

动态光散射实验研究*

张渭滨 庄荣伟

(华侨大学电气技术系, 泉州 362011)

摘要 建立一套频谱仪线路的动态光散射实验系统, 讨论建立过程中若干关键实验技术问题. 该系统可用于测量微小粒子及大分子的尺寸, 测量范围为 $0.01 \sim 2.00 \mu\text{m}$.

关键词 动态光散射, 频谱仪, 微粒尺寸测量

分类号 O 432.2

动态光散射(Dynamic Light Scattering)是近20年来发展起来的一种新的光学测量技术, 它广泛应用于生物、化学大分子的构象研究及相变弛豫过程中的热力学规律的研究, 研究成果散见于不同学科的刊物上^[1]. 本文仅限于讨论其主要应用之一——测量微小粒子的尺寸, 这种方法具有测量范围大、测量速度快、样品量小并且不干扰破坏原有状态等特点^[2]. 与静态光散射不同, 动态光散射是研究与质点运动相关连的散射光强涨落过程. 因此亦可用于测量非球状微粒转动扩散系数, 研究分子的构象性质、分子链的柔性、胶体胶凝过程的弛豫规律等^[3,4].

1 原理

如图1所示, 一束偏振方向垂直于散射面的单色线偏振光入射到含有 N 个相同微小粒子的介质(溶剂)中, 设探测器面积足够小, 满足散射光在整个光阴极上具有空间相干性的条件.

在探测器 R_0 处, 由第 i 个粒子引起的散射场为

$$\begin{aligned} E_i(t) &= A_i(t) e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}_i(t)} e^{i\mathbf{k}_s \cdot [\mathbf{R}_0 - \mathbf{r}_i(t)]} e^{-j\omega_0 t} \\ &= A_i(t) e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}_0} e^{j(\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s) \cdot \mathbf{r}_i(t)} e^{-j\omega_0 t} \\ &= A_i(t) e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}_0} e^{j\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i(t)} e^{-j\omega_0 t}, \end{aligned}$$

这儿假设第 i 个粒子位于 $\mathbf{r}_i(t)$, 并设原点位相为零, 并且考虑到样品到探测器的距离远大于散射体的尺寸, 所有粒子散射光的波矢 \mathbf{k}_s 基本相同. 此外, 式中 ω_0 为入射光频率, 振幅 $A_i(t)$ 依赖于散射粒子的位置; \mathbf{k}_0 , \mathbf{k}_s 分别为入射光与散射光波矢; $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s$, 定义 \mathbf{q} 为散射波矢, 对于准弹性光散射(即动态光散射), 有 $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_s|$. 设散射角为 θ , 则有

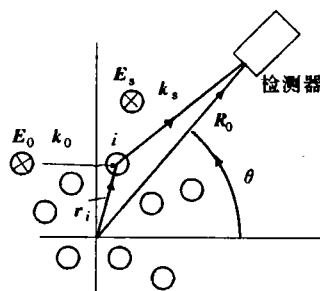


图1 动态光散射原理图

分别为入射光与散射光波矢; $\mathbf{q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_s$, 定义 \mathbf{q} 为散射波矢, 对于准弹性光散射(即动态光散射), 有 $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}_s|$. 设散射角为 θ , 则有

* 本文1996-07-04收到; 福建省自然科学基金和国家教委留学回国人员基金的资助项目

$$|q| = 2|k_0| \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}, \quad (2)$$

式中 n_0 为介质(即溶剂)的折射系数; λ 为光在真空中的波长.

在 R_0 处,总的散射光场为

$$E(t) = \sum_{i=1}^N E_i(t) = \sum_{i=1}^N A_i(t) [\exp(jq \cdot r_i(t))] [\exp(jk_s \cdot R_0)] [\exp(j\omega_0 t)], \quad (3)$$

