

中文摘要

光散射现象无论在经典光学还是现代光学中都是普遍存在的. 光散射技术在微小粒子的测量(如大气气溶胶, 高分子粒子), 目标识别和成像, 医学无损探测, 大气和海洋物理学, 军事雷达, 以及非线性光学等领域有着广泛的应有. 本论文包括五个方面的内容: 1. 球形粒子的单次光散射计算. 2. 动态光散射理论简介. 3. 多重光散射的蒙特卡罗算法. 4. 任意形状粒子光散射的初步讨论. 5. 受激布里渊散射激光放大系统. 前四个方面属于经典光学, 研究对象是物体对入射光波的散射作用, 侧重于光散射信号随物体大小, 形状及体系密度变化的规律, 在大多数的情况下, 光波的频率是不变的. 而第五个内容是研究在强激光作用下, 与物质的非线性光学效应, 光的频率发生了变化, 它属于现代非线性光学的范围.

论文从总结课题研究发展的背景及其应用意义入手, 对文献中已有的一些方法简要地进行了分析和总结, 讨论它们的优缺点和适用条件, 在此基础上确定了解决这些问题的方法和途径.

在对球形粒子的单次光散射理论的分析后, 编写了 Mie 散射的计算程序. 对计算中所涉及的特殊函数, 确定了精确的计算方法, 在球形粒子的各种参数变化下(粒子半径, 折射率实部虚部, 入射波长), 计算了粒子的散射强度角分布和各种截面参数. 其适用范围从比光波长小得多的瑞利散射粒子, 到与波长可比拟的 Mie 散射粒子, 直到比波长大的可用 Fraunhofer 衍射近似的粒子尺寸区域都得到了可靠的解, 因此计算是完善和准确的. 对所有的计算结果进行了讨论和分析. 其中散射强度与折射率关系的分析表明, 当粒子尺寸与光波长可以比拟时, 散射强度的空间角分布明显地与粒子的光学特性(折射率)有关, 因此当用角谱方法进行粒度分析时, 在这一区域是无效的. 该程序是对粒子散射的严格分析从定性分析到定量计算的基础, 也为后续的多重光散射计算提供了单次散射的相函数.

由于接近于光波长的粒子尺度分析对于粒子光折射率的依赖性和远小于光波长的瑞利散射粒子的强度角分布与尺度的无关性, 指出了用动态光散射来进行粒度测量的方法(主要针对球形粒子), 从散射的空间分布分析转到对散射强度时间变化的研究, 得出粒子的尺寸大小与散射光强涨落信号的相关时间有一一对应的关系. 运用该方法的优越性在于, 相关时间与粒子本身的物理性质(如折射率)无关, 而只与球形粒子的尺寸有关. 根据随机信号的理论, 用计算机模拟产生了动态光散射光强度相对涨落信号的时间波形图, 并对之用经典的相关函数进行了分析, 得到了与理论一致的结果. 又用现代分形几何学的方法, 指出动态光散射的时间波形具有分形几何学的一些特征, 并计算了时间曲线的分数维数, 得到了它与粒子尺寸的一一对应关系, 因此不仅能从分数维的计算得到粒子的尺寸, 而且使我们对动态光散射信号有了新的补充认识. 这也为继续从事纳米级超细微粒的检测奠定了分析和计算方法上的基础.

当粒子体系的浓度较大以至于单次光散射的条件不满足时, 光经过粒子介质层表现为多重光散射过程. 论文从理论和物理意义上分析了蒙特卡罗算法与解光输运微分积分方程的一致性, 编写了平面波入射到平行平面粒子介质层的多重

光散射计算程序.对三种典型大小的球形粒子层,计算了多重光散射强度角分布以及在不同的人射角和接收角下,散射光强度与粒子浓度的关系曲线,进行了细致的分析.得出在后半平面上的散射强度与粒子浓度有明显的一一对应关系的结论.利用该结果,结合表面散射浊度仪确定了在一定的人射角和接收角下,使对粒子浓度的测量不仅有大的线性区域,又可以保证散射光的强度有大的动态范围.该计算程序不仅具有物理意义上简单明晰的特点,并充分利用了计算机的高速运算和大存贮量的优势,同时经过少量的修改即可对具有任意边界的粒子散射体系进行多重光散射的计算和分析.因此本论文首次为运用散射法测试粒子场的仪器(如浊度仪,粒度仪等)提供了理论分析的依据.

国际学术界一直非常关注任意形状物体光散射特性的描述.本文从严格的电磁场理论出发,讨论了用体积分方程法结合矩量法对任意形状物体(尺寸与光波长可比拟)光散射计算的原理,并编制了程序,对线状体和柱状体进行了计算.由于对任意形状的物体存在取向问题,因此在对不同的取向角计算后,对粒子体系求取向平均.计算结果的分析从物理意义上得到了很好的解释.对两种形状物体的散射进行了比较,并得到了线状体长度变化和柱状体高度变化时,在不同的取向和不同的测量平面上散射的角分布图.该方法不仅能对任意形状的粒子散射进行计算,并且是非均匀介质任意形状物体光散射计算的基础.

从内容的关联性上看,通过以上四个内容的分析和讨论,构成了一个严谨而简洁的对于小粒子光散射的研究体系.

对非线性光学中的散射现象,研究了受激布里渊散射及其相位共轭特性,并应用于激光放大系统以校正由固体激光棒热透镜效应引起的波面畸变.文中简要地论述了受激布里渊散射和相位共轭的机理,并结合实验对 SF_6 气体的瞬态布里渊散射的现象进行了讨论和分析,指出:为了保证相位共轭镜有高的保真度和反射率,必须使人射光的前沿缓慢上升,脉宽长,相干长度与瑞利长度相匹配,以使声子场有充分的建立过程.在与放大级一起构成的系统中,从激光振荡级来的光应有小的能量和发散度,使放大级的正向放大作用较小,保证入射到受激布里渊散射池中的光脉冲的前沿不致于太陡,而在反向的放大中反射的相位共轭波在有效地补偿热畸变的同时,得到饱和放大.通过分析和实验,建立了带有受激布里渊散射相位共轭镜的激光双程放大系统,获得了高重复率,高能量,低发散度和脉宽受到压缩的激光脉冲.

综观全文,对小粒子的光散射还有许多工作可以开展,如体系边界不是平面平行的一般情况下的多重光散射计算;高浓度时的动态光散射理论;非球形粒子的多重光散射;任意形状小粒子的动态光散射等等.因为这些"散射"都包含在对物体散射的空间和时间分布规律的研究之中.对于受激布里渊散射的理论也有很多未解决的问题,如瞬态受激布里渊散射,畸变波面的相位共轭机理等.通过本论文的工作,虽然在这些领域中有了初步的认识,但还有待于在今后的进一步研究中提高.

Abstract

Light scattering is an important research field in optics, and great progress has been made in its theory and applications. The general scattering theory includes electromagnetic scattering, sound wave scattering, electron and neutron scattering in quantum dynamics. By the method of scattering, quality and quantity characteristics of matters can be studied. But this dissertation only focus in light scattering by small particles and Stimulated Brillouin Scattering. The former is of linear light scattering, which application is ranged from particle sizing to atmosphere aerosol detecting, the later is of nonlinear light scattering which can generate phase conjugation wavefront used in correcting phase distortion in laser systems.

This dissertation include five sections (chapter 2 to 6): single light scattering by sphere small particles, theory of dynamic light scattering, Monte Carlo computation of multiple light scattering of small particle layer, arbitrarily shape small particle's light scattering, and laser amplify system with Stimulated Brillouin Scattering.

A review on the five contents is given. Some methods in research documents are briefly introduced and summarized, which using conditions and shortage are discussed also.

Based on rigorous analytic solution, which is called Mie scattering solution, the computation of different size, refractivity (real and complex) and wavelength of particle scattering is obtained and discussed. The single scattering is the base of multiple scattering computing. The results also indicate that for the particles of size compared to light wavelength, the scattering angular distribution strongly depend on the refractivity of the particle. So the method based on measuring angular distribution of scattering intensity is invalid for these particles. Sizing for particles of nearly or small compared to light wavelength must used other methods independent on physical characters of particles besides their sizes.

Followed the discussion about the scattering intensity dependent on refractivity, Dynamic Light Scattering theory, measuring the small sphere particle's size ranged from millimicron(nm) to micron(um), is introduced. When small particle is in Brownian motion, the scattering intensity has fluctuation in temporal axis. The theory make it clear that the correlation time of this fluctuation is corresponding to the particle size one to one, independent on the refractivity of the particle. According to the theory of stochastic signal, the time shape of scattering intensity fluctuation is simulated by computer, and analyzed by correlation function. Also, on the basis of fractal geometry, the

temporal fluctuation show some characteristics of fractal. Computation result is obtained on the relationship between the fractal dimension of scattering intensity fluctuation and particle's size, this can be used to measure the particle's size.

Monte Carlo method, computing the multiple light scattering of plane parallel particle layer, is studied. The consistence of Monte Carlo method with the rigorous analytic solution for the differential-integral light transport equation is discussed in theory and in physics. Program is compiled to compute angular distribution of scattering intensity in various particle size and numerical density. In the back-half plane, the scattering intensity has relation to the particle numerical density. Through the discussion on surface scattering turbidmeter, measuring of the particle density has both wide dynamic range and linearity in some incident and receive angular of the light.

Based on rigorous electromagnetic field theory, the volume-integral equation combined with moment-method to compute light scattering by irregular shape small particles is analyzed. Because nonsphere particles have problem of orientation, computing results of linear and column shape particles are obtained after averaged by different orientation angulars. Discussion on different length of linear shape and height of column shape particles are also made and compared, which agree with physical explanation.

Optical phase conjugation by Stimulated Brillouin Scattering (in SF_6 gas) is studied and applied to the laser double-pass amplifier system to correct phase distortion due to laser rod's heat-lens effect. The experiments are demonstrated and indicate that in order to have high reflectivity and phase fidelity of the conjugation mirror, the incident laser pulse must have slow rising edge, long pulse time, and matching of coherent length and Rayleigh length to fully induce the phonon fields that reflect the incident laser pulse to the conjugate wave. In the system combined phase-conjugate-mirror with the laser amplifier system, it must be insure that the light from laser oscillator has low energy and divergence. Then the first-passed pulse through amplifier and incident into the SBS cell can have high reflectivity and fidelity. The reflected phase-conjugated wave pass the amplifier secondly, compensate phase distortion in the first-pass while amplified in saturation. High energy, low divergence and pulse-width compressed laser pulses are obtained in high repetition.

第1章 前言

物质的光散射是一种普遍存在的光学现象.当物质受到光波电磁场的作用时,将产生各种物质元激发过程,它们可以视为二次场源,在入射光波场方向或其它方向上,向空间进行幅射,即观测到散射光的存在.如果散射光的频率与入射光的频率相同,则称为弹性光散射,如 Rayleigh 散射, Mie 散射;否则称为非弹性光散射,如 Raman 散射, Brillouin 散射.当激光出现后,由于激光具有高的相干性和能量,则将发生受激散射过程,如受激 Brillouin 散射和受激 Raman 散射等,相对于激光出现前的线性光学,它们属于非线性光学的范畴.

光散射的类型,除了上面所讲的从散射光的频率相对于入射光频率是否发生变化而可以分为弹性光散射和非弹性光散射外,还可以从观察光信号是否随时间变化分为静态光散射和动态光散射.前者主要研究散射光的空间分布特征,后者则分析散射信号随时间的变化过程.另外,从入射光的时间宽度与物质激发的弛豫时间相比的长短上,可以分为稳态光散射和瞬态光散射,如稳态和瞬态受激 Brillouin 散射,它们在现象和理论分析上有很大的不同.

最早的关于光散射的研究是 Rayleigh 为了解释天空为什么是蓝色的而引入的 Rayleigh 散射现象,他认为这是由大气中的分子或比光波长小得多的粒子散射形成的.虽然 Lorentz 曾试图解决一般大小的粒子对光波的散射作用,但只有在本世纪20年代才由 Mie 和 Debye 从严格的电磁场理论出发,获得了球形粒子光散射的解析解,通常称为 Mie 散射解.这两种散射并不涉及散射体的宏观运动或物质内部的分子运动,因此散射光的频率不变.之后, Brillouin 散射和 Raman 散射被观察到,前者是由物质内的声子场或密度波的存在而引起的;后者则考虑了分子内部振动和转动能级的变化,它是研究物质结构的一种重要的分析手段.60年代激光器的发明,为人们带来了高亮度的光源, Woodbury 在1962年首次观察到了硝基苯中的受激 Raman 散射. Chiao 用调Q激光器观察到了受激 Brillouin 散射.其它的各种受激散射过程,如相干反斯托克斯 Raman 散射,受激自旋反转 Raman 散射等都被观察到.

相对于散射问题,还有逆散射问题.如果说散射问题是已知散射体的性质时,求解散射体对光所表现的外部现象,那么逆散射就是从表现的外部散射现象而反求散射体本身的性质.科学研究大部分是求解逆问题,即所谓从现象推出规律.但是正问题到目前还是占有大部分的比重,这是因为:

1. 为了求得逆问题的解,必须先了解正问题解的性质.
2. 逆问题的解比正问题解的获得要困难的多.

基于这两个原因,逆问题的研究是当前和今后的前沿领域,目前在应用方面做得最好的是 CT 技术,它是一个分层平面的二维逆散射问题的解.

