

用简化 Mie 理论及 K-K 关系求 微粒复折射率的透射法*

余其铮 谈和平 阮立明 苏建良

(哈尔滨工业大学动力工程系, 黑龙江, 哈尔滨, 150006)

摘要: 用简化的 Mie 散射理论及 Kramers-Kronig 关系式, 从单频透射比光谱反演微粒的复折射率. 用较大粒径的碳黑微粒作了模拟计算, 结果表明本方法计算比较简单, 比现有方法提高了精度, 扩大了波长及粒径范围. 最后利用红外分光光度计测出的透射比光谱确定了煤粒的复折射率.

关键词: Mie 散射理论, 微粒, 透射比光谱, 复折射率.

引言

微粒的许多性质与同类大块材料不同, 所以研究其自然状态下的性质是具有实际意义的. 微粒的复折射率不能直接测量, 必须通过实验测定某些量, 并用相应的理论来反演. 求解方法有反射法、散射法和透射法. 但从保持试样逼近自然状态及实验设备比较简单来说, 以透射法较好. 可是透射法要用复杂的辐射反问题计算, 在理论上有一定的难度, 目前只限于确定直径较小或波长较长的微粒的复折射率. 本文提出一种简化的 Mie 散射理论来计算其复折射率的透射法, 对粒径较大的碳黑粒子进行了数值模拟, 与 Ku 和 Felske^[1]在 1986 年提出的透射法进行比较, 提高了在较大粒径或较宽波长范围内的精度, 扩大了测量范围.

1 基本理论

1.1 试验测得的数据

透射法的试样是微粒群, 实验设备是分光光度计, 实验结果是微粒群的透射比光谱. 当粒子浓度较小时, 由透射比可得衰减因子

$$Q_{\text{ext}} = -4 \ln \frac{\tau_{\omega}}{\pi N D^2 L}, \quad (1)$$

本文 1992 年 6 月 12 日收到, 修改稿 1993 年 6 月 2 日收到.

* 国家自然科学基金及机械工业技术发展基金资助项目.

式中 N 为粒子的数目浓度, D 为微粒平均直径, L 为介质中的光程长度, τ_ω 为单频透射比, 下标 ω 表示辐射频率, $\omega = c/\lambda$, c 为介质中的光速, λ 为光在介质中的波长.

1.2 简化的 Mie 前向散射

根据 Mie 散射理论, 衰减因子与前向散射幅函数 S_0 的关系为^[2]

$$Q_{\text{ext}}(m, x) = \frac{4}{x^2} \text{Re}(S_0), \quad (2)$$

$$S_0 = 0.5 \sum_{j=1}^{\infty} (2j+1)(a_j + b_j), \quad (3)$$

式中 $x = \pi D/\lambda = n_m D\omega/c_0$ 为粒子尺度参数, c_0 为真空中的光速, n_m 为粒子周围介质的折射率, S_0 为前向散射幅函数, a_j 及 b_j 为 Mie 散射系数, 它们是以 x 及 $x \cdot m$ 为变量的 Bessel 函数组成的复函数. 在 $x \rightarrow 1$ 时, 式 (3) 级数内各项数值相近, 此时级数计算很复杂. 但当 $x < 0.7$ 时, 计算表明对 S_0 贡献大的主要是级数的前三项. 将 Mie 散射系数前三项的 a_j 、 b_j 分别用级数展开, 并忽略高于 x^7 的项, 可得^[3]

$$S_0 = -ix^3 S_y \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}, \quad (4)$$

式中 $\epsilon = m^2$ 为介电常数, 并且

$$S_y = 1 + x^2 \left(0.75 - \frac{2.4}{\epsilon + 2} + \frac{\epsilon}{30} + \frac{1}{24\epsilon + 36} \right) + i2x^3 \frac{\epsilon - 1}{3\epsilon + 6} + x^4 \left(0.01\epsilon^2 + 0.1511\epsilon - 2.053 + \frac{5.73}{\epsilon + 2} \right). \quad (5)$$

由式 (1)、(2) 及 (4) 可以看出, 微粒群的单频透射比 τ_ω 除与微粒粒径 D 、介质行程长度 L 有关外, 还和微粒的尺度参数 x 和复折射率 m 有关. 所以, 测出 D 、 L 、 N , 即可通过 τ_ω 求出 m . 但 τ_ω 与 m 的关系式是一个关于 (n, k) 的实数非线性方程, 由于 m 中含有两个未知数 n 、 k , 为了得到唯一解, 必须加上个限制条件. 本方法采用 Kramers-Kronig 关系式, 简称 K-K 关系.

