion result of light intensity average method is greater than that of autocorrelation function baseline method, and the influence on large particles is greater than that on small particles. The reason for this result is that the weight coefficient obtained by light intensity average method based on Mie theory is the theoretical value, and there is a deviation between the theoretical value and the weight coefficient corresponding to the measured light

收稿日期: 2018-05-05; 修订日期: 2018-06-03

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2018MF032, ZR2018PF014, ZR2017LF026, ZR2017MF009)

作者简介: 王雪敏(1990-), 女, 硕士生, 主要从事动态光散射技术方面的研究。Email: wangxuemin0910@126.com

导师简介: 申晋(1962-), 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事光电精密测试技术方面的研究。Email: shenjin@sdut.edu.cn

intensity autocorrelation data. Moreover, with the increase of particle size, Mie scattering intensity exhibits a more drastic fluctuation with the scattering angle change, which causes the deviation to increase. Therefore, the angle weighted method based on Mie scattering intensity value was applied, and the precision of the multi-angle light scattering measurement device should be higher.

Key words: scattering; scattering angle; weighting coefficient; baseline; particle size analysis; particle size distribution; inverse

0 引言

在动态光散射测量中, 增加测量角度可以提供更多的颗粒粒度信息, 进而提供更为准确的测量结果^[1-3]。但是, 随着散射角的增加, 引入的测量噪声和角度误差也随之增大, 导致测量准确性并非随着散射角的增加而提高^[4-6]。角度误差对颗粒粒度分布反演结果的影响, 是通过光强自相关函数基线计算和角度权重系数估计的双重作用途径产生的。其中, 权重因素对性能误差的影响明显大于基线因素^[7]。而作为多角度动态光散射测量中各个散射角对测量的粒度分布信息贡献的度量, 角度权重系数是动态光散射技术由单一散射角获取散射光动态信息扩展至多个散射角获取的关键环节^[2,8-9]。

计算权重的方法分两类: 一是通过理论计算, 即根据 Mie 散射理论计算相应散射角的光强, 得到对应的权重系数; 二是通过测量数据, 包括测量对应散射角的静态散射光强和利用各散射角的光强自相关函数(基线), 计算相应的权重系数。基于实用性考虑, 相关文献一般通过比较, 选用反演效果最好的权重计算方法进行多角度动态光散射的数据反演, 对于所用方法结果优劣的原因很少触及。文中从角度误差对权重估计的影响入手, 采用模拟与实测数据对两种权重系数计算方法进行分析和评估, 以期为多角度动态光散射测量时选择合适的角度权重估计方法提供依据。

1 角度权重估计理论

在多角度动态光散射测量中, 电场自相关函数为:

$$g_{\theta_r}^{(1)}(\tau) = \sum_{i=1}^N e^{-\Gamma(\theta_r, d_i) \cdot \tau} \cdot h_{\theta_r}(d_i) \quad (1)$$

式中: $\Gamma(\theta_r, d_i)$ 为粒度为 d_i 的颗粒在散射角 θ_r 处的衰减线宽。

$$\Gamma(\theta_r, d_i) = K^2(\theta_r) D(d_i) \quad (2)$$

式中: $K(\theta_r)$ 为散射角 θ_r 处的散射矢量的大小; $D(d_i)$ 为粒度为 d_i 的颗粒在介质中的平移扩散系数。其相应的表达式为:

$$K(\theta_r) = 4\pi n \sin(\theta_r/2) / \lambda_0$$

$$D(d_i) = k_B T / 3\pi \eta d_i \quad (3)$$

式中: n 为颗粒悬浮液的折射率; λ_0 为真空中激光的波长; θ_r 为散射角; k_B 为波耳兹曼常数; T 为热力学温度; η 为介质的粘度系数。

公式(1)中, $h_{\theta_r}(d_i)$ 是散射角 θ_r 处的 Mie 散射光强分布, 则

$$h_{\theta_r}(d_i) = k_{\theta_r} C_{I_{\theta_r}}(d_i) f(d_i) \quad (4)$$

且

$$\sum_{i=1}^N h_{\theta_r}(d_i) = 1 (i=1, 2, \dots, N) \quad (5)$$

每个散射角测量的动态光散射数据需要一个恰当的权重将其结合到一个数据分析中, 由公式(4)和(5)可得理论的权重系数值为:

$$k_{\theta_r} = 1 / \sum_{i=1}^N C_{I_{\theta_r}}(d_i) f(d_i) (i=1, 2, \dots, N) \quad (6)$$