光散射的研究范围是极其广阔的,从严格意义上说,所有的光与物质的相互作用都是散射过程.只有在某种特殊的情况下,才能说是光反射,折射,衍射和干涉等.因为光是电磁波的中波长较短的一部分,它的规律是满足 Maxwell 方程的;在

电磁场边值理论(不涉及光波长的变化)中,传播问题的解都称为散射解;而对于考虑了物质内部能级变化的非弹性光散射,在用严格的量子理论进行分析时,也同样称之为散射。

光散射的理论是一项十分复杂的工作。就对球形粒子的 Mie 散射而言,虽然解析解的形式早已得到,但是由于计算的复杂性,在计算机出现以前,通常在粒子大小不同的各个区间上运用了各种近似的计算方法才得以进行计算。对于一般形状的粒子的光散射须从严格的电磁场边值问题的理论出发求解,往往不能得到解析解的形式。计算机技术的发展推动了数值计算方法的提高,不仅使单次散射而且使多重光散射的计算成为可能,发展了有限元法,矩量法,表面积分方程法, Monte Carlo 法等数值计算方法,并促进了理论的完善。在随机分布介质的光散射中,引入了统计和谱分析的理论方法,常见的有弱起伏理论和强起伏理论。对逆散射问题的研究,其理论形式更是多种多样。受激散射理论中,稳态散射已有完善的解,但对于多模和瞬态散射的理论尚在研究之中。

在物理学和化学领域中,光散射是作为分析物质特性的手段之一。如对尺寸大于光波长的小粒子的尺度分析中,运用了 Mie 散射的角度分布函数。而动态光散射则是一种只与粒子几何尺寸有关的散射方法,可对纳米材料进行形态和尺度测量;它还能对高分子溶液和有机物的扩散系数,重取向系数和分子量进行测定。多重光散射的理论为解决高浓度下粒子体系的浓度测定提供了依据。研究任意形状物体的散射,为大量的非球形物体的形态学分析和目标识别打下基础。受激 Raman 散射过程,不仅为研究物质的结构和本性提供丰富的分析方法,而且可以利用非弹性光散射的频率变化,获得许多不同波长的激光光源。受激 Brillouin 散射则具有产生相位共轭波的能力,用于校正畸变波面和光计算。

从广义上讲,光散射是电磁波散射以至于波散射这一大课题中的一部分,无论是光散射,电磁波散射或声波散射,在许多方面它们具有相同的特点。近几十年来波在大气,海洋和生物等随机介质中的传播和散射问题,特别是在通信,遥感和检测等领域,变得越来越重要了。一般来说,这些介质在时间和空间上是随机变化的。

通信工程关心电磁波在大气和海洋湍流中传播时波的相位和振幅起伏,以及波在这种介质中的相干时间和相干宽度。湍流对无线电波的散射可以用作超地平通信;电离层对无线电波的散射已广泛用于熟知的短波广播。在卫星通信中,抑制电磁波通过大气层的散射不仅能够提高信号的信噪比,而且对保密是至为重要的。

利用散射技术探测大气中的云层,气溶胶和晴空大气湍流,是大气物理学和气象学研究中的实验手段,它可以分析大气层中物质的分布和运动,为短期和长期天气预报提供数据,同时也为安全飞行分析能见度和气流情况。

天文学家利用光波在星际空间的粒子层和行星大气中传播时的光谱变化和起伏来遥测宇宙中的物质和动力学过程。另外在射电天文学中,为了得到相当于在外层空间的来自星体的光幅射,必须研究电波在大气中的散射和传播过程,以进行时间和空间上的校正。

在生物工程和医学中,可以通过声波和光波的散射,如 B 超, X 光 CT, 分析人体直至细胞的结构,作为诊断工具。

地震波在地层中的传播和散射数据不仅为地质学的研究提供了信息源,而且可用于石油探测和寻找地下矿产和水源。

在海洋学的应用中,声波散射被用于潜艇和鱼群探测.对海浪和海水层的研究中,运用了光波和电磁波对粒子和粗糙表面的散射。

微波和光雷达是散射在军事上的典型应用之一.通过物体对电磁波的散射作用,可以对军事目标的形状和尺寸进行识别.在雾雨天气条件下,目标成像将受到粒子散射的影响,这时散射介质层的光学传递函数对于图像校正是尤为重要的.反过来讲,对已方军事设施进行伪装就必须研究怎样使散射截面减小的方法,如隐形飞机表面材料的研制.对地面和海洋粗糙表面散射信号的分析,可以抑制杂波干扰,为寻航导弹和低空地面飞行的有效性和安全性提供了保证。

散射的应用还有许多,不可能一一列举.而本论文只研究小粒子对光的散射和受激 Brillouin 散射.前者的目的在于为粒子粒度和粒子浓度的测量提供散射的理论数据.后者则利用它的相位共轭性能,以校正激光放大级中的波面畸变,获得高质量的激光光脉冲.内容包括以下五个方面:

1. 球形小粒子的单次散射计算
2. 小粒子的动态光散射简介
3. 小粒子的多重光散射计算
4. 任意形状小粒子的单次光散射
5. 受激布里渊散射激光放大系统

这五个内容,可以说是相互独立的,也可以说有一定的联系(除5.之外).单次散射主要针对于散射光强的空间分布,散射光强与粒子的浓度具有线性关系;而多重光散射则计及了粒子浓度的影响,讨论散射光强与粒子浓度的关系.动态光散射是研究光散射强度在时间上的相关性,因此可以作为是对研究散射空间分布规律的补充.至于对任意形状粒子的分析,侧重于在方法和计算上给出研究的途径,是对球形粒子散射计算的扩展.受激布里渊散射作为独立的一章进行讨论.接下去将针对上述的五个方面,论述一些最为基本的概念,简要地总结前人的工作,以便对本论文的研究背景有一定的了解。

§ 1. 粒子的单次光散射

提起“光散射”一词,人们的印象就是被分散或漫无方向的一种现象,散射问题在光学中是一个的分支.最早的光散射是研究光与物质相互作用后光子离开原来传播方向的行为,直观上讲好比球和球的碰撞后被散射到其它方向,散射在量子力学和原子物理学中的意义和这个比喻是很相近的,中子或电子被视为粒子或物质波,它们被其它的中子或电子所散射,翻开这一类书时,散射是一个主要的词汇.因为从本质上讲,在实验上都是通过散射这一途径而获得有关物质本性的知识。

回到光学上的散射,在经典的光学教程中,如 Born 的“光学原理”,经常出现的是反射,折射,干涉辐射和衍射,并且对球形粒子的光散射也称为衍射.其实这

四种“射”都是光偏离了原传播方向,在本质上讲都是散射,只不过有一定的规律,或者是不具有漫无方向性而不称之为“散”射。从光学的理论上讲,光是属于电磁波中波长较短的一类,它的行为满足 Maxwell 方程。我们知道在推导反射和折射的公式时,是运用了严格的电磁波理论,而在干涉和衍射问题中,是近似地运用了 Maxwell 理论,称为物理光学近似或高频近似(但不是几何光学)。在一般的电磁波理论中,对于外源问题,求传播解都称为散射问题,是通过解严格的 Maxwell 方程的边值问题,给出最终的解。

所谓小粒子的光散射,在 Born 的书中对于球形粒子称为“球体对光波的衍射”,但是所用的方法是严格的电磁场边值解法,因为无论用干涉还是衍射方法都不能给出 Mie 散射解。只有粒子尺寸很大时可用衍射近似(Fraunhofer Diffraction)。因此,研究物体尺寸与波长相差不多时,必须采用严格的电磁场理论,如用园屏来代替,即使用 Kirchhoff 衍射理论能够计算出前向的散射,但没有后向解,这就无法解决小粒子光散射的后向散射问题。用 Born 的原话讲,“Kirchhoff 衍射理论完全适用于处理仪器光学中所遇到的大多数问题,这主要是因为波长比衍射障碍物的线度小得多”,它告诉我们在什么时候,什么条件下必须采用严格的散射理论。

所以小粒子的光散射问题从本质上讲是已经深入到必须用电磁场理论来解决光学的问题,或者也可以这样说,这是一个电磁场问题,只不过波长是在光波长区域,光学的意味减少了。但是实际中许多物体的尺寸的确是在接近波长的区域。与工程电磁场的问题相比,如天线,电磁绕射,在那里天线,障碍物的尺寸也是与波长相差不多的,因此工程电磁场中的许多现有的方法都可以用到光散射的领域中,因为从理论上讲, $r=1\mu\text{m}$ 大小的物体被波长为 $1\mu\text{m}$ 的光所散射,与 $r=1\text{cm}$ 的物体被波长为 1cm 的无线电波的散射是相类似的问题。并且对于解决非球形粒子散射的有限元法,边界元素法,矩量法等,在现有的工程电磁场书中都有详细的分析,除了在工程电磁场中大多数为针对导体之外,所有的方法均可以在光散射的研究中有所应用。

对于地面或空中目标,尺寸在米的数量级,可以用雷达或微波来探测,从回波信号(后向散射)或散射信号(双站雷达)来分析目标特性,而对大气,水中的小粒子,尺寸在微米大小,因此用光波散射。如果被研究物再小的话,如原子,则必须用波长更短的 X 射线来作为主动探测的波长。总之,散射的方法是根据被分析物的大小来决定所用的波长,也许今后能够突破这一限制,但至少在目前为止没有用微波去研究小粒子的尺寸,或用 X 射线去分析地面目标特性的方法。

具体针对小粒子的光散射问题,最终的研究目的,比如说激光大气监测,为的是从光散射的数据中得到烟尘中的粒子的大小和浓度,或者运动云团中的水滴的大小分布。如果我们事先并无关于粒子大小,性质,形状与散射光强大小的关系的知识,那么研究其逆散射问题与“巧妇难为无米之炊”是无异的。因此我们必须先将正问题搞清楚,即求解出光散射函数与大小,浓度,形状的关系,这就是本论文关于小粒子光散射部分的四个内容:

1. 球形粒子的单次光散射: 主要论述最为常见的球形粒子的散射光强度的角分布与粒子大小,性质关系。
2. 动态光散射: 研究光散射的时间域性质,分析小粒子的尺寸。

3.任意形状粒子的光散射: 讨论非球形粒子的光散射的解法.

4.多重光散射: 论述并计算粒子的浓度对散射角分布的影响.

本节我们将对于属于单次散射范围的 1.2.3.三个部分的研究背景进行简单的总结与介绍, 并对现有方法和思想作一定的分析, 以确定在本论文中所用的理论和计算和方法. 4.的内容作为与单次散射不同的内容, 将在下一节中作单独的分析.

§ 1.1 具有解析解形式的光散射

球和无限长园柱体作为散射体的外表面与正交坐标系一致的情形, 它们是有解析形式解的. 关于球形粒子的单次散射问题和计算, 已有很多的文献. 在本论文的第3章中, 我们详细地计算了球形粒子的光散射, 它的解析解形式在本世纪初已由 Mie 和 Debye 用矢量电磁场的边值问题解法给出[3][17], 但是由于计算的复杂性, 只有在有了计算机之后才能进行完整和详细的计算. 计算中涉及的特殊函数有球 Bessel, 球 Hankel 和 Legendre 函数. 对于园柱体的散射, 强调是无限长园柱体的散射是有解析解[79], 而一般的有限长园柱体的散射并无解析解[80]. 由于当粒子的形状不是园形时, 就必须计及粒子的空间取向, 所以园柱体的散射就比球要复杂.[81][83], 计算涉及柱 Bessel, 柱 Hankel 函数. 对椭球体的散射计算则更为复杂.[4]

这些具有解析解形式的粒子的光散射计算都是基于电磁场的严格理论, 在不同的解析形式边界条件下, 从分离变量法入手的, 运用特殊函数的级数展开来进行计算, 因此不仅要对其中的特殊函数计算准确, 还要考虑级数的收敛性, 甚至有复杂的坐标变换, 如从椭圆坐标到球坐标的变换, 所以散射的计算也只有当计算机出现后才能作精确的计算和分析. 粒子单次光散射解的计算是一切散射分析的基础, 它也为在特殊条件下近似计算的分析提供理论和方法上的检验.

§ 1.2 任意形状粒子的光散射

分析任意形状物体的光散射是一个十分困难的问题. 从电磁场理论看, 这时物体的边界条件是很难用解析形式表达的, 所以用对于球形粒子和无限长园柱体的边值问题的通用解法, 如本征函数法, 是无法解的. 当有了计算机这一工具后, 则可以用数值方法解散射的微分方程或积分方程, 数值方法的基本思想是将连续性的方程离散化进行求解, 在理论上可以计算到任意精确的值.

任意形状物体的光散射从物理上讲是一个电磁场的边值问题, 正如球形粒子的 Mie 散射解它是球边值问题, 可用解析方法, 如分离变量法进行计算. 但是当边界不能用解析形式表达时, 就必须用近似解析法和数值法来求解. 在数理方法中, 主要的解析近似法有逐步逼近法, 微扰法, 变分法和迭代变分法等. 它所得的结果一般都表示为级数解. 近似解析法中的解析部分比严格解析法中的解析部分要少些, 但计算工作量却较大, 且随着所期望的精确度的提高而增大.

这里简要地谈谈微扰法[80][88][89], 它的基本思想是将待解的系统方程看作为一有解析解的系统的微扰, 如对于形状略偏于球形的粒子, 认为非球形粒子相对于球形粒子只有小的变化. 它首先假设散射体的形状可以用以下形式表示(在球坐标中): $r = r_s = a[1 + \beta f(\theta, \phi)]$, 其中 β 是一个小的参数, $f(\theta, \phi)$ 表示形状, a 为没有微扰时的球半径. 然后用球形粒子的解作为零级近似, 代入非球形粒子的方程, 将其中的一些系数作对微扰的展开, 进一步求出一级, 二级... 的解. 微扰法特别适用于求解一个接近于有严格解的问题, 如略偏于球形粒子的散射计算, 但是当偏离较大时, 则要求出高阶近似解, 这往往需要很大的计算量, 即收敛很慢, 这就要用其它的近似法, 如变分法. 在变分法中, 将电磁场方程化为变分形式, 找到包含未知解的泛函, 而且有极值存在. 然后运用变分学中的一整套方法进行求解, 有逐步逼近法和迭代法等.

近似解析法还包括采用高频技术的物理光学法, 几何绕射法和物理绕射法等, 它们都是从工程电磁场中发展而来的. 为了得到电磁场散射的解, 引入了绕射线, 与几何光学相结合, 对较大的任意形状物体进行分析, 广泛用于解决导体的散射问题.

自从计算机引入电磁场理论的计算后, 各种数值方法得到了发展, 因为散射的物理方程已经得到, 困难的是进行求解, 所以新的计算方法和思想的不断涌现, 为散射的计算和分析带来了生机. 主要的方法有格林函数法, 边界元素法, 有限元法, 有限差分法, 矩量法和谱域法等. 在此我们不可能对这些方法作一一分析, 仅对作单元分割的方法作一简单的介绍.

表面积分方程法[97][101][102]是一种用于解决电磁波散射的方法, 属于边界元素法的一种, 它的特点是将导电散射体和均匀介质的散射体的边值问题化为求等效表面电流和磁流, 再求远场的散射强度. 当边值问题的微分方程化为积分方程后, 边界条件就包含在积分方程之中. 工程电磁场的理论和计算中广泛地采用该方法, 是因为对于导体它的内部电磁场为零, 方程可以化为简单的形式(只要关于电场或磁场的一个方程即可). 而对于介质散射体由于散射体内的电磁场并不为零, 所以要求解关于电场和磁场的联立方程, 称为电场积分方程(EFIE)和磁场积分方程(MFIE).

在对积分方程的具体解法中又有许多不同的方法, 如矩量法, 有限元法等. 当散射体为任意形状时不可能有解析形式的解, 只有对表面进行一定的分割, 取单元的离散化形式才能进行计算. 在方程中涉及表面法线方向和表面散度, 因此在对表面进行分割的同时, 不仅要求出每一单元的坐标和大小, 还要有每一个单元的表面法线方向, 所以在表面积分法的离散化计算中这一工作是比较大的, 特别是对任意形状的物体进行划分时. 因为在人的直观上对一个物体作体积分割是比较容易的, 而进行表面分割则难一些. 在后面我们所用的体积分方法中只要对物体作体积分割即可. 但是作为表面分割的方法在未知单元的数量上则比体积分方法要少, 所以当要求单元划分比较细致时, 表面积分方程法具有大的优势. 方程的形式对于介质体的散射是比较复杂的, 本来表面积分方程法是主要用于导体散射的, 表面积分方法的优点在于对导体散射问题的求解. 而当散射体为非均匀介质时, 表面积分方程法是无效的, 必须用体积分方法来加以解决.