1.3 Kramers-Kronig 关系式

构造一个复函数 $A(\omega)$, 令它与 S_0 成如下关系

$$A(\omega) = -ix^{-3} S_0 = i \frac{S_0 c_0^3}{(Dn_m)^3 \omega^3} = A_r(\omega) + iA_i(\omega). \quad (6)$$

根据 K-K 关系, 可写出^[1]

$$A_r(\omega) = \frac{2p}{\pi} \int_0^\infty \frac{\Omega A_i(\Omega)}{\Omega^2 - \omega^2} d\Omega, \quad (7)$$

并可得

$$A_i(\omega) = \frac{Q_{\text{ext}}}{4x}. \quad (8)$$

式 (6)、(7) 及 (8) 即为从透射比求折射率的补充条件.

1.4 复折射率的计算式

将式 (4) 代入式 (6), 并引入函数 $B(\omega)$, 得

$$B(\omega) = \frac{A(\omega)}{S_y} = B_r(\omega) + iB_i(\omega) = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}. \quad (9)$$

把 ε 写成复数形式, $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$, 代入式 (9) 可得

$$\varepsilon_r = 3(1 - B_r)[(1 - B_r)^2 + B_i^2]^{-1} - 2, \quad (10-1)$$

$$\varepsilon_i = 3B_i[(1 - B_r)^2 + B_i^2]^{-1}. \quad (10-2)$$

又因为 $\varepsilon = n^2 + k^2$, $\varepsilon_i = 2nk$ 所以

$$n = \{0.5 [(\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{0.5} + \varepsilon_r^2]\}^{0.5}, \quad (11-1)$$

$$k = \{0.5 [(\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)^{0.5} - \varepsilon_r^2]\}^{0.5}. \quad (11-2)$$

已知 Q_{ext} , 由式 (8) 和 (7) 求出 $A(\omega)$, 通过数值计算从式 (4)、(6)、(9) 及 (10) 求出 ε , 再由式 (11) 即可算出复折射率. 当 $x < 0.3$ 时, 可用 Rayleigh 散射近似, 此时 $S_y = 1.0$, 即

$$S_0 = -ix^3 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}. \quad (12)$$

此即 Ku 的求解方法^[1], 可见它是本方法的一个特例.

2 数值计算中的几个问题

2.1 有限区域内光谱数据的外推关系式

因实验条件或实测对象要求的限制, 实验中只能测出一定频率范围 ($\omega_p \leq \omega \leq \omega_h$) 的单频透射比值. 可是 K-K 关系式 (10) 是频率从 $0 \sim \infty$ 的积分, 所以必须将求出的有限区域范围内的 $A_f(\omega)$ 值外推到 $(0, \omega_p)$ 及 (ω_h, ∞) 区域. 由色散模型^[4]可得

$$\begin{aligned} A_i(\omega) &= C_p \omega, & 0 \leq \omega \leq \omega_p \\ A_i(\omega) &= C_h / \omega^2. & \omega_h \leq \omega \leq \infty \end{aligned} \quad (13)$$

C_p 和 C_h 可用 $A_f(\omega_p)$ 和 $A_f(\omega_h)$ 数据得到.

2.2 修正的 K-K 关系式

为了加快 K-K 关系求积的收敛速度和减小误差, 采用修正的 K-K 关系式^[2], 注意到 $A_r(0) = 1$, 得

$$A_r(\omega) - 1 = \frac{2\omega^2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{A_i(\Omega)}{\Omega(\Omega^2 - \omega^2)} d\Omega. \quad (14)$$

将式 (13) 代入式 (14)，可得

$$A_r(\omega) - 1 = A_{rp} + A_{rh} + \frac{2\omega^2}{\pi} p \int_{\omega_p}^{\omega_h} \frac{A_i(\Omega)}{\Omega(\Omega^2 - \omega^2)} d\Omega. \quad (15)$$

式中 $A_{rp} = \frac{\omega C_p}{\pi} \ln \left(\frac{\omega - \omega_p}{\omega + \omega_p} \right)$, $A_{rh} = \frac{C_h \omega^3}{\pi} \left[\ln \frac{\omega_h + \omega}{\omega_h - \omega} + \frac{0.6667\omega^3}{\omega_h^3} - \frac{2\omega}{\omega_h} \right]$. 式 (15) 积分时, $\Omega = \omega$ 处出现奇点, 对奇点附近区域 $(\omega - \Delta\omega, \omega + \Delta\omega)$ 的 Cauchy 主积分作 Hilbert 变换^[5], 得

$$p \int_{\omega - \Delta\omega}^{\omega + \Delta\omega} \frac{A_i(\Omega)}{\Omega(\Omega^2 - \omega^2)} d\Omega = \frac{A_i(\omega + \Delta\omega)}{(\omega + \Delta\omega)(2\omega + \Delta\omega)} - \frac{A_i(\omega - \Delta\omega)}{(\omega - \Delta\omega)(2\omega - \Delta\omega)}.$$