散射光场的自相关函数为

$$C(\tau) = \langle \sum_{i=1}^N A_i^*(t) [\exp(-jq \cdot r_i(t))] [\exp(-jk_s \cdot R_0)] \exp(j\omega_0 t) \times \sum_{m=1}^N A_m(t+\tau) [\exp(jq \cdot r_m(t+\tau))] [\exp(jk'_s \cdot R_0)] [\exp(-j\omega_0(t+\tau))] \rangle, \quad (4)$$

k'_s 为粒子扩散到 $r(t+\tau)$ 时的散射波矢;同理,由于 R_0 远大于散射体尺寸, $k_s \approx k'_s$. 此外,由于 N 个粒子完全相同以及各散射粒子之间的统计独立性,式(4)中可消去交叉项,于是

$$C(\tau) = N [\exp(-j\omega_0 \tau)] \langle A^*(t) A(t+\tau) \rangle \langle [\exp(-jq \cdot r(t))] [\exp(jq \cdot r(t+\tau))] \rangle, \quad (5)$$

由于只处理单粒子相关函数,上式中略去脚标.

由 Wiener-Khintchine 理论知,自相关函数 $C(\tau)$ 与功率谱函数 $I(\omega)$ 是一对傅立叶变换,即

$$I(\omega) = \frac{N}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [\exp(j\omega - \omega_0)\tau] [C_A(\tau)] [C_\varphi(\tau)] d\tau, \quad (6)$$

$$[C_A(\tau)] = \langle A^*(t) A(t+\tau) \rangle, \quad (7)$$

其中

$$[C_\varphi(\tau)] = \langle [\exp(-jq \cdot r(t))] [\exp(jq \cdot r(t+\tau))] \rangle. \quad (8)$$

对于球状散射体,散射光振幅为常数,振幅自相关函数 $[C_A(\tau)] = |A|^2$, 而相位自相关函数则可分为如下三种情况.

(1) 静态散射粒子

$$[C_\varphi(\tau)] = 1,$$

$$I(\omega) = N |A|^2 \delta(\omega - \omega_0), \quad (9)$$

即全部散射光强度 $N |A|^2$ 集中于频率 ω_0 处,这就是完全弹性散射的情况.

(2) 所有散射粒子整体做速度为 v 的运动

$$[C_\varphi(\tau)] = \exp\{jq \cdot v\tau\},$$

$$I(\omega) = N |A|^2 \delta(\omega - \omega_0 + q \cdot v), \quad (10)$$

即由于多普勒移动,全部光强出现在 $\omega = \omega_0 - q \cdot v$ 处.

(3) 散射粒子经历扩散系数为 D 的平动扩散

$$[C_\varphi(\tau)] = \exp\{-Dq^2|\tau|\},$$

$$I(\omega) = N |A|^2 \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [\exp\{j(\omega - \omega_0)\tau\}] [\exp\{-Dq^2|\tau|\}] d\tau \\ = N |A|^2 \frac{Dq^2/\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + (Dq^2)^2}, \quad (11)$$

即功率谱呈洛伦兹分布,线宽 $\Gamma = Dq^2$.

从物理意义上看,光波传播时,其交变的电磁场引起介质分子中的电子作加速运动,并作

为次波源向各个方向辐射电磁波,这就是光散射的原因.当质点或分子的极化率与周围介质的极化率不同时,便可观察到散射光,散射光的频率应与入射光频率相同.但是若质点或分子不停地做布朗运动,由多普勒效应知,质点或分子辐射的次波频率与其速度有关,质点运动有快有慢,故频移有个分布范围.结果散射光频率变成以入射光频率为中心并有一展宽的分布,这就是式(11)的物理意义.

上述结果仅适于单分散性球形粒子.实际情况往往复杂得多.即便是单分散性分布的粒子,由于存在转动及内部运动,上述结果不再成立,但线宽可表示为

$$\Gamma = Dq^2 h(qR), \quad (12)$$

当 $qR \ll 1$ 时, $h(qR) \approx 1$; 当 $qR \gg 1$ 时,转动及内部运动对散射谱的影响不可忽略,这时不同情况 $h(qR)$ 具有不同形式.至于多分散分布,情况更为复杂,但仍有 $\Gamma \propto q^2$ 的幂律关系,指数 α 依赖于多分散性指数与体系的分形性质.下面我们只讨论单分散性分布及球状粒子的情况.

上述散射光场的涨落引起探测器(PMT)光电流的涨落,它可以直接通过相关方法测量(即工作于时域的光子相关谱方法),也可以应用频谱仪直接测量功率谱.这时由于光拍作用,频谱移到零频为中心,对于自拍模式有

$$I(\omega) = N|A|^2 \frac{2Dq^2/\pi}{\omega^2 + (2Dq^2)^2}, \quad (13)$$

经过光拍调制后,线宽增加一倍,即 $\Gamma = 2Dq^2$.