还有人用几何光学的光线法来求对于任意形状物体的散射,但只局限于粒子比较大的情况[86][87]。扩展边界条件法在工程电磁场的数值计算中也是用得较多的一种方法[98][99][100],在此不作详细的介绍。

§ 1.3 动态光散射

动态光散射技术 (Dynamic Light Scattering, DLS) 是通过对微粒由其 Brown 运动引起的散射光的强度涨落之分析,从而研究微小粒子,特别是尺寸大小在亚微米直到纳米的胶体微粒,悬浊液滴,乳状中的油滴,高分子溶液中的大分子链等小物体的尺寸和形态的一种光学方法。在粒度分析的领域中,当粒子尺寸比光波长大时,可以利用成像的方法进行微粒的形态学分析,或用 Fraunhofer 衍射,测量前向小角区域的散射光的强度来确定粒子的尺度分布。当粒子和光波长可以比拟时,必须用 Mie 散射理论来进行修正,并利用角谱分析法,以测定粒子的尺度分布。但是由于粒子的前向散射在粒度可与波长相比时,明显地依赖于粒子本身的物理性质,如光学折射率,所以为了得到关于粒子的纯粹的几何尺度信息,则将使问题变得复杂。当粒子的尺寸再小时,如几十个 nm 或几个 nm 时,我们知道这时散射光的角分布规律由 Rayleigh 散射来描述,即散射强度的角分布与粒子的大小无关,强度的大小与粒子尺寸的六次方成正比。由于在一般的情况下,粒子的浓度是未知的,因此并不能通过对散射光的强度的绝对测量来确定粒子的大小。同样,角谱分析的方法由于角分布的相同性也就不能以此为根据来分析粒度。动态光散射技术正是为了弥补在纳米范围内传统手段的不足而在粒度测量上得到很好应用的。它找到了另一个可以表征粒子尺度的参数,即散射光时间相关函数的衰减与粒子的大小有一一对应的关系。

作为光散射本身是一种无所不在的现象,基本上所有的材料对光都有散射和吸收作用。最早的光散射实验是在 1869 年由 Tyndall 完成的,所以在许多场合散射效应又称为 Tyndall 效应。从那以后,光散射便成为研究悬浊液,大气气溶胶,胶体粒子,高分子及乳状液的一种有效的方法。以光散射对于时间的依赖性,又分为静态光散射和动态光散射。

所谓静态光散射,又称为时间平均的光散射方法,在测量上一般是测量散射光的时间积累值或平均值,以及它对空间,角度等的关系曲线。在粒度分析方面,主要用于大于 $1\mu\text{m}$ 的微粒的尺度分析。它的一些早期的工作是在 40 年代--50 年代完成的,可以参见 Kerker 和 Van de Hulst 的著作[3][4]。理论上没有解决的问题是有关于任意形状物体的散射及在多重光散射下的粒子尺度的分析。商品化的仪器称为光散射粒度分析仪,大多数都是基于静态光散射的理论而构成的。

而动态光散射,又称为时间相关的光散射方法,则是测量光强度随时间起伏的变化规律。如果粒子处于无规则的 Brown 运动中,散射光强度在时间上表现为在平均光强度附近的随机涨落,它是由于从各个散射粒子发出的散射光电场相干叠加而造成的,因此属于相干光学的范畴。自 60 年代后激光器的发明和性能的提高,为人们带来了高亮度、高时间、空间相干度的光源,使得过去在传统光源下的

微弱散射信号提高了几十个数量级,这就为动态光散射的研究和应用带来了生机.它的开创性的工作是由美国 Stanford 大学化学系的 R.Pecora 领导的小组完成的. Pecora 指出,通过分析从大分子溶液中散射光的频谱分布或时间相关函数,可以获得大分子的动力学参数,如迁移率(扩散系数),重取向系数等,进而推知大分子的尺寸,形状和分子量.这里所指的频谱分布只由粒子的动力学效应引起,不涉及能级跃迁等分子内部光效应,因而从本质上讲是 Doppler 效应的反映,只不过对于处于 Brown 运动中的微粒而言,其速度方向是杂乱无章的,且大小满足 Boltzmann 分布,因此动态光散射属于准弹性光散射.但是典型的频移在 0.1--10MHz,即使用 Fabry--Pero 干涉仪进行频谱分析也是十分困难的.

进入 70 年代以后,光电子技术和计算机技术得到了飞速的发展,为动态光散射的应用提供了新的测量手段.动态光散射为了测量光强的涨落值,则平均光强水平不能太大,在光学结构上是通过限制接收角和视场来保证的,那么就要求有高量子转换效率,低噪声,高速的光电子接收器,如 PMT.另外,粒子的尺寸越小, Brown 运动的程度越剧烈,则光强涨落越快,相关时间的尺度大致在 ms--us 的量级,所以采样的频率要求达到 MHz.现在,利用计算机进行几十 MHz 的采样已十分成熟,并且有硬件的保证来进行快速的数据处理.因此,现代的光散射仪器都是计算机化的光电检测系统.

由此可见,动态光散射技术是基于激光,光电子探测器件和计算机的发展水平而得到广泛的应用的,新的光电子器件和计算机技术在其中都得到了体现,如光纤探测,渐变折射率透镜,高速处理芯片为商品化仪器的小型化和固态化提供了可能.在仪器的名称上,利用动态光散射原理而构成的粒度分析仪一般称为"亚微米粒度分析仪"或"纳米粒度分析仪",强调了动态光散射粒度分析测量的应用范围.

动态光散射作为粒度分析之外,它在化学,高分子材料科学中也同样是一种十分重要的研究手段,如分析带电胶体微粒间的电场力作用,高聚物反应的浓度监测,临界现象分析等,所以关于动态光散射这个大题目的研究文献在化学和材料科学中是非常多的,甚至在生物和生物化学的研究中,细胞的运动也可以通过动态光散射的方法加以讨论.在化学和生物方面,被研究的对象有许多都是在亚微米或纳米的数量级,如果都用电子显微镜进行分析,一则费时费钱,另外也无法做到实时和快速的检测.动态光散射有这些领域的实验研究中已成为与光谱分析同样重要的常规手段.

在动态光散射的文献中,我们经常可以看到另外一些名称,它们基本上是有相同的意义:

1. 准弹性光散射: Quasi-elastic light scattering
2. 光子相关谱学: Photon correlation spectroscopy
3. 强度涨落谱学: Intensity fluctuation spectroscopy

有关这些方面的研究文献和发展的线索,可以参见综述性的著作[30][31][32].

§ 2. 多重光散射

多重光散射的问题有两种普遍的处理方法: 解析理论和输运理论 (Transport Theory). 解析理论又称为多次散射理论, 有代表性的是 Twersky 多重散射积分方程[43][70][71]. 它是从 Maxwell 方程出发, 引入粒子的散射和吸收特性, 并通过求方差和相关函数建立微分或积分方程, 原则上这种理论计及了所有的多次散射, 衍射和干涉效应, 但在实际上它并不能得到有用的解, 因为方程极其的复杂, 以至于进行一定的简化也是十分困难的. 所以在多重散射的具体计算中一般不采用该方法, 它的意义只在于给出一种描述多重散射过程的图象. 类似的方法还有图解法, 它主要使用量子力学中的 Feynman 图的表示方法, 可以从中推出对平均场的 Dyson 方程以及相关函数的 Bethe-Salpeter 方程. 然而要对这些方程的算符得到精确的显式表达式是不可能的, 在运用一级平滑近似法后, 可以转化为 Twersky 积分方程. 在此, 我们不具体地对多重散射的解析理论作介绍, 而主要讲述输运理论的解法. 关于解析理论的综述可以参见 Ishimaru 的著作[43].

从输运理论出发, 它是直接讨论光能量通过包含粒子层介质的输运过程, 建立输运积分方程, 虽然与解析理论的出发点不同, 但是从理论上可以证明两者基本上是一致的. 在多重散射的大部分计算中都是用该方法做的, 并已成功地运用于大气能见度和水下能见度, 海洋生物学, 相纸和胶片的感光乳剂光学以及辐射能在行星, 恒星和大气中传播问题.

输运方程的具体的解法有很多种, 下面我们将对此作一些简单综述.

1. 一级多次散射解[64]: Jerlov 在对海水层中的粒子的光散射计算中运用了该方法, 他认为在两种条件下可以适用: 一. 当光学厚度小于 0.4 时, 而且大多数为吸收粒子. 二. 局限于小角区域的一列波, 如从发射机发出的窄波束, 则适用的光学厚度可大一些.

2. 漫射近似[65][66]: 与单次散射和一级多次散射相反, 它是讨论在粒子浓度大时的散射. Johnson 和 Reynolds 在研究血液中细胞体的散射中, 认为当粒子的体积浓度大于 1% 时, 可以用漫射近似. 在漫射近似下将漫散强度化为定态扩散方程, 在一定的边界条件下构成数学表达式进行求解.

3. 二流和四流理论[67][68]: 它是从分析光入射到粒子介质层的正向和负向传播的通量入手建立方程. 如果照射是漫射的, 而且介质是混浊的以致光受到漫射散射时, 二流理论能恰当地描述实验结果, 但入射是准直时, 要用四流理论. 它们缺点是系数需由经验决定, 对于它的适用范围和理论的基础尚无明确的答案. Bissonnette 用该方法研究了光通过雨和雾的光学传递函数.

4. 各向同性散射和大粒子近似[43][69]: 在该方法中假设以单次散射的相函数为常数, 通过 Fourier 变换可以解出多重散射的输运方程. 用此方法解多重散射的意义在于可检验一些各向异性的近似解. 对于粒子比起波长小得多的许多场合, 如多重 Rayleigh 散射, 各向同性散射是一个极好的近似. 相反在粒子尺寸远大于光波长的情况下, 可用大粒子近似. 这时粒子的散射波大部分在前向的小角内, 从而可简化传输方程, 得到小角近似微分方程, 也用 Fourier 变换的方法进行求解. Ishimaru 对此作过一定的研究.

5.离散纵坐标法[72][73]:它是建立在 Gauss 法的基础上,对粒子介质层的纵向方向坐标进行离散化,主要用在光通过大气的传输过程的计算.它可以解决在纵向方向上大气不均匀的情况.该方法的计算中,矩阵很大,因为不仅要对角度方向进行离散同时对纵向坐标离散.计算的精度取决于在这两方面的离散数. Liou 和 Stamnes 将之广泛用于大气层中的多重光散射的研究.

6.不变量嵌入理论[47][74]:它延用在原子散射中的理论,着重研究在介质层很厚的条件下的后向散射.它认为对于半无限介质,后向散射随纵向坐标的变化在再嵌入一层粒子层时是不变的,以此建立方程求解.该理论的优势在于,在数值计算中,把两点边值问题变成了初值问题加以解决,主要在深穿透问题中具有优势.但它不能给出通量分布. Adams 等对此作了计算.

7.球谐函数法[62][63]:该方法将多重光散射的光子输运积分微分方程用球谐函数进行展开,得到未知系数的一阶微分方程组.光强只展开到 l 项,这意味着从 $l+1$ 项开始的系数对光强的贡献可以忽略不计,这在中子散射理论中称为 P_L 近似.但是边界条件并不能表示成任何的展开项形式,所以 Marshak 和 Federighi [43]给出了一种对于平面平行介质层的近似边界条件表达形式.最终解的过程的计算也十分的复杂的.

8. Gauss 法[43]:它对光子输运方程的积分角度部分采用 Gauss 积分法(实际上 Legendre 逼近),形成未知系数的微分方程组.在近似边界条件下构成一个完全的解形式.但由于 Gauss 积分的特点,在角度方向上的不均匀性,因此计算的结果中对于任意角度的散射强度要用内插法来作进一步的计算,另外除一些特定的边界条件,一般没有关于散射强度在边界上的形式.

以上所讲述的方法都是非统计方法,而本论文则采用 Monte Carlo 算法,它是一种抽样统计方法,可以充分利用计算机的优势进行计算,不涉及大型矩阵的求逆和级数的收敛性,只与取样的多少有关,具有明显的物理意义,且易于编程.

§ 3. 受激布里渊散射 (SBS)

§ 3.1 概述

在本论文的最后一章中,我们将对受激布里渊散射作为相位共轭镜的原理和实验进行讨论和分析.在此先作一简单的介绍.

非线性相位共轭是采用非线性光学技术对电磁场进行时间和空间信息处理的过程.由于它可以产生一个与入射光波相位复共轭的反射光波,因此具有抵消光学系统中的各类相位畸变,消除测量和传输系统中相位干扰的特点,从而在许多领域中引起了广泛的兴趣.作为激光,非线性光学和自适应光学的结合体,它正在逐步地向着一门独立的学科而发展.

位相共轭技术的理论和技术可以应用在空间技术及激光核聚变中对各类相位干扰的校正及目标的自动跟踪;用于各类激光器中消除腔内,放大级等各种因素造成的相位畸变;在光传输图象时消除由模式色散引起的图象模糊及传输脉冲信号的时间变宽.另外它还用于光计算,无透镜成像,超低噪声检测等领域.

能产生相位共轭的非线性效应有: 四波混频(FWM), 三波混频(TWM), 受激布里渊散射(SBS), 受激拉曼散射(SRS), 受激瑞利散射和光子回波等. 其中在固体激光器中, 主要集中于研究四波混频, 受激布里渊散射和受激拉曼散射. 四波混频从理论上讲是一种完全的"时间反演波", 但是, 实现四波混频需要外加的泵浦光束, 增加了系统的复杂性. 受激散射无需外加光束, 其中的受激布里渊散射容易实现, 且频移小, 增益系数大, 引起了人们的极大兴趣.

固体激光器中运用相位共轭镜主要是来校正由于热效应引起的热畸变, 另外也用于激光振荡级中, 在无调Q开关的情况下形成光脉冲的输出. 放大级中热效应的来源是10%--15%的闪光灯能量, 而一般的冷却只限于激光棒的表面, 这就形成了明显的温度梯度, 从而导致热透镜效应. 在固体激光器中, 无补偿的静态和动态热效应将导致热透镜和热致双折射, 从而降低了输出光的光束质量. 传统的补偿方法是插入负透镜, 但对于脉冲激光器, 当频率变化时应采用不同焦距的透镜以适应不同热效应透镜焦距, 从而使系统复杂. 因此在高输入功率和高重复率运转下, 传统的补偿方法存在很大的局限性. 相位共轭机理的发现和利用, 为解决这一问题提供了一条可行的道路. 另一方面, 有了相位共轭技术后, 可以降低对增益介质的均匀性和一致性的要求. 从而使大尺寸, 廉价低质量的激光介质也能发挥出优良的激光性能.

§ 3.2 研究简况

1972年, 前苏联科学家 Zel'dovich 等人[102]发现了受激布里渊散射的后向散射光具补偿相位畸变的作用. 不久, Nasach 就报导了它在红宝石激光放大级中的应用, 将发散度从 2.5 mrad 降到了 1.5 mrad [105]. 1977年, Hellwarth 提出了利用简并四波混频以产生相位共轭波的方法. Yariv 则提出了用三波混频波产生相位共轭波的理论. 相位共轭在许多的介质中已被观察到和利用. 如 Nd:YAG, 红宝石, 硅; 液体有 CS₂, 丙酮; 气体有 CO₂, SF₆ 等. 在等离子体中也有类似的效应.

关于受激布里渊散射相位共轭的理论, 前苏联学者作了很多的工作 [114][121][122][123]. 它们都十分的复杂, 并且大都仅限于稳态受激布里渊散射的情况, 对于很多的在实际中(尤其是当用气体作为散射介质时)的瞬态受激布里渊散射, 还没有很好的理论分析. [115][116][117]

受激布里渊散射相位共轭镜在应用方面的研究从一定程度上讲已领先于理论的分析. 美国休斯实验室将相位共轭技术用于 GSGG 晶体, 1992年报导的输出能量范围为 0.2--2J, 重复率为 30Hz. 法国的 Ayrat 将其应用于 Nd:YAG 放大级, 在单级放大时输出能量为 210mJ, 发散度为 0.43mrad, 重复率 10Hz. 德国西柏林工业大学的 Eichler 领导的实验室在消除大功率激光器中的相位畸变开展了许多有益的工作. 我系的陆祖康教授和陈军教授曾在那里工作, 在相位共轭镜用于激光振荡级和光纤放大级中的应用中有一定的建树.