在实际的测量中, 粒度分布 $f(d_i)$ 是未知的, 因此公式(6)不能用来估计权重系数。计算权重系数可采用两种基本方法: 一是由 Mie 散射光强的均值 $\langle I_{\theta_r} \rangle$ 计算; 二是通过光强自相关函数基线平方根值 $(B_{\theta_r})^{1/2}$ 求取。其计算公式为:

$$k_{\theta_r} = \langle I_{\theta_r} \rangle / \langle B_{\theta_r} \rangle = \sqrt{B_{\theta_r} / B_{\theta_r}} \quad (7)$$

对于多角度动态光散射颗粒粒度反演, 公式(1)可写成矩阵形式:

$$g = A_{\theta_r} f \quad (8)$$

式中: A_{θ_r} 为核矩阵, 其元素为 $A_{\theta_r}(i, j) = k_{\theta_r} \exp[-\Gamma_{\theta_r}(\theta_r) \tau / D_i] C_{I_{\theta_r}}(D_i)$; g 为多角度动态光散射测量数据; f 为待求的颗粒粒度分布。系数矩阵 A_{θ_r} 是一个典型的病态

矩阵,为得到稳定的近似解,通常需对公式(8)实施正则化,即求公式(9)的极小解:

$$f_{\alpha} = \operatorname{argmin} \left(\left\| \begin{pmatrix} A_{\theta} \\ \alpha L \end{pmatrix} f - \begin{pmatrix} g \\ L_0 \end{pmatrix} \right\| \right) \quad (9)$$

式中: α 为正则化参数;矩阵 L 取单位矩阵;向量 L_0 取零向量。

2 数值模拟及分析

颗粒粒度分布的模拟采用 Johnson's SB 函数:

$$f(D) = \frac{D}{\sqrt{2\pi} (D_{\max} - D_{\min}) t(1-t)} \times \exp \left(-0.5 \left(\mu + \sigma \ln \left(\frac{t}{1-t} \right) \right)^2 \right) \quad (10)$$

式中: D_{\max} 和 D_{\min} 分别为粒度分布中最大和最小的颗粒粒度; μ 和 σ 为粒度分布参数; $t = (D - D_{\min}) / (D_{\max} - D_{\min})$ 代表归一化粒度。分散介质折射率 $n = 1.33$, 入射光波长 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, 样品温度 $T = 298.15 \text{ K}$, 粘度系数 $\eta = 0.89 \times 10^{-9} \text{ g/nms}$ 。反演方法采用正则化算法,“True PSD”、“k1”和“k2”分别表示模拟的粒度分布、采用基线值法和采用光强均值法得到的粒度分布。用性能误差“V”和峰值误差“Error”对反演结果进行评估,其中:

$$V = \left\| \sum_{i=1}^N [f(D_i) - f_i(D_i)] \right\| \quad (11)$$

式中: $f(D_i)$ 、 $f_i(D_i)$ 分别为模拟和反演的粒度分布。

$$\text{Error} = |f - f_i| / f \quad (12)$$

式中: f 、 f_i 分别为模拟和反演的颗粒粒度分布的峰值。

采用的颗粒分别为 86 nm 和 649 nm 单峰分布以及 306/974 nm 双峰分布,散射角为“30°、50°、70°、90°、110°、130°”。单峰分布颗粒体系的反演结果如图 1、2 和表 1、2 所示。从图 1 和表 1 可以看出,对于峰值为 86 nm 的颗粒,无角度误差时,采用基线值法(方法一)与光强均值法(方法二)所得反演结果的峰值误差和性能误差相差较小,分别为 0.047、0.139、0.012、0.142。分别加入 0.1°、0.2°、0.5° 的角度误差后,采用两种方法的粒度分布结果受角度误差的影响无显著差别,表现为随着角度误差的增加,方法一和方法二得到的反演结果的性能误差均增加,且增加幅度相差较小,不同角度误差下的峰值误差相差不大。