在 $(\omega_p \leq \Delta \leq \omega - \Delta\omega)$ 及 $(\omega + \Delta\omega \leq \Omega \leq \omega_h)$ 区间, 用等间距的复合 Simpson 求积.

2.3 ϵ 的迭代计算

通过式 (4)、(5)、(9) 及 (10) 可迭代求出 ϵ 来. 本文采用 Newton-Raphson 迭代法. 由于 $x < 0.1$ 时, $S_y \rightarrow 1$, 所以 ϵ 初值的选取对精度影响不大. 由于 $\Delta\omega$ 很小, 可用前一频率的 ϵ 作为下一次迭代的初值, 然后由式 (13)、(14) 求出下一个频率的 ϵ , 这样可减少迭代次数.

3 数值模拟

采用数值模拟的方法试验本方法的可行性及精度. 模拟的样品采用目前研究较多的碳黑微粒. 其复折射率的计算, 采用由半理论半经验方法得出的 Lee-Tien 色散方程^[6]. 本文采用正、反问题比较的模拟方法. 正问题计算是指: 已知复折射率, 根据不简化的 Mie 程序计算出某一粒径下各频率的衰减因子 $Q_{\text{ext}}(\omega, m)$. 反问题计算是将正问题得出的 $Q_{\text{ext}}(\omega, m)$ 作为实验值, 然后反求复折射率. 将反问题得出的复折射率与正问题中已知的复折射率比较, 即可评价方法的可行性及精度.

本文进行了 4 种计算: (1) 正问题计算, (2) 用本方法的反问题计算, (3) 用 Ku 方法^[1]的反问题计算, (4) 在正问题计算出的 Q_{ext} 上人为地加上误差来模拟实验误差, 用此加上误差的 Q_{ext} 进行本方法的反问题计算. 将这几种计算进行比较, 得到以下结果: (1) 将本方法求出的复折射率实部和虚部与正问题的复折射率进行了比较, 参见图 1, 图中横坐标为光子能量 $\hbar\omega$ (eV), 它与光波长的转换关系为 $\lambda = 1.241573/\hbar\omega$. (2) Ku 方法求出的复折射率与正问题的结果比较, 参见图 2. (3) 本方法求出的复折射率误差, 在尺度参数 $x \leq 0.7$ 时, 复折射率实部的误差 $\leq 15\%$, 虚部误差 $\leq 10\%$, 而 Ku 方法在 $x \leq 0.3$ 时, 才能达到这样的精度. (4) 反问题计算时, Q_{ext} 的误差 (测量误差) 对计算结果有一定影响, 以下例说明之: 若颗粒直径 $D = 0.5 \mu\text{m}$, 给定 Q_{ext} 的相对误差为 $\pm 10\%$, 用本方法计算的结果与 Q_{ext} 无误差的计算结果相比, 得到复折射率实部 n 的误差在 $\pm 5\%$ 以内, 虚部 k 的误差 $\leq \pm 10\%$. 多次计算证明, n 与 k 的误差均小于 Q_{ext} 的误差.