利用 Stokes-Einstein 关系 $D = KT/6\pi\eta R$, 可求得单分散性分布球形粒子的半径

$$R = 2q^2 KT/6\pi\eta\Gamma, \quad (14)$$

式中 K 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, η 为溶剂粘滞系数. 代入 20°C 时的有关数据, 水的折射系数 $n_0 = 1.33$, $\eta = 1.00 \text{ mP} \cdot \text{s}$ 以及 $K = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, $\lambda = 0.6328 \mu\text{m}$, 可得

$$R = 98 \pi \sin^2(\theta/2)/\Gamma, \quad (15)$$

若取 $\theta = 90^\circ$, $\Gamma \approx 75 \text{ Hz}$, 则 $R \approx 2 \mu\text{m}$, 若取 $\theta = 45^\circ$, $\Gamma = 5 \text{ kHz}$ (实验所用的 HP 3852 A 频谱仪测量范围为 25 kHz), 则 $R \approx 0.01 \mu\text{m}$.

2 实验装置

图2是我们建立的动态光散射系统实验装置图,激光器为 35 mW He-Ne 激光器,频谱仪为 HP 3582 A 型,前置放大器为 EG & GM 116 型,光电倍增管为 EMI 9863/B. 起偏器产生与散射平面垂直的线偏振光,透镜 L_1 ($f = 50 \text{ cm}$) 使激光束聚焦成束腰为 0.2 mm 的光束,透镜 L_2 ($f = 10 \text{ cm}$) 对散射光聚焦到狭缝并进入 PMT,狭缝缝宽 1 mm ,样品池为双层园柱形玻璃管,温度控制由 RTE-210 恒温水箱通过直径为 4.0 cm 的样品池外管水循环来实现 ($\pm 0.1^\circ\text{C}$),整套装置置于光学平台上. 下面简单讨论实验装置建立中的几个问题.

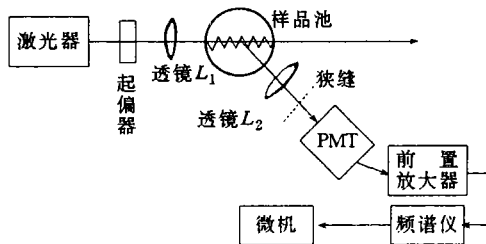


图2 动态光散射实验系统示意图

2.1 对激光器的基本要求

基横模 TEM 00 光斑应均匀. 由于基横模光束截面上光通量密度分布呈高斯型, 各点电

场之间无相移,具有完全的空间相干性.且光束发散角最小,便于聚焦成最小光斑,故选用基横模,特别是采用自拍模式更符合此要求.此外,激光波长应适于 PMT 光谱响应范围,对此波长,样品无吸收峰,样品也不会受激产生荧光.

2.2 对 PMT 要求

PMT 是测量光路的核心,除了应注意的一般因素如量子效率、光谱响应特性,增益、暗电流外,PMT 应具有较小的光阴极尺寸,较快的响应速度(优于 100 ns),较小的后脉冲.实验中采用的 EMI 9863/B 满足上述要求.

2.3 相干性要求

动态光散射本身的性质对成像于 PMT 光阴极上的散射光空间相干性提出了要求.处于无规布朗运动中的粒子散射形成的散射光在光阴极上形成干涉图样,由于散射粒子的运动,这些干涉图样也会移动,从而形成 PMT 光电流的涨落.若 PMT 光阴极面积过大,则光电流涨落的分量减小.反映这种相干性要求的物理量是相干面积 A ,它由下式计算^[5].

$$A = \frac{2R^2\lambda^2}{a(L\sin\theta + a|\cos\theta|)}, \quad (16)$$

对于圆柱形散射体, a 为圆柱半径, L 为圆柱形长度, R 为散射体到狭缝距离, θ 为散射角.要满足相干性要求,应使 PMT 光阴极面积 A_1 与 A 大致相当,一般可取 $A_1 \approx 10 A$.