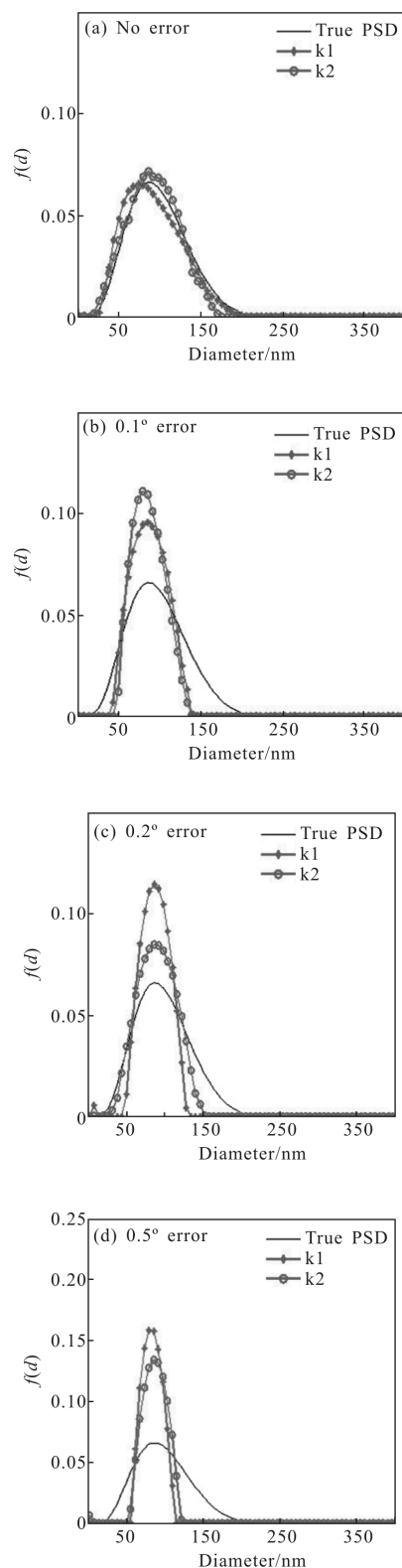


图 1 86 nm 模拟颗粒分布在不同角度误差下两种权重估计方法的反演结果

Fig.1 Inversion results of two weight coefficient methods for 86 nm simulated particle distribution under different angle errors

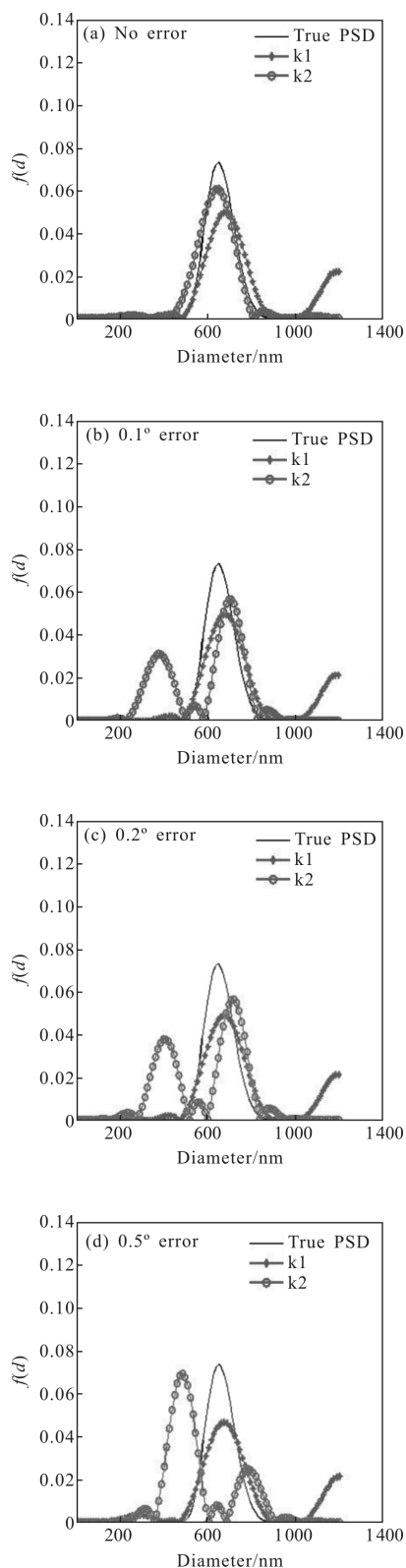


图 2 649 nm 模拟颗粒分布在不同角度误差下两种权重估计方法的反演结果

Fig.2 Inversion results of two weighted coefficient methods for 649 nm simulated particle distribution under different angle errors