关于相位共轭理论和应用的综述性文献, 有 Zel'dovich 和 Fisher 的两本专著 [103][124], 其中的内容十分广泛. 但只限于 1985 年以前的研究成果. 最近的有关相位共轭技术及受激布里散共轭镜在固体激光器中的应用的评论性文章可以参见 Andreev 和 Rockwell 的文章 [109][106].

Dane [107]研究了在高输入光脉冲的情况下,受激布里渊散射的相位保真度与入射光脉冲形状的关系.他指出,在瞬态布里渊散射时,共轭脉冲的相位保真度对于入射光脉冲的前沿陡度具有很大的敏感性.如果光脉冲的上升沿小于受激布里渊散射的声子寿命,则不利于声子场的建立,并有其它非线性光学效应的竞争,使得输出光的相位保真度下降.

Ottusch 讨论了受激布里渊散射的保真度与入射光脉冲能量的关系[111].正如文中所说,在不同的实验和散射介质的情况下,有人认为保真度随入射能量的增加而下降,而也有人得出了相反的结论.他认为随反射率达到饱和的过程,共轭镜的保真度将会有更大的涨落,即有更大的变化范围.通过他的实验和分析表明,这种在高反射率区的保真度涨落是受激布里渊散射所固有的.

Valley [117]则研究了宽带泵浦条件下的受激布里渊散射,即入射光的线宽大于介质的布里渊线宽,相当于脉冲时间宽度小于声子的寿命.他认为在这种条件下,受激布里渊散射的有效增益远小于稳态散射的增益.如果声子场是从噪声中建立起来的,则当 1.入射光的相干长度小于受激布里渊的增益长度. 2.入射光由两种以上的时间变化波包组成,且线宽大于布里渊线宽时,宽带泵浦将导致共轭镜性能的严重下降.

Narum [118]对入射光为多模时讨论了受激布里渊散射的情况.如果激光振荡级的输出功率大,往往工作在多模运转的条件下.从实验和理论上他得到的结论是,如果入射光的模间距大于布里渊线宽,且相干长度大于受激布里渊散射增益的长度,则多模的存在不会影响受激散射的过程,这相当于各个模各自进行受激布里渊散射.

以上的一些结论对我们的工作具有重要的指导意义.通过本课题的研究,我们希望将受激布里渊散射作为相位共轭镜,与激光放大级一起构成一个能够补偿激光放大级中由于在高重复率下热透镜效应引起的相位畸变的双程激光放大系统,不仅具有高的光脉冲能量输出,而且光束的发散角要小.

第2章 球形粒子对光的单次散射

在粒子对光的散射问题中,首先要解决的是单个粒子对光的散射,它是多重光散射等进一步问题的基础。所谓单次散射,即认为散射粒子的浓度很低,以至于发生二次以上的多重光散射的概率很小,可以忽略不计,所以归结为被一个粒子散射的过程。而球形粒子对平面平行入射波的光散射解,已在二、三十年代由 Mie 的 Debye 给出了从严格电磁场理论得到的解,它是一个电磁场的边值问题。理论上已经证明,如果物体的表面能够表示为正交坐标,如球坐标对应的球体,柱坐标对应的圆柱体,椭球坐标下的椭球体等,电磁场边值问题都有严格的解析解形式,但其表达式也是非常复杂的,因为涉及到许多特殊函数的计算。而一般形状的物体的光散射,只有利用工程电磁场的方法才能加以解决,如有限元法,矩量法。在本章中,讨论粒子对光的散射,只限于球形粒子对平面平行入射波的散射,主要的目的是为了给出一些计算结果,一方面对基本的小粒子光散射问题有一个完整的描述,另一方面是为了第 4 章的多重光散射的解作基础,如果脱离单次散射而直接进入多重散射,无论从计算上,理解上还是物理概念的连续性上都会有一定的困难。

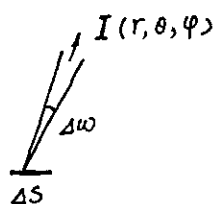
在应用上,单次散射的解可用于微米级粒子的尺寸测定,大气气溶胶,水汽凝成物,海洋中的非溶解物等等领域的研究。球形粒子的单次散射的解只取决于粒子的介电常数,及粒子半径与波长的比值,对于光波,微波,声波,有许多概念是一致和相同的。

§ 1. 小粒子光散射的基本概念

本章考虑的粒子对光的单次散射,意味着具有下列的限制:

1. 散射光频率=入散光频率
2. 独立散射,即粒子之间的间距足够大,对于单独一个粒子讨论散射,而不计及其它粒子存在的影响,散射是强度的叠加,而相位之间无一定的关系。
3. 单次散射,如果一次散射之后的人射光衰减很大,以至于另一个粒子的受照光远不同于入射光,则应考虑多重散射,那样的话,若 M 个粒子的散射光强为 I , 则 $2M$ 个粒子的散射光强就不是 $2I$ 。通常当光学厚度 $\tau I < 0.1$ 时,可以看作单次散射, $0.1 < \tau I < 0.3$ 时就应考虑二次散射。

光强的定义: I

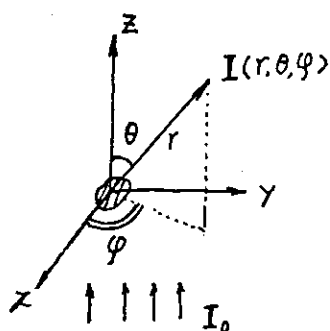


指通过单位面积 Δs 的, 在单位立体角 $\Delta \omega$ 内的能流密度.

单位: $J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot rad^{-1}$

散射函数: $S(\theta, \phi)$

单个粒子的散射波在远场可以视为球面波, 则



$$I(r, \theta, \phi) = \frac{I_0 S(\theta, \phi)}{k^2 r^2}$$

可见 $S(\theta, \phi)$ 是无量纲参数, 与粒子的性质, 及入射光的频率, 偏振有关.

相函数: $F(\theta, \phi)$

$$\text{定义 } F(\theta, \phi) = \frac{S(\theta, \phi)}{k^2 C_{sca}}$$

其中 C_{sca} 为散射截面, 具有面积的量纲

散射, 衰减, 吸收截面 C_{sca} C_{ext} C_{abs} :

C_{sca} 定义为: 假设全部方向上的散射光能流的总和, 等于入射光在面积为 C_{sca} 的能流, 则有

$$I_0 C_{sca} = \int_S I(r, \theta, \phi) ds \quad ds = r^2 d\omega = r^2 \sin \theta d\theta d\phi$$

$$I_0 C_{sca} = \frac{I_0}{k^2 r^2} \int_{4\pi} S(\theta, \phi) r^2 d\omega$$

$$C_{sca} = \frac{1}{k^2} \int_{4\pi} S(\theta, \phi) d\omega$$

$$\int_{4\pi} F(\theta, \phi) d\omega = 1$$

所以 $F(\theta, \phi)$ 是归一化的角向散射光强度分布函数.

如果粒子存在吸收, 那么同样可以定义吸收截面 C_{abs} 和总的衰减截面

$$C_{ext}, C_{ext} = C_{sca} + C_{abs}$$

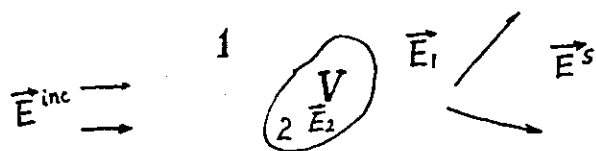
它的意义是, 光由于粒子的散射和吸收, 造成的总的入射光强的衰减为这两部分的之和. 常用的还有称为有效因子(大多数情况下就称为截面)的三个参数来表示散射, 吸收和总的衰减, 它们是 Q_{ext} , Q_{sca} , Q_{abs}

$Q = C/G$, G 为几何截面, 对球形粒子而言, $G = \pi a^2$, a 为粒子的半径.

在大部分的计算中, 通常是给出 Q_{ext} , Q_{sca} , Q_{abs} , 只要记住它们与 C_{ext} , C_{sca} , C_{abs} 之间相差的是粒子的几何截面.

§ 2. 小粒子光散射的电磁场理论

散射问题的严格解上属于电磁场理论的.



如图所示, 在区域 1 中有人射波 E^{inc} , 宏观散射体 V 对应的区域为 2, 散射问题是求解区域 1 中的总场 E_1 和区域 2 中的场 E_2 , 其中 $E_1 = E^{\text{inc}} + E^s$, E^s 就是所要求的散射场.

设入射为时谐电磁波 $E(\mathbf{r}, t) = E(\mathbf{r})e^{i\omega t}$, 其中的 $E(\mathbf{r})$ 满足

$$\begin{aligned} \text{region 1. } \nabla \times \nabla \times E_1(\mathbf{r}) - \omega^2 \mu_1 \epsilon_1 E_1(\mathbf{r}) &= 0 \\ \text{region 2. } \nabla \times \nabla \times E_2(\mathbf{r}) - \omega^2 \mu_2 \epsilon_2 E_2(\mathbf{r}) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A})$$

$$\begin{aligned} \text{边界条件: } \mathbf{n} \times (E_1 - E_2) &= 0 \\ \mathbf{n} \cdot (\epsilon_1 E_1 - \epsilon_2 E_2) &= 0 \end{aligned} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} E_1(\mathbf{r}) = E^{\text{inc}}(\mathbf{r})$$

如果散射体 V 的边界能够表示为正交曲线坐标系中的一个坐标的话, 那么边界条件在形式上会比较简单. 因为解通常用坐标分离的本征函数来作展开, 如果边界正好对应于一个坐标, 则展开式在边界上的形式是简单的. 在这种条件下的方程 (A) 式的解法在许多的教科书中都有介绍.

一般形状的粒子的散射问题, 可以将微分方程化为积分方程的形式, 然后通过数值方法来求解. 积分方程的好处在于可以将边界条件一起纳入方程之中, 而积分方程的解法在数学理论和计算理论中有许多的方法, 但解的精度往往要随离散化单元的个数的增加而提高, 因此计算量是很大的, 在此我们给出一般的积分方程形式.

$$\text{设入射平面波为} \quad E^{\text{inc}} = E_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$$

则散射体外的总电场为 $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^{inc}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}^s(\mathbf{r})$ 由下面的公式求得

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \frac{1}{4\pi} \nabla \times \nabla \times \int_V \frac{[\varepsilon(\mathbf{r}') - 1] \mathbf{E}(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}}{R} d\mathbf{r}'$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}' - \mathbf{r} \quad \mathbf{r} \in \bar{V}$$

要注意的是, 在这里 $\mathbf{r}$ 是在 V 之外, 而积分号中的 $\mathbf{E}(\mathbf{r}')$ 是 V 之内的电场. 只有将 V 内的电场求得之后, 才能利用此式求解外部的散射场.

V 内的电场满足下面的积分方程

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \frac{1}{4\pi} \nabla \times \nabla \times \int_V \frac{[\varepsilon(\mathbf{r}') - 1] \mathbf{E}(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}}{R} d\mathbf{r}' - (\varepsilon(\mathbf{r}) - 1) \mathbf{E}(\mathbf{r})$$

$$\mathbf{R} = \mathbf{r}' - \mathbf{r} \quad \mathbf{r} \in V$$

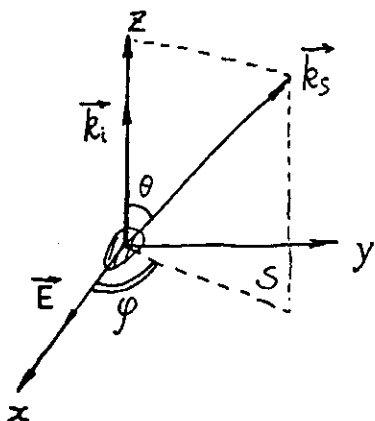
这里 $\mathbf{E}(\mathbf{r}')$ 都在 V 之内.

由于这种方法是对体积的积分, 因此称为体积分法. 运用电磁场的 Green 定理可以将体积分化为面积分方程, 就变为了表面积分方程法. 我们将在以后的章节中进行讨论.

§ 3. 球形小粒子的 Mie 散射解

球形粒子的平面波入射解最早是由 Mie 对于导电球体给出了严格的解析解, 后来 Debye 将它推广到一般的介质球, 所以在以后的标准教科书中, 推导方法都采用 Debye 的解法, 虽然还是称之为 Mie 散射解.

在球坐标中, 电场有三个分量 E_r, E_θ, E_φ , 当考虑远场解时, E_θ, E_φ 随 $1/r$ 衰减, 而 E_r 则随 $1/r^2$ 衰减, 所以一般是不计 E_r 分量的, 那就是说将散射波在远场视为球面波.



如左图所示, 设由散射光方向 $\mathbf{k}_s$ 与入射光传播方向 $\mathbf{k}_i$ 构成的散射平面 S 与入射光电场偏振方向 $\mathbf{E}$ 的夹角 ϕ , $\mathbf{k}_s$ 与轴的夹角为 θ , 则有

$$E_\theta = -\frac{i}{kr} e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r} - i\omega t} \cos \phi S_2(\theta)$$

$$E_\varphi = \frac{i}{kr} e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r} - i\omega t} \sin \phi S_1(\theta)$$

其中:

$$S_1(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \Pi_n(\cos \theta) + b_n \Gamma_n(\cos \theta)\}$$

$$S_2(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{b_n \Pi_n(\cos \theta) + a_n \Gamma_n(\cos \theta)\}$$

$$a_n = \frac{\varphi'_n(y)\varphi_n(x) - m\varphi_n(y)\varphi'_n(x)}{\varphi'_n(y)\xi_n(x) - m\varphi_n(y)\xi'_n(x)} \quad x = ka = \frac{2\pi}{\lambda}a$$

$$b_n = \frac{m\varphi'_n(y)\varphi_n(x) - \varphi_n(y)\varphi'_n(x)}{m\varphi'_n(y)\xi_n(x) - \varphi_n(y)\xi'_n(x)} \quad y = mx = mka$$

a 为粒子的半径, m 为粒子的复折射率.

$$\begin{cases} \Pi_n(\cos \theta) = \frac{dP_n(\cos \theta)}{d \cos \theta} \\ \Gamma_n(\cos \theta) = \cos \theta \Pi_n(\cos \theta) - \sin^2 \theta \frac{d\Pi_n(\cos \theta)}{d \cos \theta} \end{cases}$$

$P_n(\cos \theta)$ 为 n 阶 Legendre 函数

$$\varphi_n(x) = x j_n(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}(x)$$

$$\xi_n(x) = x j_n(x) + x n_n(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}(x) - i \sqrt{\frac{\pi x}{2}} N_{n+\frac{1}{2}}(x)$$

其中 $j_n(x)$, $n_n(x)$ 为球 Bessel 和球 Neumann 函数 $J_{n+1/2}(x)$, $N_{n+1/2}(x)$ 为对应的柱 Bessel 和柱 Neumann 函数, 因此计算中将涉及到复宗量的球 Bessel 函数的计算, 而球 Neumann 函数只是实宗量的.