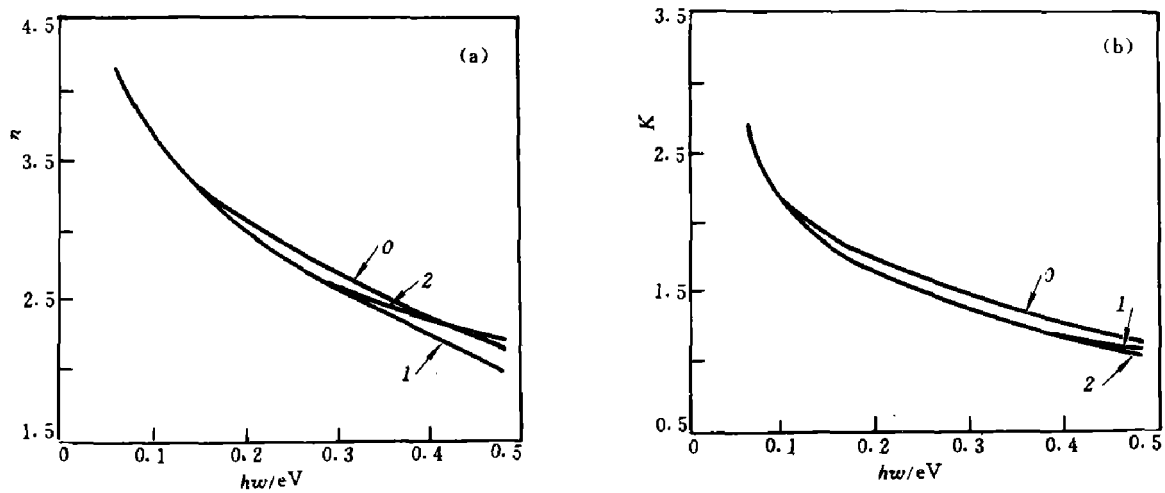


图 1 本方法正、反问题复折射率的比较
(曲线 0 为正问题的 n 、 k 值, 1, 2 为 $D=0.5$ 、 $0.6 \mu\text{m}$ 时反问题的计算结果)

Fig. 1 Comparison of complex refractive index between direct and inverse problems of present method

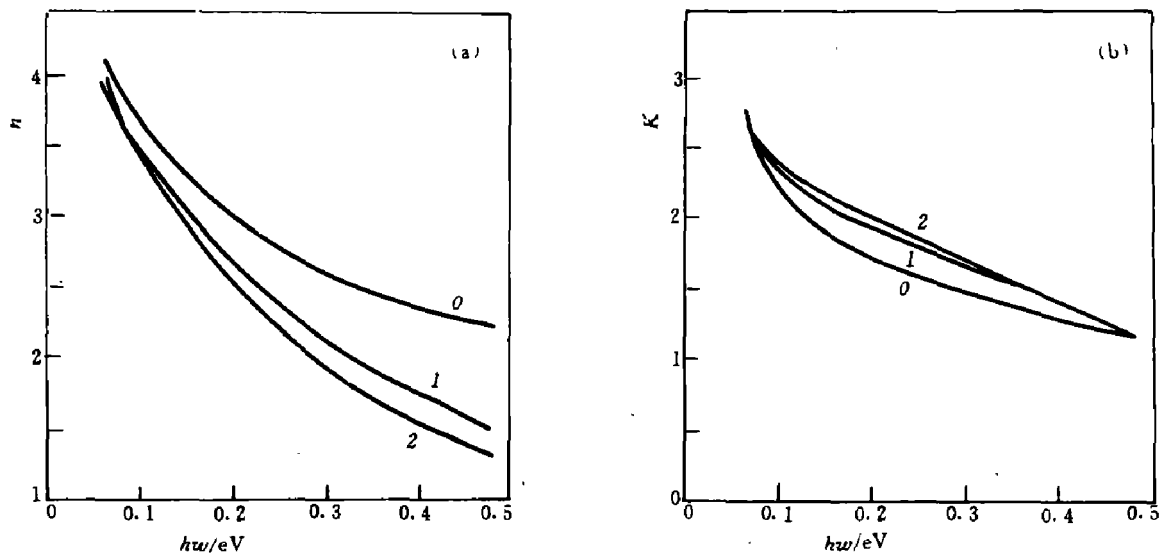


图 2 Ku 方法正、反问题复折射率的比较
(曲线 0 为正问题的 n 、 k 值, 1, 2 为 $D=0.5$ 、 $0.6 \mu\text{m}$ 时反问题的计算结果)

Fig. 2 Comparison of complex refractive index between direct and inverse problems of Ku method

4 煤微粒复折射率的测定

以元宝山煤矿的褐煤为试样, 测定了其微粒的复折射率. 通过研磨, 沉降及高倍显微镜 (对粗粒子) 与电子显微镜 (对微粒子) 等测试方法, 将筛分后的粗煤粒变成粒径为近 $1 \mu\text{m}$ 的微煤粒. 将其烘干后与光谱纯的粉状 KBr 充分混合放在专用的模具中压成锭片. 置于天

津光学仪器厂生产的 WFD-11A 双光路红外分光光度计上测试，参比光路上放置与样品锭片同厚度的纯 KBr 压片。测出的就是粒子群的透射比。采用排液法测得粒子的密度，用扫描电子显微镜及图像处理的方法得出粒子的粒径及比投影面积。已知锭片中粒子的质量，测出锭片和体积，即可算出试样中粒子的平均浓度。这样就可通过式 (1) 得出粒子的衰减因子，用此 Q_{ext} 及本方法即可求出其复折射率，参见图 3。