表 1 86 nm 模拟颗粒分布的反演峰值、相对误差值和性能误差值

Tab.1 Inversion peak, relative errors and performance errors of the inversion for 86 nm particles

86 nm	k1			k2		
	Peak value/nm	Error	V	Peak value/nm	Error	V
No error	82	0.047	0.139	85	0.012	0.142
0.1° error	85	0.012	0.251	80	0.070	0.266
0.2° error	81	0.058	0.345	81	0.058	0.344
0.5° error	82	0.047	0.478	89	0.035	0.484

表 2 649 nm 模拟颗粒分布的反演峰值、相对误差值和性能误差值

Tab.2 Inversion peak, relative errors and performance errors of the inversion for 649 nm particles

649 nm	k1			k2		
	Peak value/nm	Error	V	Peak value/nm	Error	V
No error	685	0.084	0.153	637	0.018	0.089
0.1° error	685	0.089	0.233	373/709	-	0.558
0.2° error	673	0.088	0.245	409/721	-	0.692
0.5° error	673	0.092	0.278	481/780	-	0.741

对于 649 nm 颗粒(图 2 和表 2), 无角度误差时, 方法一和方法二所得粒度分布的峰值误差分别为 0.084 和 0.043, 性能误差分别为 0.153 和 0.089, 方法二所得反演结果的峰值误差和性能误差虽小于方法一, 但差别较小。加入 0.1°、0.2° 和 0.5° 的角度误差后, 方法一受角度误差的影响不大, 不同角度误差下, 峰值误差均小于 0.1, 且随着角度误差的增加, 性能误差变化较小。而采用方法二的反演结果则严重偏离真实分布, 性能误差由无角度误差时的 0.089 增加到 0.741, 且出现了虚假峰。

双峰分布颗粒体系反演结果如图 3 和表 3 所示。从图 3 和表 3 可以看出, 对于 306/974 nm 颗粒体

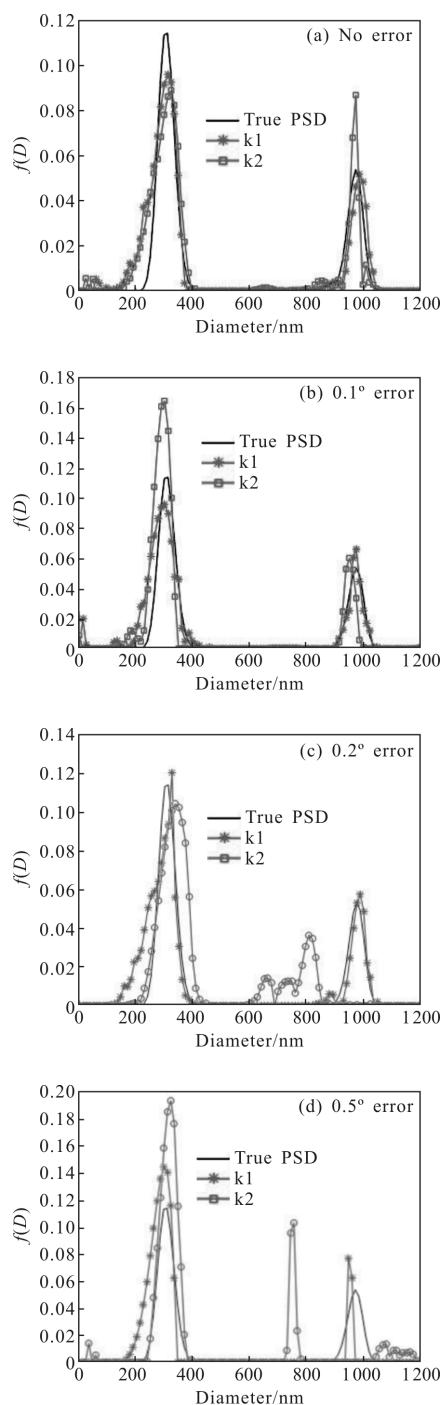


图 3 306/974 nm 模拟颗粒分布在不同角度误差下两种权重估计方法的反演结果

Fig.3 Inversion results of two weighted coefficient of methods for 306/974 nm simulated particle distribution under different angle errors