以下是散射计算中的一些参量的计算:

$$F(\theta, \varphi) = i_2(\theta) \cos^2 \varphi + i_1(\theta) \sin^2 \varphi$$

$$i_1(\theta) = |S_1(\theta)|^2 \quad i_2(\theta) = |S_2(\theta)|^2$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{ext}} &= \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n) \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \operatorname{Re}\{S(0)\} \end{aligned}$$

$$S(0) = S_1(0) = S_2(0) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(a_n + b_n)$$

$$Q_{\text{sca}} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{ |a_n|^2 + |b_n|^2 \}$$

如果入射光是完全无偏振的(自然光入射), 那么 $\overline{\cos^2 \varphi} = \overline{\sin^2 \varphi} = \frac{1}{2}$

$$F(\theta, \varphi) = \frac{1}{2} (i_1(\theta) + i_2(\theta))$$

在上面的讨论中都是假设了球粒子的外部介质的折射率为 1, 如果外部折射率为 m_1 而粒子的折射率为 m_2 , 则计算中 m 取为相对折射率, 即 $m = m_1/m_2$, x, λ 变为 $\lambda = \lambda_{\text{vac}} / m_1$ $x = 2\pi m_1 / \lambda_{\text{vac}}$

计算过程中, 所涉及的特殊函数, 都可以在通常的计算数学的书中找到.

关于 a_n, b_n 中 n 取到多少项, 有以下的经验公式:

$$n = \begin{cases} x + 4x^{1/3} + 1 & 0.02 \leq x \leq 8 \\ x + 4.05x^{1/3} + 2 & 8 \leq x \leq 4200 \\ x + 4x^{1/3} + 2 & 4200 \leq x \leq 20000 \end{cases}$$

或取 n 使得

$$|a_n(x, m)|^2 + |b_n(x, m)|^2 < 1.0 \times 10^{-14}$$

§ 4. Mie 散射的计算

前已指出, 单个球形粒子的散射主要反映在以下四个主要参数:

$$F(\theta, \phi), C_{\text{ext}}, C_{\text{sca}}, C_{\text{abs}}$$

它们对于粒子性质的参量 a, m 是十分复杂的函数, 相对角分布除与 m 有关外, 与 a, λ 的关系是二者和组合 $2\pi a/\lambda$, 一般 m 的色散率很小, 所以角分布主要取决于波长与粒子半径的比值. 严格地讲 m 是光波长的函数.

根据粒子的半径和折射率大小的不同, 散射解分为以下四种情况:

1. 对于粒子尺寸远小于光波长, 可以有 Rayleigh 散射近似, 强度反比于波长的四次方.
2. 当 $2\pi a(m-1)/\lambda \ll 1$ 时, 称为 Rayleigh-Gans 散射近似.
3. 当粒子尺寸远大于波长时, 则是用 Fraunhofer 作为近似.
4. 粒子尺寸接近于波长, 称为 Mie 散射解, 没有近似.

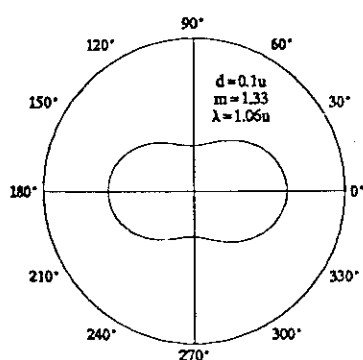
§ 4.1 典型的相函数图

散射解的最为直观表示就是散射光强度随角度的分布. 图2-1 是入射光完全无偏振的自然光, 三种典型粒子尺寸的散射角分布图, 对 C_{ext} 归一, 因此它就是相函数图.

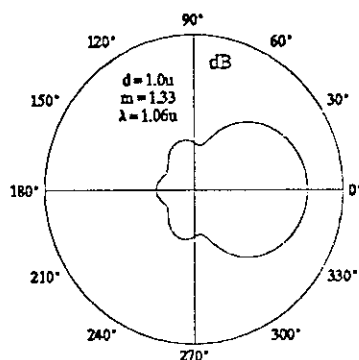
从图中可以看出, 当粒子直径 $d=2a$ 很小时, 散射角分布接近于 Rayleigh 分布, 前后向的散射强度相差不多. 当 d 接近于波长时, 角分布已明显地与 Rayleigh 的分布不同, 且前后向有接近于二个数量级的差别. 而当粒子尺寸远大于波长时, 不仅出现了前后明显的差别, 而且存在许多局部的峰值.

相同的特征是: 1. 前向总的散射强度大于后向总的散射强度.

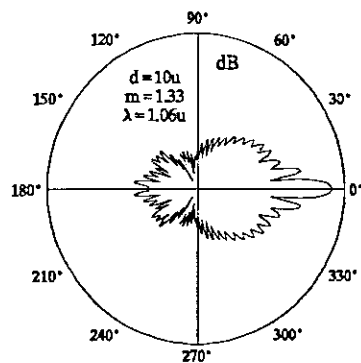
2. $\theta=0$ 时, 一定是最大值



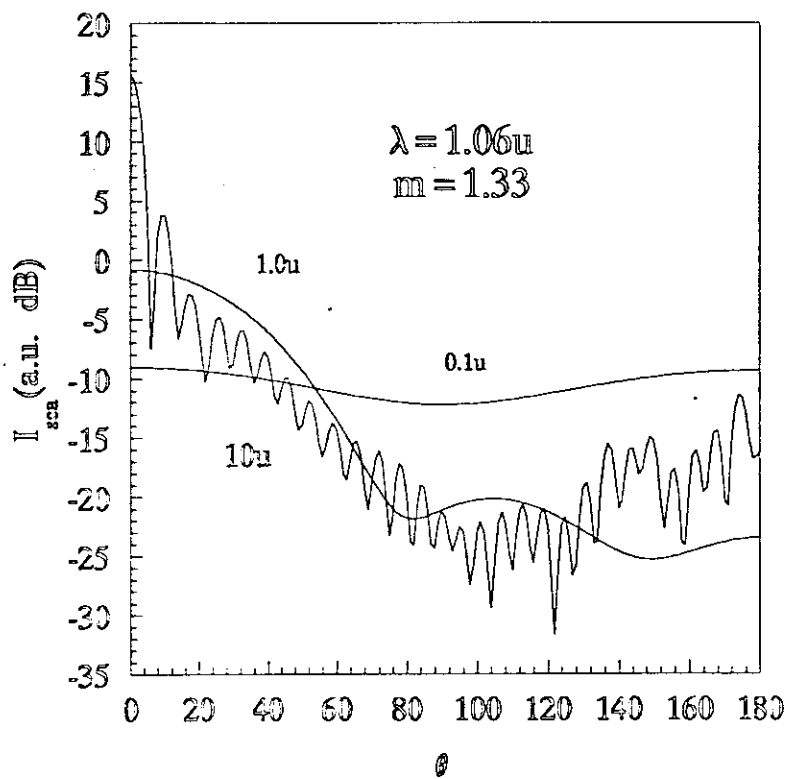
粒子尺寸可以认为是远小于光波长的散射角分布图



粒子尺寸接近于光波长的散射角分布图



粒子尺寸远大于波长的散射角分布图



比较三种典型尺寸的粒子的散射强度角分布图

图2-1 (横坐标为散射角, 纵坐标为散射强度)

§ 4.2 折射率 m 为实数

当折射率 m 为实数时, 粒子对光只有散射作用而无吸收作用. 折射率越大, 或者说相对外部介质, 球的相对折射率越大, 意味着与介质的区别明显, 则散射就越大; 而 m 越小, 那么在光学性质上球粒子与外部介质相差无几, 散射作用就小, 可以想象, 当折射率为 1 时, 就没有任何的散射现象. 图 2-2 给出了随折射率 m 变化的散射相函数图, 可见以上的分析是正确的.

由于散射对 d, λ 的依赖关系只取决于比值 $x = \pi d / \lambda$. 图 2-2 是散射截面在 x, m 不同时的与 θ 的关系.

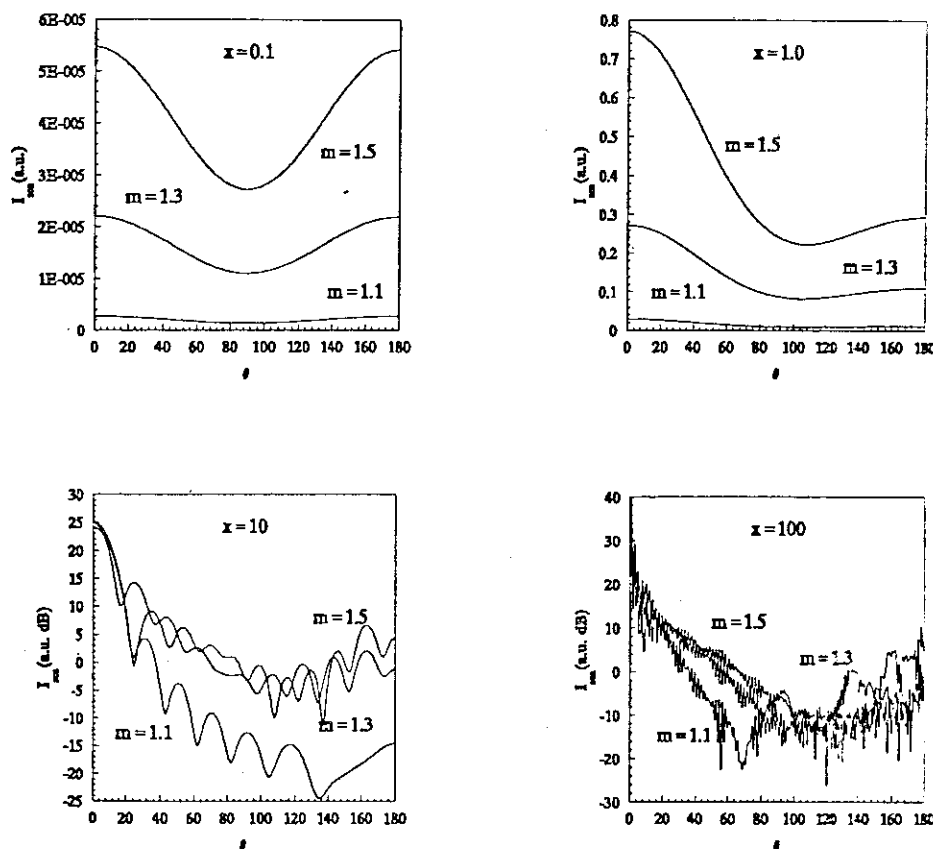


图2-2 (纵坐标为散射强度, 横坐标为散射角)

从上图中可以看出:

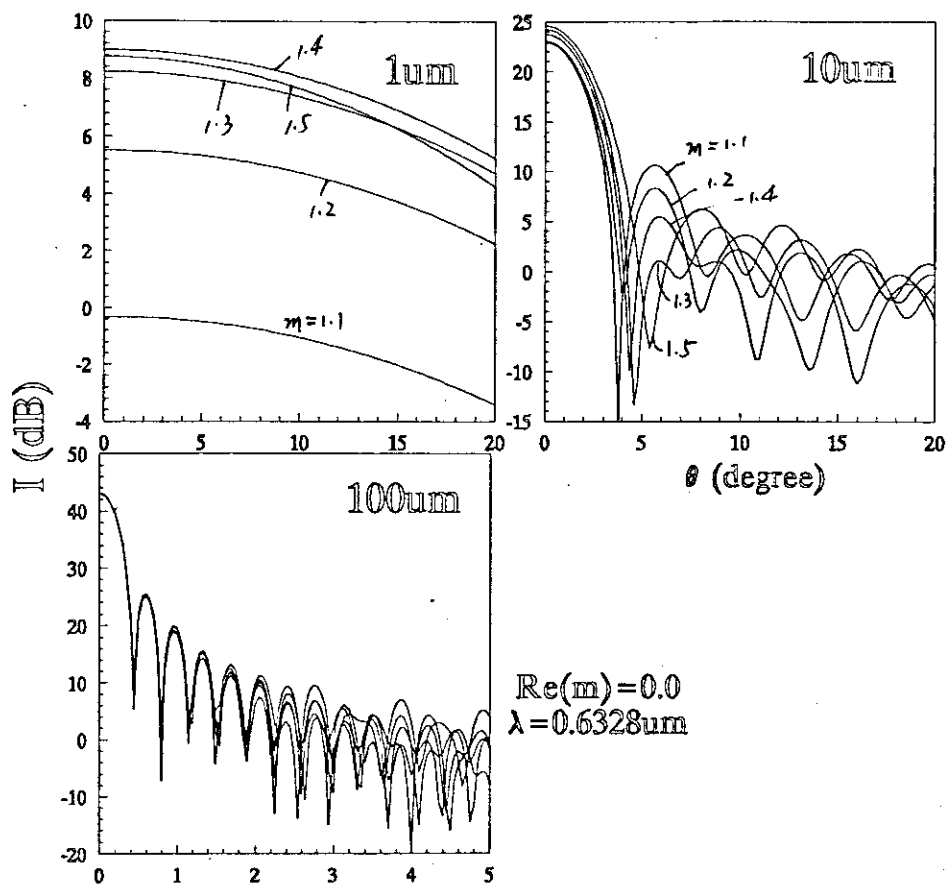
在 x 较小时($x=0.1$), Rayleigh 散射的形状基本不变, 散射随 m 的增大而增大;

x 中等时($x=1.0$), 前向散射随 m 的增加比后向为快;

x 较大时($x=10$), 前向 10 度内基本不变, 其余部分随 m 的增大而增大.

x 很大时($x=100$), 在整体上仍随 m 的增大而增大.

前向散射在很多时候是比较关心的问题, 如粒子大小的测定, 我们单独对之进行分析:


 图2-3 前向区域散射强度与折射率 m 的依赖关系图

对于粒子尺寸远大于波长时 (上图 $d=10, 100$), 在前向的一定范围内, 散射强度基本不随 m 的变化而变化, ($d=10$, 大约在 5 度内, $d=100$, 大约为 2 度) 这就是通常所说的 Fraunhofer 衍射区. 在这一区间中, 散射角强度的分布用 Fraunhofer 衍射的计算公式表示, 即当 $X \gg 1$, 且 θ 限定在前向很小的范围内时, 有

$$I(\theta) = \frac{I_0}{\theta^2} \left(\frac{d}{2} \right)^2 J_1^2(x\theta)$$

公式中只有关于粒子几何量 d , 而无粒子的性质质量 m , 从图中看是的确比较符合的. 此式是小角衍射法测定粒子尺寸的基本公式. 而当粒子尺寸接近于波长时, 从图中可知, 散射强度即使在很小的角度时, 也是与 m 有明显的关系, 这就是说, 再用 Fraunhofer 衍射来近似是不可靠的. 粒子尺寸接近于波长时的小角散射测定粒子尺寸法, 由于对 m 的依赖性将影响测量的准确性.

为了反映散射的总体性质, 必须计算 Q_{sca} (m 为实数时, $Q_{\text{sca}}=Q_{\text{ext}}, Q_{\text{abs}}=0$).

图 2-4 是散射截面在 m 不同时与 x 的关系.