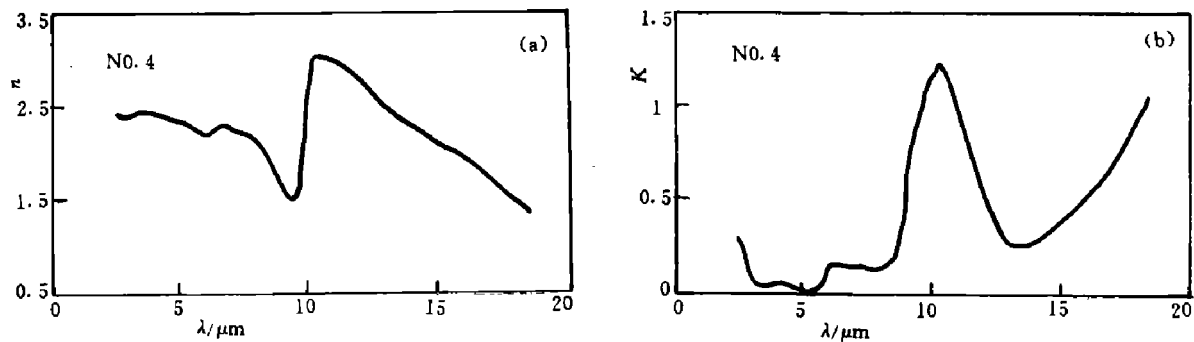


图 3 褐煤 (元宝山煤矿) 微粒的复折射率

Fig. 3 The complex refractive index of lignite (Yuan Bao Shan coal mine)

5 结论与讨论

本文提出了一种基于简化的 Mie 散射理论求微粒复折射率的透射方法。经数值计算及煤微粒的实测表明，此方法是可行的，适用范围在尺度参数 $x \leq 0.7$ 以内。在理论上，本方法用了简化的 Mie 散射理论，比基于 Rayleigh 散射的 Ku 方法前进了一步，同时也避免了直接用 Mie 理论出现多值性的难点，计算比较简单。在实验上，Ku 方法要求的微粒太小，在微粒制备上比较困难，本方法扩大了粒径范围，实验证明，在红外光谱内用一般方法研磨，即可达到所要求的粒径。

本方法的不足之处是尺度参数还不够大，若能扩大到 1 左右更好，再大也没有必要，因为大尺度参数属于大粒子，粒子表面粗糙度将对其辐射特性有影响^[7]。而考虑粗糙度的影响，目前尚无成熟的方法。

参考文献

- 1 Ku CJ, Felske JD. *J. Opt. Soc. Am.*, 1986;A3:617
- 2 Bohren CF, Huffman DR. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, New York; Willey, 1983
- 3 Penndorf R B. *J. Opt. Soc. Am.*, 1962;A52:896
- 4 Ward L ed. *The Optical Constants of Bulk Materials and Films*, Adam. Ailger, 1988
- 5 Philip JD et al, 冯振兴等译. 数值积分法, 北京: 高等教育出版社, 1986
- 6 Lee SC, Tien CL. *Optical Constants of Soot in Hydrocarbon Flames, Proceedings of 18th Int. Symp. on Combustion*, Pittsburgh: The Combustion Institute, 1981;1159
- 7 余其铮, 阮立明, 谈和平. *The Emissivity of Large Ash Particles*, 第三届亚洲热物性大会 ATPC 92, 北京. 1992

A TRANSMISSION METHOD TO DETERMINE COMPLEX REFRACTIVE INDICES OF SMALL PARTICLES BY SIMPLIFIED MIE THEORY AND K-K RELATION*

YU QIZHENG, TAN HEPING, RUAN LIMING, SU JIANLIANG

*(Power Engineering Department, Harbin Institute of Technology,
Harbin, Heilongjiang 150006, China)*

Abstract: The complex refractive index of small particles is determined from the transmittance spectrum by the use of the simplified Mie scattering theory and Kramers-Kronig relation. The numerical simulation results for the soot particles with relatively large size show that this method is simple as compared with the existing method. The accuracy of this method is improved and the ranges of wavelength and particle size are expanded. At last the transmittance spectrum of the coal particle cloud is measured by an infrared spectrometer and its complex refractive index is determined.

Key words: Mie scattering theory, small particle, transmittance spectrum, complex refractive index.

*The project supported by the National Natural Science Foundation of China and the Foundation of Technical Development of Machine Industry of China.