系,无角度误差时,采用方法一和方法二得到的粒度分布的峰值误差分为 0.023/0.010 和 0.062/0.002,性能误差分别为 0.085 8 和 0.100 1,无显著差别。加入

0.1°和 0.2°角度误差后,方法一可以反演出性能误差均小于 0.11 的双峰分布,但采用方法二反演所得分布的性能误差远大于 0.11,在 0.2°角度误差下的性能误差值为 0.194 9;在加入 0.5°角度误差后,方法一和方法二都得到了双峰分布,但方法二的性能误差和双峰峰值误差均大于方法一,其中,方法一和方法二的性能误差值分别为 0.184 0 和 0.263 6,双峰峰值误差值分别为 0.016/0.027 和 0.062/0.224。

表 3 306/974 nm 模拟颗粒分布的反演峰值、相对误差值和性能误差值

Tab.3 Inversion peak, relative errors and performance errors of the inversion for 306/974 nm particles

306/974 nm	k1			k2		
	Peak value/nm	Error	V	Peak value/nm	Error	V
No error	313/984	0.023/ 0.010	0.085 8	325/972	0.062/ 0.002	0.100 1
0.1° error	301/972	0.016/ 0.002	0.106 0	301/947	0.016/ 0.028	0.185 1
0.2° error	325/984	0.062/ 0.010	0.108 1	337/804	0.101/ 0.175	0.194 9
0.5° error	301/947	0.016/ 0.027	0.184 0	325/756	0.062/ 0.224	0.263 6

比较两组单峰和一组双峰颗粒体系的反演结果可以看出,对于小颗粒反演,两种方法受角度误差的影响没有显著差异。对于大颗粒分布体系,无角度误差时,采用两种方法得到的峰值误差和性能误差的差别仍然较小。但是引入角度误差后,不同加权方法的结果出现显著差别,角度误差对方法二的影响更为严重。

文中在 0~1 100 nm 范围内进行了三组单峰窄分布、三组单峰宽分布以及三组双峰分布颗粒体系模拟数据的反演,所得结果均表明:无角度误差时,采用两种方法加权反演得到的结果无显著差异;存在角度误差时,光强均值法对反演结果的影响大于基线值法,并且对大颗粒的影响明显大于小颗粒。

为分析产生上述现象的原因,文中给出不同粒径颗粒的 Mie 散射光强随散射角的变化曲线(图 4),可以看出,小于 300 nm 颗粒的 Mie 散射光强随角度变化相对平缓,角度误差(偏移)对 Mie 散射光强值

影响相对较小。对于大于 300 nm 的颗粒,其 Mie 散射光强则随着散射角增大波动明显, 角度误差会引起光强值的显著变化, 导致基于理论值得到的角权重系数与实测的带有角度误差的光强自相关数据“偏差”显著,且这种由于角度偏差引起的光强自相关数据“偏差”不仅随着角度误差的增大而增大,而且也随颗粒粒度增大趋于增大。而基线值法进行角度权重估计时,所用的自相关数据本身来自带有角度误差的信号,用有角度偏差的权重系数给带有同样偏差的角度加权,恰好能使权重与角度相吻合,这使得采用该方法得到的颗粒反演结果好于采用基于理论计算的结果。

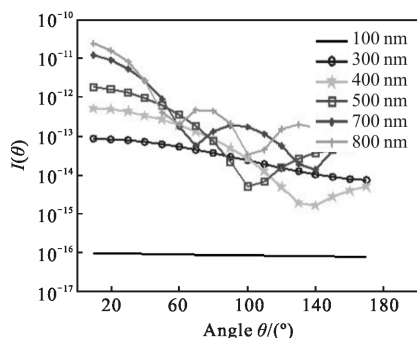


图 4 不同粒度的颗粒 Mie 散射光强随散射角变化曲线

Fig.4 Variation curve of scattering angles of Mie scattering light intensity with different particle sizes

3 实验分析

为验证模拟测量结果,文中对标准聚苯乙烯乳胶颗粒的实测数据进行了反演分析。测量采用通用激光光散射仪(Brookhaven Instruments, Inc.),见图5。