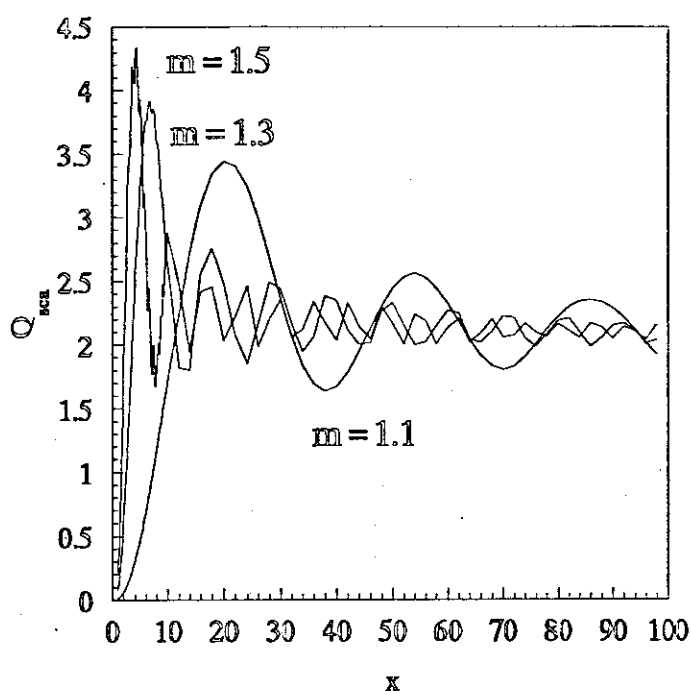


图2-4 (散射截面在折射率不同时, 与粒子尺寸参数 x 的关系)

随着 x 的增大, 散射截面振荡地趋近于2, m 越大, 趋近的速度越快. 而在 x 较小的地方, 散射截面随 x 的增加而增加, 达到一最大值后开始振荡地趋向于2. m 越大, 这一最大值也越大. 这一上升区间对应于 Rayleigh 散射, 由 Rayleigh 散射的理论可知:

$$Q_{sca} = \frac{32}{27} x^4 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2$$

$$f(m) = \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad \frac{df}{dm} > 0$$

可见随 x 的上升速度随 m 的增加而增加.

固定 x , 计算散射截面随 m 的变化, 得到图 2-5.

当 x 小时, 散射截面随 m 增加而增加.

当 x 大时, 散射截面随 m 增加而趋近于2, 符合上述的讨论.

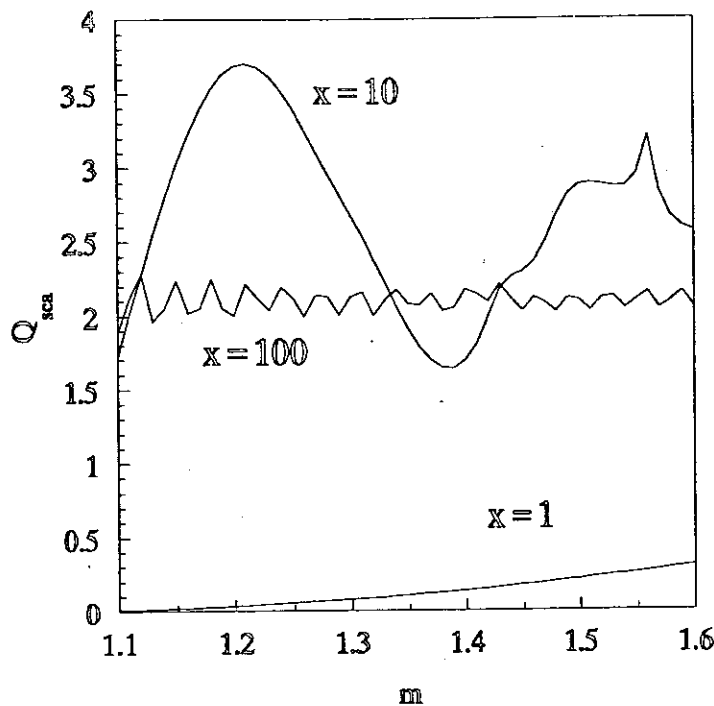


图2-5 (散射截面在粒子尺寸不同时, 与折射率的关系图, 从中可以看出当 $x=10$ 左右时, 折射率不同, 散射截面有很大的变化范围)

§ 4.3 折射率 m 为复数

当折射率为复数时, 意味着粒子在对光进行散射的同时, 还存在着吸收。

设 $m = \text{Re}(m) + i \text{Im}(m)$

图 是 $\text{Re}(m)$ 不变时, 而 $\text{Im}(m)$ 变化时的散射相函数计算图 2-6.

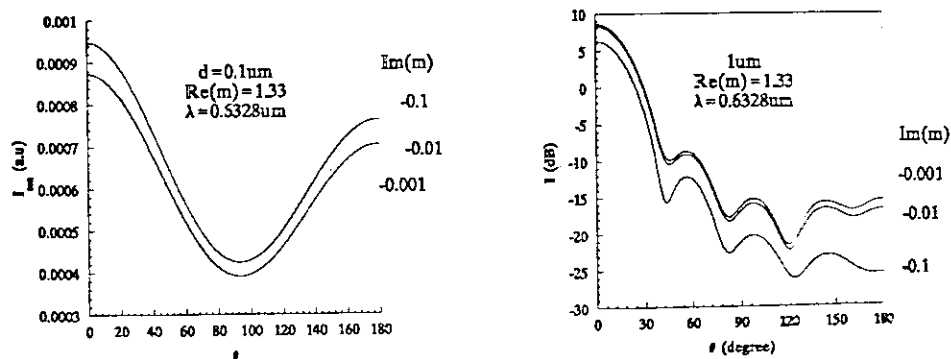
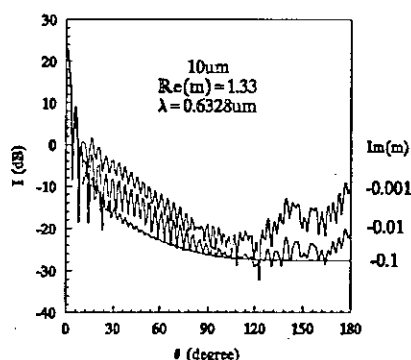


图 2-6 (散射强度角分布随粒子折射率虚部变化图)



可以看到,对于小的粒子 $d=0.1\mu\text{m}$, 折射率虚部从 -0.001 变化到 -0.01 , 散射基本上是没有变化的(两条线几乎是合在一起); 而对于 $d=1\mu\text{m}$ 而言, 略有变化; 当粒子为 $d=10\mu\text{m}$ 时, 变化已十分明显. 所以粒子大, 受粒子吸收的存在的影响就大.

随 $\text{Im}(m)$ 的增加, 散射强度角分布整体变化在粒子的大小不同时也表现出不同:

粒子很小时 ($d=0.1\mu\text{m}$), 散射随 $\text{Im}(m)$ 绝对值的增加而增加, 散射角分布的形状大致不变.

粒子尺寸中等和较大时 ($d=1, 10\mu\text{m}$), 散射随 $\text{Im}(m)$ 绝对值的增加而下降, 并且除前向峰外, 局部峰逐渐得到平滑, 粒子越大越为明显. 对于 $d=100\mu\text{m}$, 使 60° - 180° 度区间基本成一直线. 对于 $d=1\mu\text{m}$ 的中等粒子而言, 吸收的存在也是主要影响后向散射.

因此总的来讲, 吸收的存在主要是对非前向散射的影响, 其范围及程度随粒子尺寸的增大而增大, 也就是说大粒子易使散射角分布由于粒子少量的吸收性存在而强烈地受到改变.

对于前向散射部分由于吸收存在的影响, 单独给出计算图2-7:

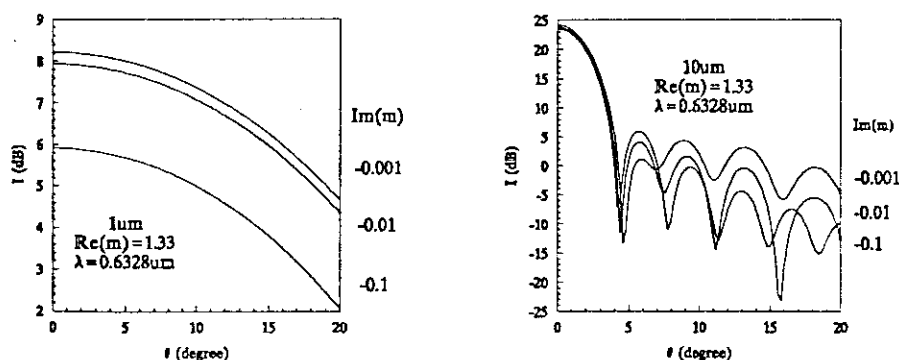
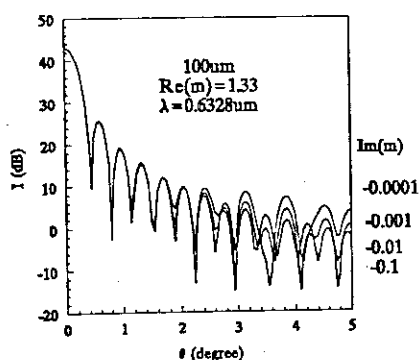


图2-7 (前向区域散射强度角分布随粒子折射率虚部的变化)



前向散射受粒子吸收的影响与随粒子折射率实部的关系的讨论是相同的. 即对于较大的粒子也存在一 **Fraunhofer** 衍射区, 在此区间内, 散射可以用 **Fraunhofer** 衍射来近似, 散射强度的大小基本不随折射率的虚部而变化. 有效的范围十分接近于在对折射率实部的讨论中得出的对 $d=10\mu\text{m}$, 大约 5 度, $d=100\mu\text{m}$, 大约为 2 度. 但对于粒子尺寸接近于波长时, 前向散射强度仍明显地依赖于粒子的吸收性质, 不能用 **Fraunhofer** 衍射来近似.

图 2-8 给出了在粒子尺寸在不同的大小时, 总的衰减截面, 散射截面, 和吸收截面随折射率虚部的变化:

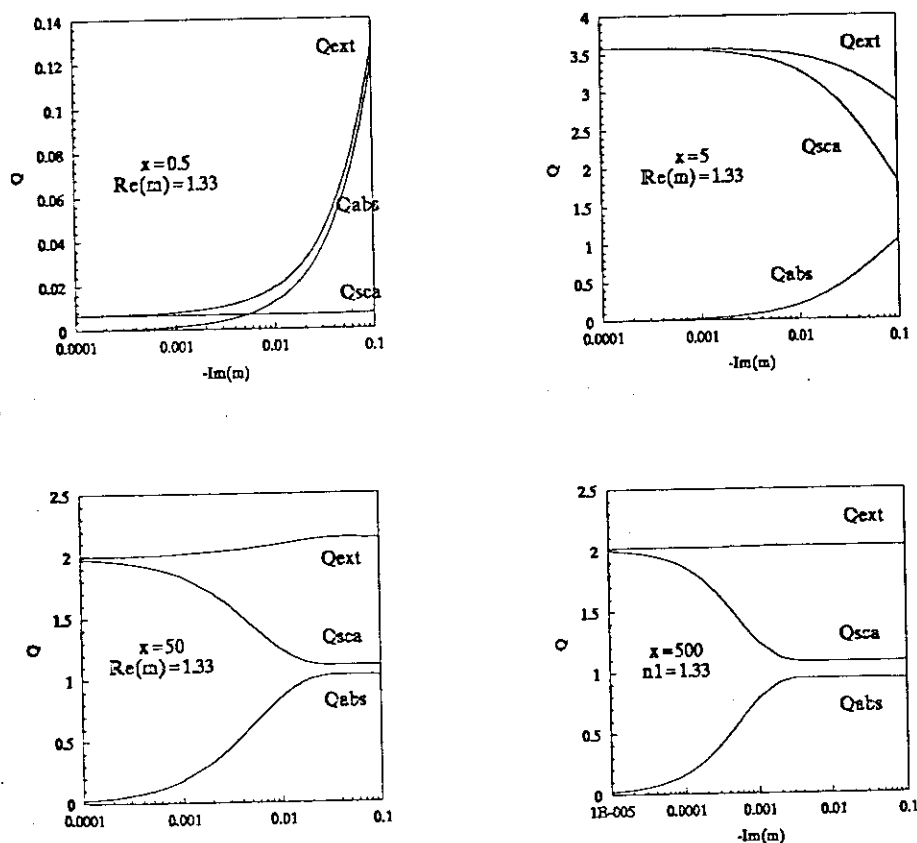


图 2-8(粒子存在吸收时, 三种散射截面参数随粒子折射率虚部的变化)

粒子尺寸 $x=0.5$ 时, 大致为 **Rayleigh** 散射, 折射率虚部的增加对散射过程的影响主要是增加了粒子对光的吸收, 而纯散射部分并无大的变化.

粒子尺寸接近于波长和比波长小时, 粒子对光的吸收随折射率虚部的增加而增加, 对光的纯散射则为减少; 吸收截面最大增加到1, 即为粒子的几何截面; 散射最小减少到1, 也是粒子的几何截面. 但是很明显, 增加到1和减少到1随折射率虚部增加的快慢是粒子越大越快. 图2-9 就是计算了在折射率虚部不同时, 散射, 衰减和吸收截面(从上到下)随粒子大小的变化(其中的上两张图左右是表示相同的计算结果, 只是为了表示的明显起见, 右图的纵坐标用对数坐标)

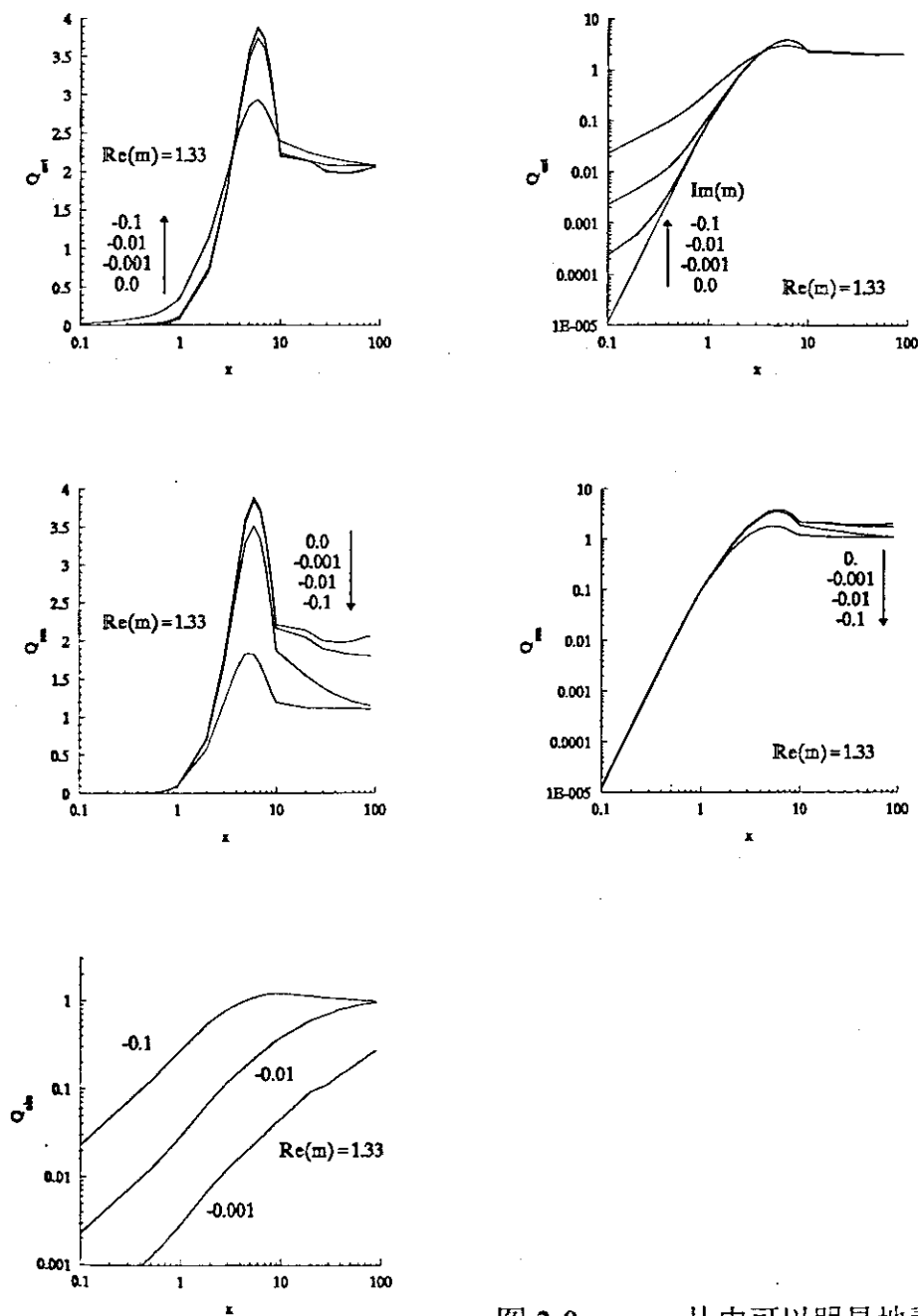


图 2-9 从中可以明显地看出:

1. 对于小的粒子 $x < 1$, 折射率虚部的增加只是增加了粒子对光的吸收, 而散射并无明显的变化(比较衰减截面图和散射截面图).