实验中 $\lambda \approx 0.6328 \mu\text{m}$, $L = 1 \text{ cm}$, $a = 0.2 \text{ mm}$, $R = 0.8 \text{ m}$, $\theta = 90^\circ$.按式(16)计算得 $A \approx 0.1 \times 10^{-6} \text{ m}^2$,可得 $A_1 \approx 10^{-6} \text{ m}^2$,则光阴极尺寸可取 1 mm 左右.实验中用的 EMI 9863/B PMT 满足此项要求.

2.4 信噪比与相干性要求的协调

当被测粒子的尺寸较小时,带宽 Γ 较大,这就需要较大测量范围的频谱仪,但若实验条件限制(如 HP 3582 A 频谱仪的测量范围为 25 kHz)这时可应用小角散射的方法测量较小的粒子尺寸,但小角散射测量会减小空间相干性.为保持原有的空间相干性,就应减小狭缝缝宽,但这会引起信号减小,降低信噪比,因此这两个方面要统筹兼顾.

3 结果与讨论

我们用本实验系统测试了美国 DOW 公司生产的聚苯乙烯标准粒子的大小(标定直径为 $1.25 \mu\text{m}$),图 3 为实验测得的功率谱图,拟合出线宽 $\Gamma = 250 \text{ Hz}$,实验温度为 20°C ,代入式(15),可得到粒子半径为 $0.615 \mu\text{m}$,结果与标准粒子标定值符合.

我们还测试了三种进口的电容基质粉末的粒子尺寸,实验结果均比标定值偏大.这是由于式(15)成立的条件是粒子为单分散性尺寸分布的球形刚性粒子.若粒子不满足此条件,式(15)求出的尺寸仅是平均尺寸.这时,由于粒子尺寸具有一定尺寸分布,其功率谱应是

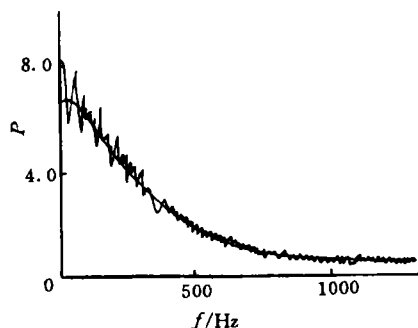


图 3 标准粒子的动态光散射功率谱

不同尺寸的粒子形成的洛伦兹函数的叠加. 由于尺寸大的粒子引起的洛伦兹函数所占权重大于尺寸较小的粒子所占的权重, 因此从式(15)得出的平均尺寸比考虑了尺寸分布以后拟合出来的结果偏大. 换言之, 对于多分散性体系, 粒子尺寸的准确测量还依赖于对尺寸分布规律的正确了解及对分布参数的正确选定. 本实验系统除了测量微小粒子尺寸外, 还可通过测量线宽 Γ 与 射波矢 q 的幂律关系, 进而得到包括多分散性非球形粒子体系结构方面的信息, 这方面的研究还在深入之中.

参 考 文 献

- 1 Pecora R. Dynamic light scattering. New York and London: Plenum Press, 1985. 1~25
- 2 周俊虎, 王乃宁. 光子相关谱法测量超细颗粒的理论研究. 上海机械学院学报. 1990, (3): 39~52
- 3 Martin J E, Leyvraz F. Quasielastic-scattering linewidths and relaxation times for surface and mass fractals. Phys. Rev. (A), 1986, 34(3): 2 346~2 350
- 4 Ren S Z, Shi W F, Zhang W B, et al. Anomalous diffusion in aqueous solution of gelatin. Phys. Rev. (A), 1992, 45(4): 2 416~2 422
- 5 Zachariah M R, Chin D, Semerjian H G, et al. Dynamic light scattering and angular dissymmetry for the in situ measurement of silicon dioxide particle synthesis in flames. Appl. Opt., 1989, 28(3): 530~536

Experimental Study of Dynamic Light Scattering

Zhang Weibin Zhuang Rongwei

(Dept. of Electric Technique., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

Abstract An experiment system of dynamic light scattering was established for the circuit of frequency spectrograph. Several key problems about experimental technique encountered during system establishment were discussed. The system can be used for measuring the size of microparticle, with a measuring range from 0.01 μm to 2.00 μm .

Keywords dynamic light scattering, frequency spectrograph, particle size measurement