图 5 实验测量装置

Fig.5 Experimental device

配有 20 mW 垂直偏振氦氖激光器 (波长 632.8 nm)、光电倍增管作为探测器、步进电机控制的测角仪和

数字相关器(BI-2000 AT)。测量角度分别为 30°、50°、70°、90°、110°和 130°。介质折射率 $n=1.33$,测量温度 $T=298.15$ K,颗粒粒度 (306 ± 8) nm 和 (974 ± 10) nm,双峰数量比为 2:1。反演结果如图 6 和表 4 所示。图中“Nominal PSD”为真实的粒度分布。可以看出,采用基线值法对六个散射角的光强自相关数据进行加权反演时,反演结果的峰值误差和性能误差分别为 0.013/0.075 和 0.104,明显小于采用光强均值法加权得到的 0.127/0.211 和 0.473,表明基线值法加权在测量装置精度不高时更具优势。

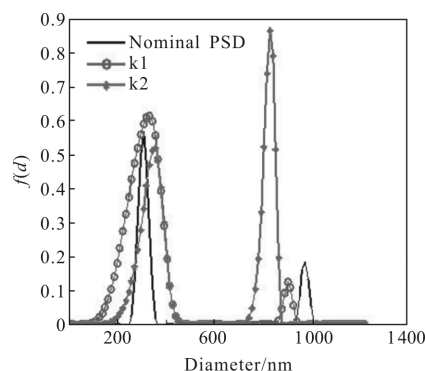


图 6 306/974 nm 双峰分布颗粒采用两种加权方法的反演结果

Fig.6 Inversion results of 306 nm and 974 nm bimodal experimental particle size distribution by using different weighted methods

表 4 实测粒度值、反演峰值、峰值误差和性能误差
Tab.4 "True" particle size, inversion peak, peak value errors and performance errors

	Nominal PSD	k1	k2
Peak value/nm	306/974	302/901	445/768
Error	0	0.013/0.075	0.127/0.211
V	0	0.104	0.473

4 结论

文中通过模拟和实测数据的反演,分析了角度误差通过角度权重估计对颗粒粒度分布测量的影响,并以此对两种角度加权方法进行评估。结果表明,无角度误差时,两种方法得到的结果无显著差异;存在角度误差时,光强均值法对反演结果的影响大于基线值法,并且对大颗粒的影响明显大于小颗粒。产生这一结果的原因在于,基于 Mie 理论的光强均值法得到的权重系数为理论值,当存在角度误差

时, 该值与实测的光强自相关数据所对应的权重系数存在偏差。随着颗粒粒度的增大, Mie 散射光强随散射角变化更为显著, 致使这种偏差加大, 从而导致光强均值法加权对粒度分布反演结果的影响变大。因此, 采用基于 Mie 散射理论的光强均值法进行角度加权, 对多角度光散射测量装置, 特别是测角仪应提出更高的精度要求。

致谢:

文中所用聚苯乙烯颗粒实测数据及实验装置照片由合作方阿根廷 Institute of Technological Development for the Chemical Industry 的 Jorge R. Vega 教授课题组提供, 感谢该课题组的 Vega 教授、Clementi 教授以及澳洲 Group Scientific Pty Ltd 的 Thomas 教授对文中工作给予的意见和建议。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Vega J R, Gugliotta L M, Gonnalez V D, et al. Latex particle size distribution by dynamic light scattering: novel data processing for multiangle measurements [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2003, 261(1): 74–81.
- [3] Xu Min, Shen Jin, Zhu Xinjun, et al. Recovery of bimodal particle size distributions with multiangle dynamic light scattering[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, 46(2): 0229001. (in Chinese)
- [4] Gao Shanshan, Shen Jin, Wang Yajin, et al. Baseline error compensation of multi-angle dynamic light scattering technique[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(S): S112002. (in Chinese)
- [5] Liu Xiaoyan, Shen Jin, Zhu Xinjun, et al. Angular dependence of dynamic light scattering[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(6): 0629002. (in Chinese)
- [6] Gao S, Shen J, Thoms 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.
- [7] Gao Mingliang, Wang Xuemin, Shen Jin, et al. Influence way of angular error on multiangle dynamic light scattering measurement [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 46(10): 1029002. (in Chinese)
- [8] Bryant G, Abeynayake C, Thomas J C. Improved particle size distribution measurements using multiangle dynamic light scattering[J]. *Langmuir*, 1996, 11(7): 6224–6228.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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(S): S112002.
- [12] 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.
- [13] 高明亮, 王雪敏, 申晋, 等. 多角度动态光散射角度误差影响测量的途径分析[J]. *光子学报*, 2017, 46(10): 1029002.