2. 在 $x=0.1\text{---}10$ 这一区间内吸收截面随 x 的变化是线性的, 且斜率大致是相同的. 这就是说 C_{abs} 与 x 的三次方成正比即粒子的体积成正比. 如果认为这一区间是 Rayleigh 散射的话, 由理论可知:

$$Q_{\text{abs}} = -4x \operatorname{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad \text{可见是比较符合的.}$$

3. 由图 2-9 看, 吸收存在时, 只有在中间峰值附近, Q_{ext} 随吸收的增加而减小, 在其它的区间都是折射率虚部大的总的衰减大, 所以结合图 2-8 看, 只有 $x=5$ 那张图随虚部的增大而减小.

4. 粒子对光的吸收随 x 和折射率虚部的增加而增加, 但是不会大于 1, 即粒子对光的吸收最大为粒子的几何拦光截面积.

§ 5. 对计算结果的一些讨论

通过本章的计算, 一方面是为第 4 章的多重光散射计算提供单次散射的相函数和散射截面参数, 另一方面针对现有的粒子尺寸测量角谱分析法, 指出其中的问题, 如散射角分布与粒子折射率的依赖性及远小于光波长的粒度角谱分析法的无效性. 在此对这些问题作一简要的说明.

一般的粒子尺寸光散射测量法是基于不同大小的粒子, 它们的散射角分布的不同而进行的. 如果半径为 r 的球形粒子的相对数密度为 $n(r)$, 对应的散射强度角分布函数 (在一固定入射光波长下) 为 $i(r, m, \theta)$, 则具有尺寸大小从 $r_{\min}$ 到 $r_{\max}$ 的粒子体系, 从角谱方法反演粒度谱 $n(r)$ 的公式为

$$I(\theta) = A \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} i(r, m, \theta) n(r) dr \quad m \text{ 为粒子的折射率}$$

其中 $I(\theta)$ 是在某一固定入射光波长下测量到的粒子体系的散射光强度角分布, A 为与测量体系有关的常数. 当 $I(\theta)$ 和 $i(r, m, \theta)$ 已知, 就可以计算出粒度分布函数 $n(r)$. 但是通过该式反演时在以下两种情况下不能给出解:

1. 如果 $i(r, m, \theta)$ 与 r 无关, 即粒子的尺寸远小于光波长的瑞利散射区, 由于单个粒子的散射角分布为 Rayleigh 分布, 虽然散射强度与粒子半径有 6 次方的关系, 但分布函数 (即相对散射强度的分布) 与粒子尺寸无关, 而粒子的绝对数密度在测量中是未知的, 所以上面的公式变为

$$I(\theta) = A \frac{1}{2} (1 + \cos^2 \theta) \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r^6 n(r) dr$$

此时积分号中已不存在与 θ 有关的项, 所以反演是无法进行的. 从物理意义上讲, 在这种情况下, 粒子大小不同所表现的在角谱上的差别已不存在, 而角谱测量反演的依据就是利用不同大小粒子的散射强度相对角分布的差别. 也就是说粒子

大小的不同从散射角谱上不能得到体现,因此对大小远小于光波长的粒子用角谱分析法是不可行的.

2. 当粒子的尺寸接近于光波长和远小于光波长时,由本章的计算表明,单个粒子的散射角分布与粒子的折射率有明显的依赖性,即 $i(r, m, \theta)$ 与 m 有关. 通常的粒度分析仪是用一种已知尺寸和折射率的样品来进行定标的(如玻璃球粉). 所以如果被测样品与用来定标的样品不同,则由于折射率不同,单个粒子的散射角分布函数是不同的,除非用标准的被测样品再进行定标,这往往是不可能的. 所以,用一种标准样品定标的粒度仪从理论上讲不能对不同性质的被测样品进行粒度分析. 只有当粒子远大于光波长时,由于都可以用 **Fraunhofer** 衍射来近似前向散射角分布,而它与粒子的折射率无关,才能用角谱分析法对粒子进行粒度分析.

从以上的讨论看出,为了对尺寸接近于和小于,远小于光波长的粒子进行粒度的测量,必须用其它的方法. 在第3章中,将介绍动态光散射法,它是一种只与粒子尺寸有关而与粒子折射率无关的散射测量方法.

§ 6. 小结

因为对于球形粒子的单次散射有解析解的存在,所以在本章中我们的主要结果是给出了在不同的粒子大小和折射率下,即在不同的粒子性质下的单次散射的计算. 其中折射率又分为虚部为零(实数)和虚部不为零两种情况. 对计算结果进行了一定的分析.

计算的目的在于为第4章的多重散射的计算作先导,因为没有单次散射的相函数是无法进行下一步的多重散射分析的.

从分析的结果看,对于实际的应用中的一些问题,如粒子大小的测定,得到了当粒子接近于波长时,用 **Fraunhofer** 衍射来近似无效的结论,因为前向散射的大小和分布已与粒子的折射率有关. 而当粒子尺寸比波长小许多时,由于散射的角分布与粒子大小无关,因此也不能通过散射角分布的测量来测出粒子的大小. 为了解决这一问题,在接下去的第3章中,我们引入动态光散射方法来讨论对于不依赖于粒子折射率,而仅与粒子的几何大小有关的光散射方法来测定粒子的大小.

第3章 动态光散射理论简介

§ 1. 引言

所谓动态光散射(Dynamic Light Scattering)是指利用散射光信号的时间变化来推断散射体系内部性质的一种光学方法. 动态光散射最早的研究是1914年, L.Brillouin 发表的一篇短文中提及的由于热激发,在各向同性体系中的密度涨落,使得在散射光中有一定的频率分布的现象. 密度涨落对应声波的存在,也就是存在一种宏观的运动特性. 简单地说,当物体处于运动状态时,对光波的散射将有 Brillouin 频移,或 Doppler 频移,这是众所周知的现象. 在小粒子光散射中,当粒子分散在液体中时,由于液体分子的热运动,小粒子将作无规则的 Brown 运动,因此散射光的频谱相对于入射的单色光有一确定的频谱展宽. Brown 运动的剧烈程度是由小粒子及分散液体的动力学性质所决定的,粒子的尺寸小,则 Brown 运动的剧烈程度大,对应的散射光的频谱展宽越大. 所以通过测量散射光的频谱分布就可以估计出粒子的尺寸. 从时间的角度看,频谱的展宽对于在时间域上,是散射光的时间相干性的降低,因而粒子越小,散射光的相关时间越短,测量散射光的相关时间的大小也能估计粒子的尺寸. 动态光散射技术就是从频谱和时间域两个方面来分析微小散射体的粒度和形状等参数,但是一般在实际的测量中,散射光的频谱展宽是很小的,因此在大部份的情况下是通过测量散射光的相关时间来确定粒子性质的,所以动态光散射又称为光子相关谱学.

在上一章中,我们已经看到当粒子的尺寸接近于光波长或小于波长时,散射光的角分布与粒子的折射率有明显的依赖关系,这就是说不能用散射光角分布的测量来估计粒子的尺寸. 特别是当粒子远小于波长时,散射光的角分布是 Rayleigh 分布,这时不论粒子的大小如何,散射角分布都是相同的,因此无论是用 Fraunhofer 衍射或 Mie 散射的方法测量粒子的尺寸都是行不通的. 动态光散射方法用于粒子尺寸的测量与前述的两种方法相比主要用于测量粒子尺寸小于波长的情况,它的有利之处在于该方法与粒子本身的物理性质无关,而只与粒子的几何形状和大小有关,这一点正是动态光散射用于粒子尺寸测量的基础所在.

在本章节中给出动态光散射的基本概念以及用动态光散射方法测量粒子尺寸的原理. 由于在时间域上容易对散射光信号进行分析,即通过相关时间的测量估计粒子的尺寸,因此我们根据随机信号的重建理论,用计算机模拟了动态光散射的时间域信号,对该信号用经典的相关函数法进行了计算,同时提出了用分形几何学的方法对信号进行分析,得到分形维数与粒子尺寸的关系.

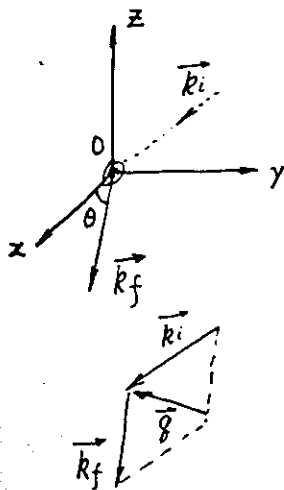
§ 2. 动态光散射理论

§ 2.1 问题的提出

由粒子光散射理论可知, 当粒子尺寸远小于光波长时, 它的散射光角分布就趋向于 Rayleigh 散射的角分布, 因而从角谱分析上是无法区别出粒子的尺寸的. 因为用任何实验方法去测量对象的思想都应该是利用不同对象存在不同的反应量这一事实而进行的, 对于粒子大小大于或接近于光波长时, 由 Mie 散射理论的计算可知对于不同大小的粒子, 散射的角分布是不同的, 所以可以从散射角谱的测量得到粒子的尺寸. 而对于尺寸远小于光波长的纳米级粒子, 散射角分布是完全相同的, 散射的强度与粒子的大小有关, 但是在实际情况下我们不可能对于单个粒子进行散射光的分析, 往往是有许多粒子的粒子体系, 所以总的散射光强度还与粒子的浓度有关, 而浓度也是不知道的. 从粒度分析看, 不希望对粒子的浓度进行确定化. 所以必须用一种与粒子浓度无关, 且又能反映粒子尺寸的参数来分析. 动态光散射就是利用了散射光的相关时间这一参数求粒子的大小. 相关时间在粒子浓度不大的情况下(不计及多重散射)只与粒子的形状和大小有关. 不同大小的粒子的相关时间是不同的, 所以我们就找到了一个能反映粒子大小的参数. 进行这样分析的前提是粒子处于无规则的 Brown 运动之中.

§ 2.2 散射光与涨落

考察包含大量粒子的分散体系(粒子分散在液体中), 并处于无规则的 Brown 运动之中, 以一束角频率为 ω_i 的单色平面偏振光作为入射光源, 沿 X 轴方向入射到体系之中. 如果把坐标原点置于散射介质中的某一基准粒子上, 并在 R 方向观察散射光的强度, 则 R 与 X 轴的夹角称为散射角 θ . $\mathbf{k}_i$ 和 $\mathbf{k}_f$ 分别为入射光和散射光的波矢量. 设 n 为分散液体的折射率, λ 为入射光和散射光的波长, 而 $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ 称为散射矢量, 则因为 $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$,



$$q = |\mathbf{q}| = \sqrt{|\mathbf{k}_i|^2 + |\mathbf{k}_f|^2 - 2|\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{k}_f| \cos \theta}$$

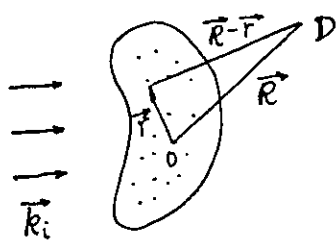
$$= \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

当体系和光源确定后, $\mathbf{q}$ 就只与散射角 θ 有关. 角频率为 ω_i 的单色平面偏振光的电场强度 E_i 可表示为

$$E_i(\mathbf{r}, t) = n_i E_0 \exp(i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - i\omega_i t)$$

式中 $\mathbf{n}_i$ 为入射光电场方向的单位矢量, E_0 为电场振幅. 当此交变电场 (假设 $\mathbf{n}_i$ 与 Y 轴一致) 沿 X 轴方向进入介质时, 则处在光路上的粒子在电场的作用下, 产生诱导极化的偶极子, 该交变的偶极子作为二次光源向外辐射电磁波. 由于体系内粒子的 Brown 运动, 使得从整个的体系看, 体系内部的介电常数发生涨落, 即存在一个随空间和时间而变化的局部介电常数张量 $\varepsilon(\mathbf{r}, t)$, 从而使体系内所有粒子产生的散射光不能相互抵消而被观察到. 从电磁理论可知, 在散射介质中, 所有坐标为 $\mathbf{r}$ 的粒子在观察点 D 的散射光电场可度的迭加量 E_s 可表示为:

$$E_s(\mathbf{R}, t) = \frac{E_0}{4\pi R \varepsilon_0} \exp(ik_f R) \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - i\omega_i t) \left\{ \mathbf{n}_f \left[\mathbf{k}_f \times \mathbf{k}_f \times \delta\varepsilon(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}_i \right] \right\}$$



式中 ε_0 为平均介电常数, $\mathbf{n}_f$ 为散射光电场方向 (假设为 Y 轴方向) 的单位矢量, $\delta\varepsilon(\mathbf{r}, t)$ 为在位置为 $\mathbf{r}$ 和时间为 t 的介电常数张量的涨落.

