

非高斯项对超低浓度动态光散射测量的影响

付晓君 王雅静 申晋 刘伟 明虎

Effect of non-Gaussian term on dynamic light scattering measurement at ultra-low concentrations

FU Xiaojun, WANG Yajing, SHEN Jin, LIU Wei, MING Hu

引用本文:

付晓君, 王雅静, 申晋, 等. 非高斯项对超低浓度动态光散射测量的影响[J]. 应用光学, 2024, 45(6): 1261–1269. DOI: 10.5768/JAO202445.0603007

FU Xiaojun, WANG Yajing, SHEN Jin, et al. Effect of non-Gaussian term on dynamic light scattering measurement at ultra-low concentrations[J]. Journal of Applied Optics, 2024, 45(6): 1261–1269. DOI: 10.5768/JAO202445.0603007

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.5768/JAO202445.0603007>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于后向散射的高浓度纳米颗粒粒度分布测量方法研究

Research on measurement method of size distribution for high-concentration nano-particles based on back scattering

应用光学. 2021, 42(3): 516–521 <https://doi.org/10.5768/JAO202142.0303004>

折反式激光粒度测量方法

Refract-reflect laser particle size measurement method

应用光学. 2024, 45(1): 215–220 <https://doi.org/10.5768/JAO202445.0107003>

散斑自相关分辨率测量和修正

Speckle autocorrelation resolution measurement and correction

应用光学. 2023, 44(2): 398–405 <https://doi.org/10.5768/JAO202344.0203006>

超低亮度测量技术研究

Study on measurement technology of ultra-low brightness

应用光学. 2022, 43(4): 701–706 <https://doi.org/10.5768/JAO202243.0403002>

基于图像透光率的粉尘浓度测量算法研究

Dust concentration measurement algorithm based on image transmittance

应用光学. 2022, 43(3): 496–502 <https://doi.org/10.5768/JAO202243.0303005>

折射率湿项对靶场经纬仪测高精度的影响分析

Analysis of influence of refractivity wet term on height measurement accuracy of cinetheodolite

应用光学. 2024, 45(4): 790–795 <https://doi.org/10.5768/JAO202445.0403004>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

文章编号: 1002-2082 (2024) 06-1261-09

非高斯项对超低浓度动态光散射测量的影响

付晓君, 王雅静, 申 晋, 刘 伟, 明 虎

(山东理工大学 电气与工程学院, 山东 淄博 255049)

摘 要: 采用去除和保留非高斯项方法, 分别反演了不同分布宽度颗粒的模拟动态光散射数据, 并通过相应的光强自相关函数 (autocorrelation function, ACF) 与平均粒径对应的光强 ACF 间的差值, 计算出不同分布宽度颗粒的粒度信息在光强 ACF 中的分布。结果表明, 对于窄分布颗粒, 在较低噪声水平下, 去除与保留非高斯项对颗粒粒度分布反演无明显影响。随着噪声水平的增高, 去除非高斯项反演的性能指标优于保留非高斯项。对于宽分布颗粒 (变异系数一般大于 3%), 保留非高斯项则可得到更为准确的反演结果。产生上述结果的原因在于, 不同分布宽度颗粒对应的非高斯项中的粒度信息含量不同。与窄粒度分布相比, 宽分布颗粒对应的非高斯项包含更多的粒度信息, 去除非高斯项会导致粒度信息丢失, 从而降低反演结果的准确性。由于光强 ACF 的长延迟时段含有较多噪声, 窄分布颗粒的反演不仅不能通过保留非高斯项获益, 而且还会因噪声增加使反演结果的准确性降低。

关键词: 动态光散射; 超低颗粒浓度; 非高斯项; 颗粒粒度分布; 自相关函数

中图分类号: TN29

文献标志码: A

DOI: 10.5768/JAO202445.0603007

Effect of non-Gaussian term on dynamic light scattering measurement at ultra-low concentrations

FU Xiaojun, WANG Yajing, SHEN Jin, LIU Wei, MING Hu

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

Abstract: The simulated dynamic light scattering data of particles with different distribution widths were inverted using the methods of removing and retaining the non-Gaussian term. The distribution of the particle size information in the light intensity autocorrelation function (ACF) with different distribution widths was calculated by the differences between the light intensity ACF and the light intensity ACF corresponding to the average particle size. The results show that for narrow distribution particle systems, the removal and retention of non-Gaussian term have no obvious effect on the inverted particle size distribution at lower noise levels. As the noise level increases, the performance indices of inversion results by removing non-Gaussian term are better than that of by retaining non-Gaussian term. For wide distribution particle systems (coefficients of variation typically greater than 3%), retaining the non-Gaussian term can yield more accurate inversion results. The reason for the above results is that the content of particle size information in the non-Gaussian term corresponding to particles with different distribution widths is different. Compared with narrow distribution particle systems, the non-Gaussian term corresponding to wide distribution particle systems contains more particle size information. The removal of non-Gaussian term can lead to the loss of some particle size information, thereby reducing the accuracy of the inversion results. Since the long-delay period of the intensity

收稿日期: 2023-08-28; 修回日期: 2024-04-10

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2020MF124, ZR2021QD041)

作者简介: 付晓君 (1999—), 女, 硕士研究生, 主要从事动态光散射测量研究。E-mail: xiaojunfu199904@163.com

通信作者: 王雅静 (1971—), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事光电精密测试技术研究。E-mail: wangyajing@sdu.edu.cn

ACF contains more noise, the inversion of narrow distribution particles not only cannot benefit from retaining non-Gaussian term, but also reduces the accuracy of inversion results due to the increase of noise.

Key words: dynamic light scattering; ultra-low particle concentrations; non-Gaussian term; particle size distribution; autocorrelation function

引言

动态光散射 (dynamic light scattering, DLS) 技术是一种测量亚微米及纳米颗粒粒度分布的有效方法^[1-2], 已广泛应用于材料、化工、食品、生物、医药等领域^[3-7]。该技术通过测量布朗运动颗粒的散射光信号, 实时计算出散射光强自相关函数 (autocorrelation function, ACF), 再由 Siegert 关系得到电场 ACF, 通过反演电场 ACF 得到颗粒粒度分布 (particle size distribution, PSD)^[8]。然而, DLS 测量受限于样品浓度, 当颗粒浓度过低时, 所测的散射光强度波动不仅来自颗粒的布朗运动, 也来自散射体积中的颗粒数量波动, 这一数量波动会在光强 ACF 的长延迟时段产生一个非高斯项^[9]。非高斯项的存在使得光强 ACF 与电场 ACF 不再满足 Siegert 关系, 采用经典方法进行 DLS 反演时, 该非高斯项会被作为大颗粒布朗运动产生的高斯项处理, 从而在反演所得 PSD 的大粒径处出现虚假峰。

在超低颗粒浓度 DLS 测量中, 如何去除或减小光强 ACF 中非高斯项的影响, 一直是提高反演结果准确性的关键。上世纪 90 年代, WILLEMSE A W 等人^[10-12]根据颗粒布朗运动和颗粒数量波动引起的散射光强信号的频率不同, 在探测器和相关器之间增加一个低通滤波器, 对信号进行高低频分离。虽然该方法在理论上可行, 但会引入额外的噪声, 且改变 DLS 实时自相关运算的工作模式。2021 年, WANG Q 等人^[13]提出通过对光强 ACF 进行微分来识别和分离 ACF 中的数量波动项, 并且在分离过程中对含噪 ACF 通过拟合进行平滑处理, 从而改善了 PSD 的反演效果。同年, WANG M J 等人^[14]通过核函数重构直接建立了包含非高斯项的 ACF 与 PSD 之间的关系式, 利用该关系式得到了理想的模拟数据反演结果。然而, 实测数据反演结果与真实值相去甚远。产生这一现象的原因在于, 实测 (采样) 时间远未达到计算位于 ACF 长延迟段的非高斯模型所需的信号采样时间, 这一时间约为 10^5 s^[15]。不足的采样时间会导致光强 ACF 畸变, 使得重构模型不能正确地反演出 PSD。为有效地减少相关函数畸变的影响, WANG Q 等人^[16]在后续的研究中发现, 调整聚焦激光束束腰半径这一参数可以改善拟合效果。据此提出, 依

据最优拟合效果确定的最佳束腰半径这一参数来修正实测数据的非高斯模型, 即由采样时间不足导致的相关函数畸变可通过调整非高斯项中的参数来修正, 再将修正的非高斯相关模型与核函数重构方法相结合得到与实测数据相匹配的核矩阵, 从而得到了更为准确的 PSD 反演结果。

无论是去除光强 ACF 中的非高斯项还是进行核函数重构, 均能解决光强 ACF 与电场 ACF 间不满足 Siegert 关系的问题。但在对两种方式的反演结果对比中发现, 仅仅对非高斯项做简单的去除, 常常不能得到最佳的粒度分布反演结果, 光强 ACF 中的非高斯项在 DLS 反演中的作用有待做进一步的分析与研究。本文分别采用去除和保留非高斯项两种方法进行了不同超低颗粒浓度的 DLS 反演, 计算了对应 3 种粒度分布宽度的非高斯项中粒度信息的含量。在此基础上, 给出了去除和保留非高斯项两种方法反演不同分布宽度颗粒出现结果差异的原因。

1 理论与方法

1.1 DLS 基本原理与散射体积中的数量波动

常规浓度下, 散射光强的波动主要来自于颗粒的布朗运动。当散射光强满足高斯分布时, 散射光强 ACF 与电场 ACF 满足 Siegert 关系^[8]:

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta |g^{(1)}(\tau)|^2 \quad (1)$$

式中: τ 为延迟时间; $g^{(2)}(\tau)$ 为光强 ACF; $g^{(1)}(\tau)$ 为归一化电场 ACF; β 为相干因子。对于多分散颗粒:

$$g^{(1)}(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma \quad (2)$$

其中有:

$$\Gamma = Dq^2, D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d}, q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3)$$

式中: Γ 为衰减线宽 (s^{-1}); $G(\Gamma)$ 为其归一化分布函数, 且满足 $\int_0^\infty G(\Gamma) d\Gamma = 1$; D 为平移扩散系数, 单位 m^2/s ; q 为散射波矢量的幅值, 单位 nm^{-1} ; k_B 为 Boltzmann 常数, 单位 J/K ; T 为绝对温度, 单位 K ; η 为分散介质的黏度系数, 单位 cP ; d 为颗粒直径, 单位 nm ; n_0 为悬浮介质的折射率; λ_0 为入射光束在真空中的波长, 单位 nm ; θ 为散射角, 单位 $(^\circ)^{-1}$ 。

将式(3)代入式(2), 并写成离散化形式:

$$g^{(1)}(\tau_j) = \sum_{i=1}^M \exp \left[-\frac{16\pi n_0^2 k_B T \tau_j}{3\eta \lambda_0^2 d_i} \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right] f(d_i) \quad (4)$$

式中: τ_j 为第 j 相关通道对应的延迟时间, 其中 $1 \leq j \leq N$, N 为相关器的通道数; $d_i (i=1, 2, \dots, M)$ 为颗粒直径; $f(d_i)$ 为离散的 PSD, 且满足 $\sum_{i=1}^M f(d_i) = 1$ 。式(4)可简化为

$$\mathbf{g}^{(1)} = \mathbf{A} \mathbf{f} \quad (5)$$

式中: $\mathbf{g}^{(1)}$ 是由 $g^{(1)}(\tau_j)$ 构成的 $N \times 1$ 维的矢量; $\mathbf{f}$ 是由离散 PSD 组成的向量, 其元素是 $f(d_i)$, 维数为 $M \times 1$; $\mathbf{A}$ 是对应于电场 ACF 数据的核矩阵, 其元素是 $A(j, i) = \exp \left[-\frac{16\pi n_0^2 k_B T \tau_j}{3\eta \lambda_0^2 d_i} \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right]$, 维数为 $N \times M$ 。式(5)是一个属于第一类 Fredholm 积分方程的病态方程, 采用约束 Tikhonov 正则化方法将式(5)的解转化为约束优化问题:

$$M^\alpha(\mathbf{f}, \mathbf{g}^{(1)}) = \|\mathbf{A} \mathbf{f} - \mathbf{g}^{(1)}\|^2 + \alpha \|\mathbf{L} \mathbf{f}\|^2 \text{ s.t. } \mathbf{f} \geq \mathbf{0} \quad (6)$$

式中: M , α , $\mathbf{L}$, $\|\cdot\|$ 和 $\|\mathbf{L} \mathbf{f}\|^2$ 分别是稳定泛函、正则化参数、正则化矩阵、欧式范数和惩罚因子。正则化参数 α 控制着解的精度和稳定性, 通过 L -曲线准则确定, 正则化矩阵选择二阶差分矩阵, 求解式(6)即可得到 PSD。

超低颗粒浓度条件下, 光强 ACF 与电场 ACF 间的关系为^[17]

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \beta \exp(-2Dq^2\tau) + \frac{\gamma}{\langle N \rangle} \left(1 + \frac{4D\tau}{\omega_0^2} \right)^{-1} \left(1 + \frac{4D\tau}{a^2} \right)^{-1/2} \quad (7)$$

式中: $\gamma = 2^{-3/2}$ 可以用来表征高斯函数平方运算导致的有效散射体积的衰减程度^[18]; $\langle N \rangle$ 为表征颗粒数量浓度的散射体积内的平均颗粒数; ω_0 是聚焦光束的束腰半径; a 为探测器接收孔半径。式(7)中右侧第 2 项反映了由布朗运动引起的散射场相位差的变化, 称为高斯项。第 3 项则反映了颗粒进出散射体积引起的数量波动对光强 ACF 的影响, 称为非高斯项。当散射体积中的平均颗粒数 $\langle N \rangle < 100$ 时, 该非高斯项不可忽略^[18]。非高斯项的存在, 导致电场 ACF 无法通过光强 ACF 直接求取, 因而成为超低颗粒浓度 DLS 测量中 PSD 准确反演的制约因素。

1.2 超低浓度 DLS 反演方法

在超低浓度条件下, 光强 ACF 由高斯项和非高斯项两部分组成, 消除非高斯项对反演结果的影响, 可以通过去除或保留非高斯项两种方式实现。去除非高斯项方法, 需通过对光强 ACF 微分得到衰减特性曲线来确定高斯项与非高斯项的分界

点, 进而去除光强 ACF 中的非高斯项^[13]。以 600 nm 单峰颗粒为例给出的光强 ACF 中, 非高斯项的去除过程如图 1 所示。图 1(b)为光强 ACF 的衰减特性曲线, 是通过图 1(a)中 ACF 曲线的微分得到的, 在衰减特性曲线最小值处截断即可去除非高斯项, 使光强 ACF 与电场 ACF 满足 Siegert 关系式, 从而可通过式(6)得到 PSD。

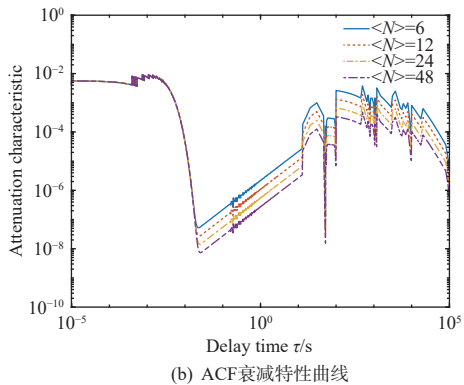
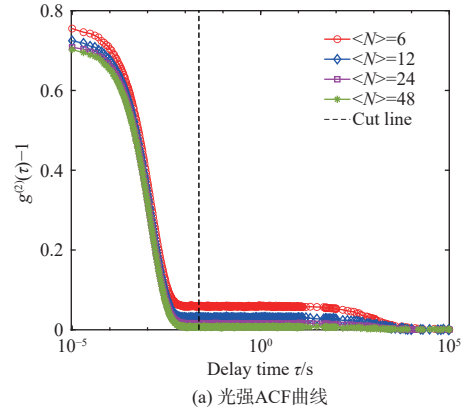


图 1 600 nm 单峰颗粒在不同浓度下的光强 ACF 曲线和 ACF 衰减特性曲线

Fig. 1 Light intensity ACF and ACF attenuation characteristic curves of 600 nm unimodal particles at different concentrations

保留非高斯项法则是通过构造包含高斯项与非高斯项的电场 ACF 重构核矩阵, 再采用 Levenberg-Marquardt 算法对实测 ACF 数据进行非线性最小二乘曲线拟合, 用得到的最佳束腰半径 ω_0 修正重构的核矩阵^[16]。

通过类比 Siegert 方程, 将式(7)的离散形式定义为等效电场 ACF:

$$g_1(\tau_j) = \sum_{i=1}^M \sqrt{A_1(\tau_j, d_i) + A_2(\tau_j, d_i)} f(d_i) \quad (8)$$

其中有:

$$A_1(\tau_j, d_i) = \exp \left(-\frac{32\pi n_0^2 k_B T \tau_j}{3\eta \lambda_0^2 d_i} \sin^2 \left(\frac{\theta}{2} \right) \right) \quad (9)$$

$$A_2(\tau_j, d_i) = \frac{\gamma}{\beta \langle N \rangle} \left(1 + \frac{4k_B T \tau_j}{3\pi \eta d_i \omega_0^2} \right)^{-1} \left(1 + \frac{4k_B T \tau_j}{3\pi \eta d_i a^2} \right)^{-1/2} \quad (10)$$

对重构的核矩阵则有:

$$\mathbf{A}_r = \sqrt{\mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2} \quad (11)$$

修正后代入式(6),即可求得 PSD。

2 模拟数据反演

2.1 模拟实验参数及条件

为了分析超低颗粒浓度 DLS 反演中非高斯项的作用,分别采用去除非高斯项(non-Gaussian term separation, NGS)方法和保留非高斯项的核函数重构(kernel function reconstruction, KFR)方法对不同分布宽度的单峰颗粒的光强 ACF 数据进行反演。模拟的 PSD 采用 Johnson's S_B 函数^[19]:

$$f(d) = \frac{\sigma}{(d_{\max} - d_{\min}) \sqrt{2\pi}} [t(1-t)]^{-1} \times \exp \left\{ -0.5 \left[\mu + \sigma \ln \left(\frac{t}{1-t} \right) \right]^2 \right\} \quad (12)$$

式中: $d_{\max}$ 、 $d_{\min}$ 分别表示最大、最小颗粒粒径; $t = \frac{d - d_{\min}}{d_{\max} - d_{\min}}$ 是归一化颗粒粒径; μ 和 σ 是分布参数,通过调整各个参数,能够模拟各种粒径分布。所有模拟实验对应的实验参数为: $\lambda_0 = 532$ nm, $\omega_0 = 54$ μ m, $a = 200$ μ m, $T = 298.15$ K, $n_0 = 1.3316$, $\theta = 90^\circ$, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23}$ J/K, $\eta = 0.89 \times 10^{-3}$ cP, $\beta = 0.7$, 选取 PSD 的离散点数为 $M = 300$, 散射体积中平均颗粒数 $\langle N \rangle = 12$ 、24 和 48。为与实际测量情况相符合,在模拟光强 ACF 数据 $g^{(2)}(\tau)$ 中加入随机噪声:

$$g_{\text{noise}}^{(2)}(\tau) = g^{(2)}(\tau) + \delta n(\tau) \quad (13)$$

式中: $n(\tau)$ 为高斯随机噪声; δ 为噪声水平。

为评估反演效果,引入性能指标——峰值位置相对误差(E_p)和分布误差(V):

$$E_p = \frac{|P_{\text{meas}} - P_{\text{true}}|}{P_{\text{true}}} \quad (14)$$

$$V = \left\{ \left(\sum_{i=1}^M [f_{\text{true}}(d_i) - f_{\text{meas}}(d_i)]^2 \right) / M \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

式中: P_{meas} 表示反演得到的峰值粒径; P_{true} 表示真实峰值粒径; $f_{\text{true}}(d_i)$ 表示真实的 PSD; $f_{\text{meas}}(d_i)$ 表示反演的 PSD。

2.2 模拟数据反演

2.2.1 不同分布宽度的颗粒粒度模拟反演与结果分析

在模拟实验中,选取了 3 组不同分布宽度的单峰颗粒,表 1 为模拟 PSD 的分布参数和特性。

表 1 模拟 PSD 的参数和特性

Table 1 Parameters and properties of simulated PSDs

$P_{\text{true}}/\text{nm}$	PSD width type	μ	σ	$(d_{\min}, d_{\max})/\text{nm}$	Coefficient of variation/%
564	Narrow	3.5	9.8	(400, 800)	1.76
592	Medium	0.5	6.2	(400, 800)	2.70
517	Wide	0.5	2.8	(200, 900)	11.62

在 $\langle N \rangle = 12$ 、24、48 条件下,图 2~图 4 以及表 2 为 564 nm、592 nm 和 517 nm 这 3 组颗粒采用两种方法的反演结果及相应的性能指标,图中 $f(d)$ 为颗粒粒度分布占比,“True PSD”表示真实的粒度分布,模拟实验的噪声水平设定为 5×10^{-3} 。

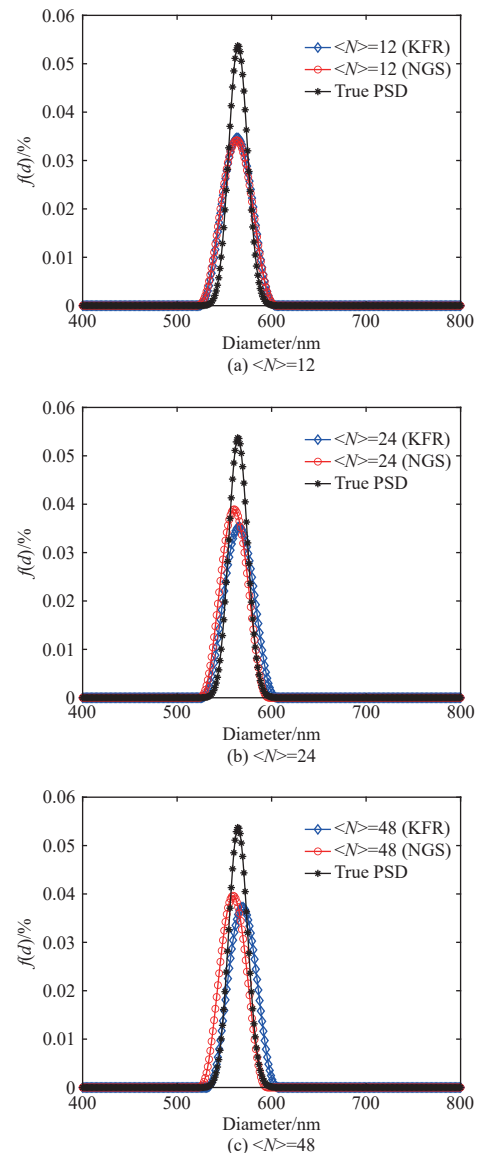


图 2 采用 NGS 方法和 KFR 方法在不同浓度下反演 564 nm 单峰窄分布颗粒所得的 PSD

Fig. 2 Recovered PSD of inverting 564 nm unimodal narrow distribution particles by using NGS and KFR methods at different concentrations

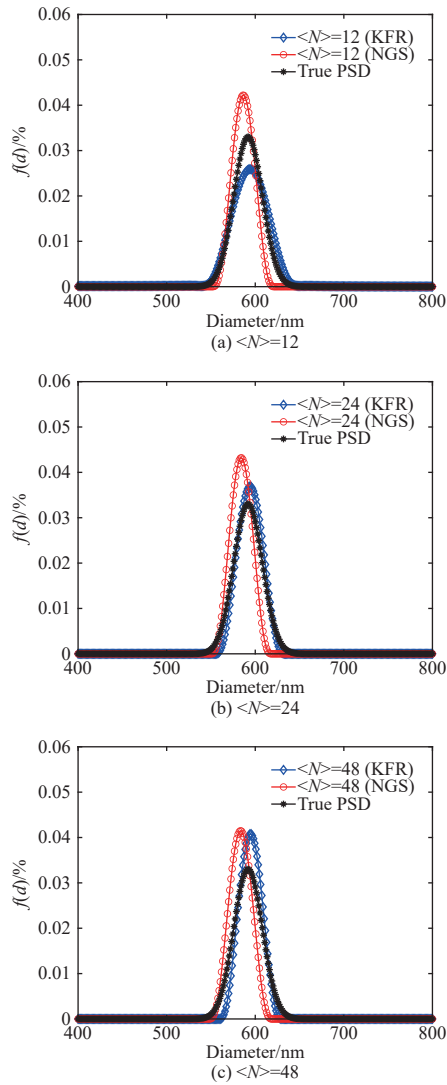


图3 采用NGS方法和KFR方法在不同浓度下反演592 nm单峰中等分布颗粒所得的PSD

Fig. 3 Recovered PSD of inverting 592 nm unimodal medium distribution particles by using NGS and KFR methods at different concentrations

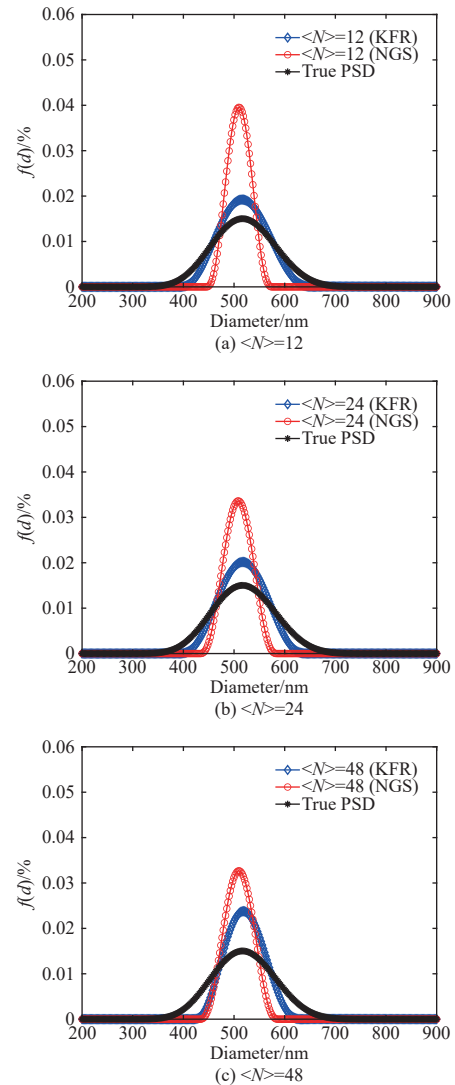


图4 采用NGS方法和KFR方法在不同浓度下反演517 nm单峰宽分布颗粒所得的PSD

Fig. 4 Recovered PSD of inverting 517 nm unimodal wide distribution particles by using NGS and KFR methods at different concentrations

表2 采用NGS方法和KFR方法反演564 nm、592 nm和517 nm颗粒所得PSD的性能指标

Table 2 Performance indices for PSD of inverting 564 nm, 592 nm and 517 nm particles by using NGS and KFR methods

PSD width type	$P_{\text{true}}/\text{nm}$	$\langle N \rangle$	NGS			KFR		
			$P_{\text{meas}}/\text{nm}$	$E_p/\%$	$V/\%$	$P_{\text{meas}}/\text{nm}$	$E_p/\%$	$V/\%$
Narrow	564	12	563	0.18	0.41	563	0.18	0.39
		24	559	0.89	0.48	566	0.35	0.36
		48	559	0.89	0.45	569	0.87	0.39
Medium	592	12	586	1.01	0.36	594	0.34	0.17
		24	585	1.18	0.46	594	0.34	0.14
		48	583	1.52	0.46	595	0.51	0.22
Wide	517	12	509	1.55	0.64	516	0.19	0.16
		24	509	1.55	0.53	518	0.19	0.18
		48	509	1.55	0.50	518	0.19	0.29

从图2~图4以及表2可以看出,除了 $\langle N \rangle=12$ 时,KFR方法对564 nm颗粒的峰值位置误差反演

结果与NGS方法相同之外,在设定的3种颗粒浓度下,KFR方法对3种不同分布宽度的颗粒反演

的峰值位置误差和分布误差均低于 NGS 方法。在相同颗粒浓度条件下,两种方法对窄分布颗粒的反演结果没有明显差别。但随着粒径分布宽度的增大,NGS 方法反演结果的峰值位置误差明显相应增大,而 KFR 方法的峰值位置误差则无明显变化。

2.2.2 不同噪声水平的颗粒粒度模拟反演与结果分析

选取 $\langle N \rangle = 12$ 的 564 nm 单峰窄分布和 517 nm 单峰宽分布颗粒,噪声水平分别设定为 5×10^{-4} 、 5×10^{-3} 和 1×10^{-2} ,反演的 PSD 如图 5 和图 6 所示,表 3 为相应的性能指标。

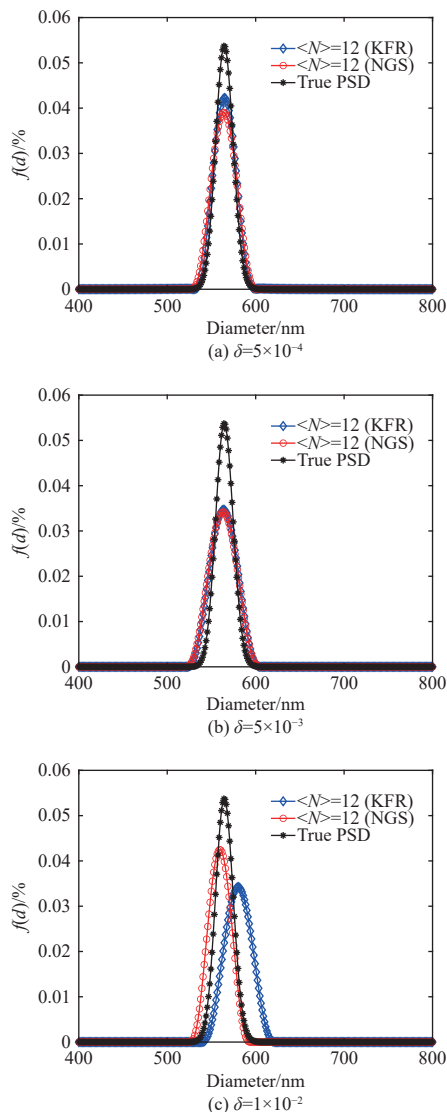


图 5 采用 NGS 方法和 KFR 方法在不同噪声水平下反演 564 nm 单峰窄分布颗粒所得的 PSD

Fig. 5 Recovered PSD of inverting 564 nm unimodal narrow distribution particles by using NGS and KFR methods at different noise levels

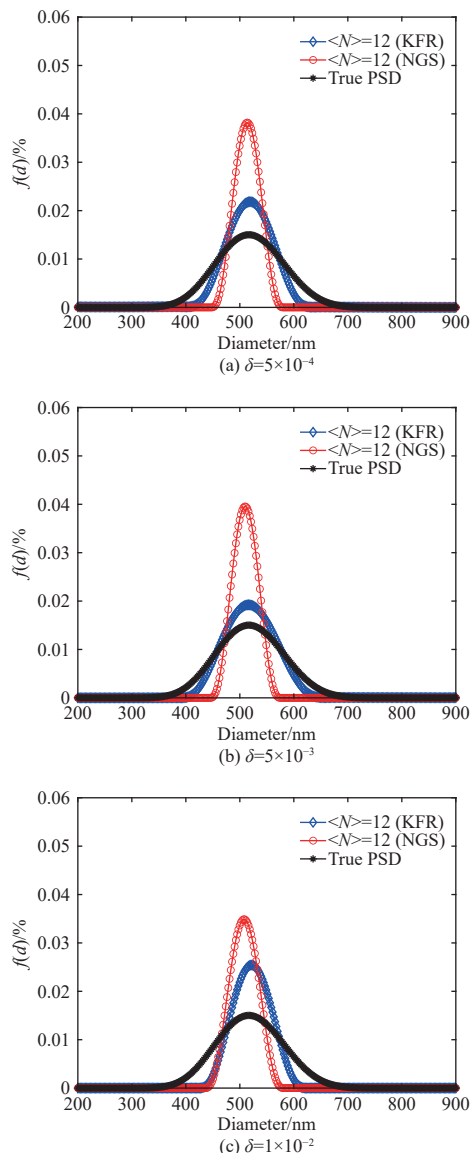


图 6 采用 NGS 方法和 KFR 方法在不同噪声水平下反演 517 nm 单峰宽分布颗粒所得的 PSD

Fig. 6 Recovered PSD of inverting 517 nm unimodal wide distribution particles by using NGS and KFR methods at different noise levels

从图 5~图 6 以及表 3 可以看出,在较低噪声水平 (5×10^{-4} 和 5×10^{-3}) 下,NGS 和 KFR 两种方法对窄分布颗粒反演结果的峰值位置误差和分布误差无明显差别。当噪声水平增加到 1×10^{-2} 时,NGS 方法反演结果的峰值位置误差和分布误差明显低于 KFR 方法。对于低浓度的宽分布颗粒,在所有噪声水平下,KFR 方法反演结果的峰值位置误差和分布误差均低于 NGS 方法。

从模拟数据的反演结果可以看出,对于窄分布颗粒,在高噪声条件下,NGS 方法能够给出优于 KFR 方法的 PSD 反演结果;而在较低噪声条件下,

表 3 采用 NGS 方法和 KFR 方法反演 564 nm 和 517 nm 颗粒在不同噪声水平下所得的 PSD 的性能指标

Table 3 Performance indices for recovered PSD of inverting 564 nm and 517 nm particles by using NGS and KFR methods at different noise levels

PSD width type	$P_{\text{true}}/\text{nm}$	δ	NGS			KFR		
			$P_{\text{meas}}/\text{nm}$	$E_p/\%$	$V/\%$	$P_{\text{meas}}/\text{nm}$	$E_p/\%$	$V/\%$
Narrow	564	5×10^{-4}	565	0.18	0.29	565	0.18	0.22
		5×10^{-3}	563	0.18	0.41	563	0.18	0.39
		1×10^{-2}	559	0.89	0.43	581	3.01	0.83
Wide	517	5×10^{-4}	514	0.58	0.61	518	0.19	0.23
		5×10^{-3}	509	1.55	0.64	516	0.19	0.16
		1×10^{-2}	509	1.55	0.55	521	0.77	0.33

两种方法反演结果的性能指标并无明显差别。对于宽分布颗粒, KFR 方法在各种噪声条件下所得反演结果的性能指标均优于 NGS 方法。为分析超低颗粒浓度 DLS 反演中非高斯项的作用, 采用模拟的光强 ACF 和与之对应颗粒的平均粒径重构的光强 ACF 作差值的方法^[20], 计算了 564 nm 单峰颗粒体系在 3 种不同分布宽度下的颗粒粒度信息 (particle size information, PSI) 在光强 ACF 中的分布, 如图 7 所示。

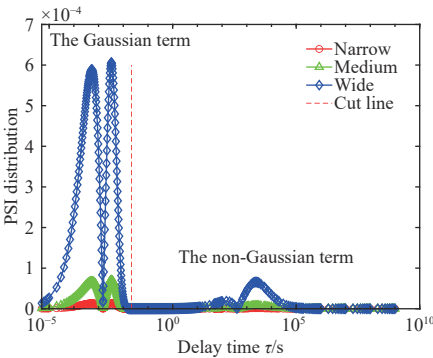


图 7 不同分布宽度下的 564nm 单峰颗粒体系在对应的 ACF 中的 PSI 分布

Fig. 7 PSI distribution of 564 nm unimodal particle systems in corresponding ACF with different distribution widths

图 7 中, “Cut line” 为高斯项与非高斯项的分界线, “Narrow” 表示窄分布颗粒, “Wide” 表示宽分布颗粒, “Medium” 表示中等分布宽度的颗粒。可以看出, 随着粒度分布的增宽, 非高斯项中所含的 PSI 显著增加, 可见宽分布颗粒光强 ACF 的非高斯项中包含更多的 PSI。这也解释了非高斯项对宽分布颗粒反演的意义, 即保留非高斯项的 ACF 可以提供更多的 PSI, 从而可以给出更为准确的 PSD 反演结果。由于窄分布颗粒对应非高斯项中包含

的 PSI 少, 在噪声影响较小的情况下, 保留或去除非高斯项对粒度反演没有明显影响; 但在信号噪声较大时, 保留非高斯项则会因增加数据中的噪声而导致反演结果变差。

3 实测数据反演

实测数据取自作者所在实验室的 DLS 测量实验平台, 实验装置的主要部分包括一个波长 532 nm 的固体激光器 (MGL-III-532 nm-15 mW)、一个光子计数器 (CH326, Hamamatsu Photonics) 和一个自行研制的 512 通道的数字相关器。被测样品采用平均粒径分别为 (203±5) nm (Duke Scientific, 3200A) 和 (693±10) nm (GBW(E)120087) 的标准聚苯乙烯乳胶球颗粒, 相应的变异系数分别为 2.3% 和 2.9%, 体积分数分别为 1.05% 和 0.315%, 通过蒸馏水稀释后得到表 4 所示的颗粒数量浓度。此外测量角度为 90°, 测量时间为 120 s, 样品温度为 298.15 K, 入射透镜焦距为 175 mm, 探测器接收孔径为 400 μm。

表 4 样品的体积分数及相应的颗粒数

Table 4 Volume fraction and corresponding particle number of two series samples

Diameter/nm	Coefficient of variation/%	Volume fraction	$\langle N \rangle$
203	2.3	3.2×10^{-8}	9
		6.3×10^{-8}	17
		1.3×10^{-7}	35
693	2.9	1.7×10^{-6}	12
		3.6×10^{-6}	24
		7.3×10^{-6}	48

NGS 和 KFR 两种方法的反演结果如图 8 和图 9 所示, 图中 “True peak” 表示真实 PSD 的峰值

位置,表 5 为相应的性能指标。可以看出,对于 203 nm 样品颗粒,两种方法的反演结果没有明显差别。对于 693 nm 样品颗粒, KFR 方法反演结果的峰值位置误差明显低于 NGS 方法。对照模拟数据的反演结果可以发现,尽管实测样品均采用了标准颗粒,但二者的变异系数并不一样, 203 nm 样品颗粒的变异系数为 2.3%,位于模拟数据的窄分布范围,和窄分布反演结果的结论一致。693 nm 样品颗粒的变异系数为 2.9%,在模拟数据的中等分布宽度范围,和中等分布反演结果的结论一致。

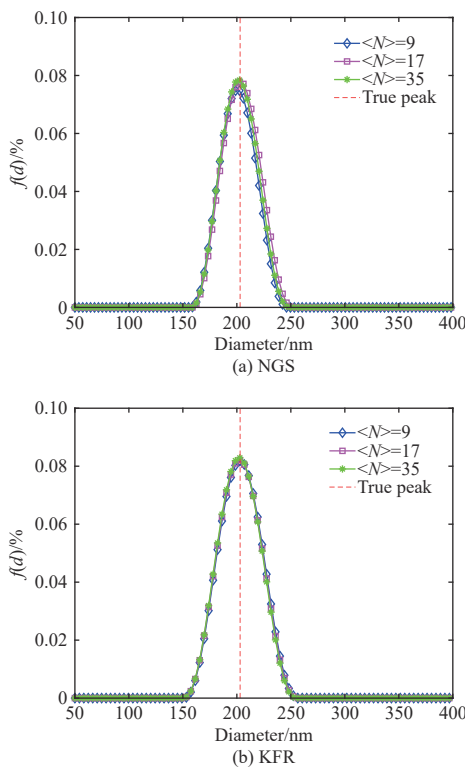


图 8 采用 NGS 和 KFR 两种方法反演 203 nm 颗粒所得的 PSD

Fig. 8 Recovered PSD of inverting 203 nm particles by using NGS and KFR methods

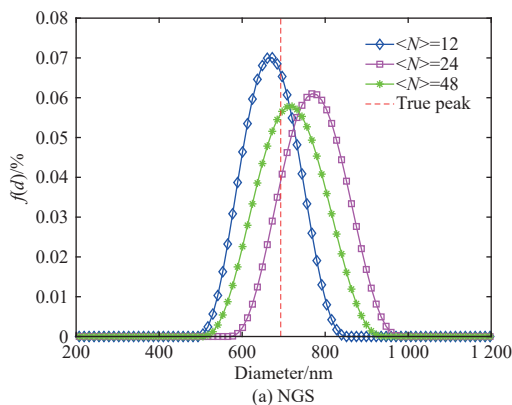


图 9 采用 NGS 和 KFR 两种方法反演 693 nm 颗粒所得的 PSD

Fig. 9 Recovered PSD of inverting 693 nm particles by using NGS and KFR methods

表 5 采用 NGS 方法和 KFR 方法反演 203 nm 和 693 nm 颗粒所得 PSD 的性能指标

Table 5 Performance indices for recovered PSD of inverting 203 nm and 693 nm particles by using NGS and KFR methods

$P_{\text{true}}/\text{nm}$	$\langle N \rangle$	NGS		KFR	
		$P_{\text{meas}}/\text{nm}$	$E_p/\%$	$P_{\text{meas}}/\text{nm}$	$E_p/\%$
203	9	202	0.49	203	0
	17	202	0.49	203	0
	35	202	0.49	203	0
693	12	672	3.03	696	0.43
	24	768	10.82	696	0.43
	48	720	3.90	696	0.43

4 结论

在超低浓度 DLS 测量中,对光强 ACF 中非高斯项的不同处理方式会影响反演结果的准确性,这种影响与被测颗粒 PSD 的宽度有关。对于窄分布颗粒体系,在较低噪声水平下,去除与保留非高斯项对粒度反演无明显影响。随着噪声水平的增高,去除非高斯项方法反演结果的性能指标优于保留非高斯项方法。但对于宽分布颗粒体系,保留非高斯项则可以得到更为准确的反演结果。产生这一结果的原因在于,不同宽度 PSD 对应的光强 ACF 中非高斯项的粒度信息含量不同。与窄分布颗粒体系相比,宽分布颗粒对应的光强 ACF 中的非高斯项含有更多的粒度信息,去除非高斯项会导致粒度信息的丢失,从而降低反演结果的准确性。因此,对于超低浓度的宽分布颗粒体系,为

保证 DLS 测量结果的准确性, 进行 PSD 反演时应保留非高斯项。由于光强 ACF 的长延迟时段含有较多噪声, 对于窄分布颗粒体系, 保留非高斯项不会使反演受益, 反而在信号噪声水平较高时, 还会降低反演结果的准确性。

参考文献:

- [1] PECORA R. Dynamic light scattering measurement of nanometer particles in liquids[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2000, 2(2): 123-131.
- [2] The International Organization for Standardization Technical Committees. Particle size analysis-dynamic light scattering (DLS): ISO 22412-2017[S]. Geneva: International Organization for Standardization, 2017.
- [3] HOU J, CHEN H L, WANG P F, et al. Nanoparticle tracking analysis versus dynamic light scattering: case study on the effect of Ca^{2+} and alginate on the aggregation of cerium oxide nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 360: 319-328.
- [4] ZHAN S N, HU J Q, LI Y, et al. Direct competitive ELISA enhanced by dynamic light scattering for the ultra-sensitive detection of aflatoxin B₁ in corn samples[J]. *Food Chemistry*, 2021, 342: 128327.
- [5] CARVALHO J W P, SANTIAGO P S, BATISTA T, et al. On the temperature stability of extracellular hemoglobin of *Glossoscolex paulistus*, at different oxidation states: SAXS and DLS studies[J]. *Biophysical Chemistry*, 2012, 163/164: 44-55.
- [6] BAI M X, CHAOLUMEN B, ASAI D, et al. Role of a long-chain alkyl group in sulfated alkyl oligosaccharides with high anti-HIV activity revealed by SPR and DLS[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 245: 116518.
- [7] 李丰果, 杨冠玲, 何振江. 动态光散射测量核壳双层纳米颗粒的研究[J]. 计量学报, 2005, 26(4): 368-371.
LI Fengguo, YANG Guanling, HE Zhenjiang. A study on the measurement of core-shell nano-particles by dynamic light scattering[J]. *Acta Metrologica Sinica*, 2005, 26(4): 368-371.
- [8] THOMAS J C. Photon correlation spectroscopy: technique and instrumentation[C]//SPIE Proceedings of Photon Correlation Spectroscopy: Multicomponent Systems. Los Angeles: SPIE, 1991, 1430: 2-18.
- [9] SCHAEFER D W, BERNE B J. Light scattering from non-Gaussian concentration fluctuations[J]. *Physical Review Letters*, 1972, 28(8): 475-478.
- [10] WILLEMSE A W, NIJMAN E J, MARIJNISSEN J C M, et al. Photon correlation spectroscopy—extending the limits of concentration[J]. *KONA Powder and Particle Journal*, 1998, 16: 102-115.
- [11] WILLEMSE A W, MARIJNISSEN J C M, VAN WUYCKHUYSE A L, et al. Low-concentration photon correlation spectroscopy[J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 1997, 14(4): 157-162.
- [12] WILLEMSE A W, MARIJNISSEN J C M, WUYCKHUYSE A L, et al. Photon correlation spectroscopy for analysis of low concentration submicrometer samples[J]. *Progress in Colloid & Polymer Science*, 1997, 104(1): 113-116.
- [13] WANG Q, SHEN J, WANG M J, et al. Measuring particle size in ultra-low concentration suspensions by removing the number fluctuation contribution in dynamic light scattering[J]. *Optics Express*, 2021, 29(23): 38567-38581.
- [14] WANG M J, SHEN J, THOMAS J C, et al. Particle size measurement using dynamic light scattering at ultra-low concentration accounting for particle number fluctuations[J]. *Materials*, 2021, 14(19): 5683.
- [15] NIJMAN E J, MERKUS H G, MARIJNISSEN J C M, et al. Investigation of the influence of low particle concentration on photon correlation spectroscopy[C]//Photon Correlation and Scattering. Washington: OSA, 2000: MB3.
- [16] WANG Q, SHEN J, THOMAS J C, et al. Particle size distribution recovery from non-Gaussian intensity autocorrelation functions obtained from dynamic light scattering at ultra-low particle concentrations[J]. *Powder Technology*, 2023, 413: 118033.
- [17] NIJMAN E J, MERKUS H G, MARIJNISSEN J C M, et al. Simulations and experiments on number fluctuations in photon-correlation spectroscopy at low particle concentrations[J]. *Applied Optics*, 2001, 40(24): 4058-4063.
- [18] CHOWDHURY D P, SORENSEN C M, TAYLOR T W, et al. Application of photon correlation spectroscopy to flowing Brownian motion systems[J]. *Applied Optics*, 1984, 23(22): 4149.
- [19] YU A B, STANDISH N. A study of particle size distributions[J]. *Powder Technology*, 1990, 62(2): 101-118.
- [20] 徐敏, 申晋, 黄钰, 等. 基于颗粒粒度信息分布特征的动态光散射加权反演[J]. *物理学报*, 2018, 67(13): 293-307.
XU Min, SHEN Jin, HUANG Yu, et al. Weighting inversion of dynamic light scattering based on particle-size information distribution character[J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(13): 293-307.