因为散射矢量为 $\mathbf{q}$ 和时间为 t 的介电常数张量涨落可表示为

$$\delta\varepsilon(\mathbf{q}, t) = \int d\mathbf{r} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \delta\varepsilon(\mathbf{r}, t) \quad \text{所以}$$

$$\text{有 } E_s(\mathbf{R}, t) = \frac{E_0}{4\pi R \varepsilon_0} \exp(ik_f R - i\omega_i t) \left\{ \mathbf{n}_f \left[\mathbf{k}_f \times \mathbf{k}_f \times \delta\varepsilon(\mathbf{q}, t) \cdot \mathbf{n}_i \right] \right\}$$

设 $\mathbf{k}_f$ 与 $\mathbf{n}_i$ 之间的夹角为 γ , 则 $\mathbf{R}$ 方向散射光的电场强度为:

$$E_s(\mathbf{R}, t) = -\frac{k_f^2 E_0}{4\pi R \varepsilon_0} \sin \gamma \exp(ik_f R - i\omega_i t) \delta\varepsilon_{if}(\mathbf{q}, t)$$

在普遍的情况下, $\delta\varepsilon(\mathbf{q}, t)$ 是一张量形式, 所以 $\delta\varepsilon_{if}(\mathbf{q}, t) = \mathbf{n}_i \cdot \delta\varepsilon(\mathbf{q}, t) \cdot \mathbf{n}_f$ 又设

$$\begin{aligned} I_{if}(\mathbf{q}, t, \mathbf{R}) &= \langle E_s^*(\mathbf{R}, 0) E_s(\mathbf{R}, t) \rangle \\ &= \frac{k_f^4 |E_0|^2 \sin^2 \gamma}{16\pi^2 R^2 \varepsilon_0^2} \langle \delta\varepsilon_{if}(\mathbf{q}, 0) \delta\varepsilon_{if}(\mathbf{q}, t) \rangle e^{-i\omega_i t} \end{aligned}$$

将上式作 Fourier 变换即可以得到散射光的频谱密度为:

$$\begin{aligned} I_{if}(\mathbf{q}, \omega_f, \mathbf{R}) &= \frac{1}{2\pi} \int \langle E_s^*(\mathbf{R}, 0) E_s(\mathbf{R}, t) \rangle e^{i\omega_f t} dt \\ &= A \sin^2 \gamma \frac{1}{2\pi} \int \langle \delta\varepsilon_{if}(\mathbf{q}, 0) \delta\varepsilon_{if}(\mathbf{q}, t) \rangle e^{i\omega t} dt \end{aligned}$$

式中 $A = \frac{k_f^4 I_0}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2}$, $\omega = \omega_f - \omega_i$, $I_0 = |E_0|^2$ 为入射光强度.

由此可见, 散射光频率在入射光频率附近存在一个分布, 这种频率变化称为 Doppler 频移. Doppler 频移与散射粒子的运动有关, 通常把散射粒子平动引起 Doppler 频移的散射称为准弹性光散射. $I_{\omega}(\mathbf{q}, t, \mathbf{R})$ 随时间 t 而变化, 故又称为动态光散射. 如果把 $I_{\omega}(\mathbf{q}, \omega_f, \mathbf{R})$ 对 ω 求积分, 即

$$\begin{aligned} I_{\omega}(\mathbf{q}, \mathbf{R}) &= \int I_{\omega}(\mathbf{q}, \omega_f, \mathbf{R}) d\omega = A \sin^2 \gamma \frac{1}{2\pi} \iint \langle \delta\epsilon_{\omega}(\mathbf{q}, 0) \delta\epsilon_{\omega}(\mathbf{q}, t) \rangle e^{i\omega t} dt d\omega \\ &= A \sin^2 \gamma \int \delta(t) \langle \delta\epsilon_{\omega}(\mathbf{q}, 0) \delta\epsilon_{\omega}(\mathbf{q}, t) \rangle dt \\ &= A \sin^2 \gamma \langle |\delta\epsilon_{\omega}(\mathbf{q})|^2 \rangle \end{aligned}$$

$I_{\omega}(\mathbf{q}, \mathbf{R})$ 已与时间 t 无关, 相应地称为静态光散射, 或称为 Rayleigh-Debye 散射.

§ 2.3 动态光散射测量粒子的尺寸

任何均相或多相液态体系中的散射粒子都存在热运动, 因此真正的散射光频率相对于入射光不改变的弹性光散射是不存在的, 除非粒子完全不动. 正如上一节中所说, 散射光在其入射光频率 ω_0 附近存在一个分布, 称之为频谱. 由于 Doppler 频移分布范围较小, 故称之为准弹性光散射. 由前面的讨论可知

$$\langle E_s^*(\mathbf{R}, 0) E_s(\mathbf{R}, t) \rangle = \frac{k_f^4 I_0}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \langle \delta\epsilon_{\omega}(\mathbf{q}, 0) \delta\epsilon_{\omega}(\mathbf{q}, t) \rangle e^{-i\omega t}$$

称为散射光电场强度的自相关函数, 也称散射光电场强度的时间相关函数. 而散射光的频谱与散射电场的自相关函数互为 Fourier 变换, 在指定的散射角 θ 和散射距离 R 处, 可以简化地表示为

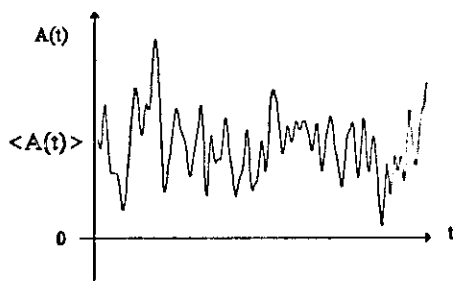
$$I(\omega_f) = \frac{1}{2\pi} \int \langle E_s^*(0) E_s(t) \rangle e^{i\omega_f t} dt$$

由于 Doppler 频移直接与散射粒子的热运动有关, 所以测定动态光散射的频谱, 可以了解散射粒子的动态性质. 但在采用激光作为光源之前, 由于散射光强度较弱, 而且在大多数的情况下频移量很小以致于用传统的滤波方法无法从频谱的强度进行分析. 随着激光和计算机技术的发展和运用, 就有可能直接测量散射光电场的自相关函数, 从而使用动态光散射法观测粒子的动态性质成为可能.

现设 A 是一个与体系中所有粒子的位置, 速度有关的宏观性质, 由于粒子 Brown 运动的存在, 相互间不断碰撞而改变其位置和速度, 因此 A 也是一个不断地随时间而改变的物理量. 对于一个平衡体系来说, 其变化如下图所示. 任何时间 t 性质 $A(t)$ 的值在其期望值附近波动. 期望值 $\langle A \rangle$ 是一个与时间无关的定值:

$$\langle A \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{\tau_0}^{\tau_0+T} A(\tau) d\tau, \quad \text{而自相关函数可表示为:}$$

$$\langle A(0)A(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(\tau) A(\tau-t) d\tau$$



如果从微观的角度出发, 散射光电场实际上是散射体内所有的粒子在入射光电场作用下发射出的二次光波电场的叠加. 如果设体系内有 N 个粒子, 则在 $\mathbf{q}$ 方向上的散射光电场振幅可以表示为

$$E_s(\mathbf{q}, t) = \sum_{i=1}^N b_i(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i(t)]$$

其中 $b_i(\mathbf{q})$ 是第 i 个粒子的散射电场振幅在 $\mathbf{q}$ 方向上的大小, $\mathbf{r}_i(t)$ 为第 i 个粒子在时间 t 时的位置. 当粒子的大小相同时, $b_i(\mathbf{q}) = b(\mathbf{q})$, 则设 $F_1(\mathbf{q}, t) \equiv \langle E_s^*(\mathbf{q}, 0) E_s(\mathbf{q}, t) \rangle$ 即为在 $\mathbf{q}$ 方向上的散射光电场强度的自相关函数.

$$F_1(\mathbf{q}, t) = \left\langle \sum_j \sum_i |b(\mathbf{q})|^2 \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_i(0))] \right\rangle$$

忽略其中的交叉项, 即只保留 $i=j$ 的项, 有

$$F_1(\mathbf{q}, t) = N |b(\mathbf{q})|^2 F_s(\mathbf{q}, t) = N |b(\mathbf{q})|^2 \left\langle \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))] \right\rangle$$

因为 $F_s(\mathbf{q}, t)$ 是一系综平均, 所以对于每一个粒子都是相同的. 问题归结为求出 $F_s(\mathbf{q}, t)$ (在下面的讨论中不再写下标 i).

对 $F_s(q, t)$ 作 Fourier 变换, 即

$$\begin{aligned}\int d\mathbf{q} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{L}} F_s(\mathbf{q}, t) &= \int d\mathbf{q} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{L}} \left\langle \exp\{i\mathbf{q}\cdot[\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)]\} \right\rangle \\ &= \left\langle \delta[\mathbf{L} - (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0))] \right\rangle \equiv G_s(\mathbf{L}, t)\end{aligned}$$

式中 $G_s(\mathbf{L}, t)$ 表示在时间 t , 经历位移为 $\mathbf{L}$ 的粒子的几率密度, 所以 $G_s(\mathbf{L}, t) d\mathbf{L}$ 可以认为是时间 t 时粒子位移到 $\mathbf{L}$ 附近的 $d\mathbf{L}$ 内的几率. 如果粒子是随机运动的, 其相应的扩散方程为:

$$\frac{\partial G_s(\mathbf{L}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 G_s(\mathbf{L}, t)$$

对等式两边作 Fourier 变换, 即得: $\frac{\partial}{\partial t} F_s(\mathbf{q}, t) = -q^2 D F_s(\mathbf{q}, t)$

初始条件为, $t=0$ 时, $F_s(\mathbf{q}, 0)=1$

所以

$$\begin{aligned}F_s(\mathbf{q}, t) &= \exp(-q^2 D t) = \exp(-t / \tau_q) \quad \tau_q^{-1} = q^2 D \\ F_1(\mathbf{q}, t) &= \langle E_s^*(\mathbf{q}, 0) E_s(\mathbf{q}, t) \rangle = N |b(\mathbf{q})|^2 \exp(-q^2 D t)\end{aligned}$$

这样我们就得到了散射光电场强度的自相关函数, 它是时间的衰减函数, 一般称 τ_q 为相关时间.

如果粒子是球形的, 则根据 Einstein 公式有: $D = \frac{kT}{6\pi\eta a}$ 式中 k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, η 为分散介质的动力学粘度, a 为粒子的半径. 可见由散射光电场的相关时间的大小就可得到 D , 从而计算出粒子的半径 a . 但是, 实验是无法直接测定散射光电场的自相关函数的, 因为光电探测器是平方律检测器, 只能测出散射光的强度. 所以必须通过测定散射光强度的自相关函数 $\langle I_s(0) I_s(t) \rangle$ 后, 找到它与散射光电场相关函数的关系, 才能求出粒子的尺寸. 设在 t 时刻的散射光强度为 $I_s(t)$, 求散射光强的自相关函数:

$$\langle I_s(0) I_s(t) \rangle = B \left(|E_s(0)|^2 |E_s(t)|^2 \right)$$

由前节的讨论可知, $E_s(\mathbf{q}, t) = \sum_{i=1}^N b_i(\mathbf{q}) \exp[i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i(t)]$ 当 N 很大时, $E_s(\mathbf{q}, t)$ 是一个复的 Gauss 随机变量. 所以散射光强度的自相关函数是一个 Gauss 随机变量的四阶矩, 根据随机变量的理论有下面的关系式:

$$\begin{aligned}
 F_2(\mathbf{q}, t) &\equiv \langle |E_s(\mathbf{q}, 0)|^2 |E_s(\mathbf{q}, t)|^2 \rangle \\
 &= \langle |E_s(\mathbf{q}, 0)|^2 \rangle^2 + \langle |E_s^*(\mathbf{q}, 0) E_s(\mathbf{q}, t)|^2 \rangle \\
 &= F_1^2(\mathbf{q}, 0) + F_1^2(\mathbf{q}, t)
 \end{aligned}$$

根据上节中对 $F_1(\mathbf{q}, t)$ 的论述得到最后的关于散射光强度自相关函数的形式:

$$\langle I_s(0) I_s(t) \rangle = N^2 |b(\mathbf{q})|^4 (1 + \exp(-2Dq^2 t))$$

因为散射光强度的大小是在其平均值附近的涨落, 所以我们可以设光强的相对涨

落为: $I(t) = \frac{I_s(t) - \langle I_s(t) \rangle}{\langle I_s(t) \rangle}$ 则光强相对涨落的自相关函数为:

$$C(\tau) = \langle I(t) I(t + \tau) \rangle = \exp(-2Dq^2 \tau)$$

这表明散射光强度的相对涨落的时间自相关函数是一个简单的指数衰减函数, 通过实验测量这一函数的相关时间, 可得到粒子散射体系的 D 参数, 然后若认为粒子是球形的, 则由 Einstein 关系就可参求出粒子的半径 a . 这就是运用动态光散射法测量微小粒子尺寸的原理.

在实际的测量中, 取 $C(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t)(t + \tau) dt$ 即认为随机函数 $I(t)$ 是各态历经的, 可以用对时间的平均来代替对于系综的平均.

作对相关时间 $\tau_q = 1/2Dq^2$ 的数量级估计

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

其中	$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/mol} \cdot \text{K}$	$T = 300 \text{ K}$
	$\eta = 0.85 \times 10^{-2} \text{ Pa (water)}$	$n = 1.33$
	$\lambda = 1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$	$\theta = 90^\circ$

得到:

$a \text{ (nm)}$	1	10	100	1000
$\tau_q \text{ (ms)}$	0.055	0.55	5.5	55

如果对散射光强度的涨落的采样时间间隔为相关时间的百分之一, 则当采样频率为 KHz---MHz 就可以满足要求, 这在运用计算机数字技术的条件下是可行的.

§ 3. 动态光散射信号的计算机模拟

§ 3.1 随机信号的重建理论

如果一个随机信号的时间相关函数, 或与其对应的功率谱密度已知, 则根据随机函数的理论可以重建该信号的时间域波形, 设随机信号 $Y(t)$ 的带宽是有限的, 取最小的频率间隔为 Δf , 则 $Y(t)$ 可以表示为:

$$Y(t) = \sum_{m=-n}^n A_m \cos(2\pi f_m t) + B_m \sin(2\pi f_m t)$$

$$f_m = m\Delta f \quad m = \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n$$

设 $\theta_m = \tan^{-1}(B_m / A_m)$, 则有 $Y(t) = \sum_{m=-n}^n \sqrt{A_m^2 + B_m^2} \cos(2\pi f_m t + \theta_m)$

A_m, B_m 为非相关的, 且是平均值为 0 的 Gauss 随机变量, 即

$$E\{A_m\} = E\{B_m\} = 0$$

$$E\{A_m^2\} = E\{B_m^2\} = 2G_y(f_m)\Delta f$$

$$E\{A_m B_m\} = 0$$

其中 $G_y(f_m)$ 是随机信号 $Y(t)$ 的功率谱密度. $Y(t)$ 可以改写为:

$$Y(t) = \sum_{m=-n}^n \sqrt{2G_y(f_m)\Delta f(x^2 + y^2)} \cos(2\pi f_m t + \theta_m)$$

x, y 为两独立的具有标准 Gauss 分布有随机变量, 即 x, y 的分布密度函数为

$$f_{x,y} = \frac{1}{2\pi} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2}{2}\right), -\infty < x, y < +\infty$$

而

$$\theta_m = \tan^{-1}(B_m / A_m) = \tan^{-1}(y / x)$$

由于 x, y 是随机变量, 则它们的组合 $x^2, y^2, \tan^{-1}(y/x)$ 也是随机变量, 当关于 x, y 的随机分布密度函数已知时, 通过一定的变换, 可以得到关于 $z_m = x^2 + y^2$, 和 θ_m 的随机分布函数, 如下: