

胶体中动态光散射的微观机制研究

朱 拓 张逸新 孙海金

(基础课部)

摘要 根据 Brownian 运动的统计特性和经典电磁场理论,详细地计算了胶体中动态光散射的自相关函数,并将所得的若干结果应用到有外电场存在的情况中,讨论了有外电场和无外电场两种情况下相应的频谱密度的不同之处。指出所得结果可用于实验中并认为它可定量分析多分散系统。

关键词 布朗运动;动态光散射;自相关函数;电泳

0 引 言

在动态光散射(DLS)的研究中,散射光电场强度的自相关函数始终是最为关注的问题^[1,2]。因为通过它和光子自相关函数的关系^[3],可以用光子相关光谱(PCS)技术直接测定出被照射系统的一系列物理和化学属性^[3-6],尤其是计算机处理的不断发展使得动态光散射成为研究高聚物溶液、胶体和粗分散体系的一种有效工具。

在被照射系统中,散射粒子的热运动是动态光散射技术测量散射粒子有关信息的根源。因此,布朗运动的微观机制以及布朗运动与散射光间的关系一直是国内外学者研究的课题。本文从布朗运动的统计性质和经典电磁场理论着手通过对其微观机制的研究,采用 Fraunhofer 近似条件,分析并获得了理想平面波被粒子间无相互作用微粒子散射后的自相关函数的一般关系式,并且在弛豫时间大于相互作用时间近似下由此得到和目前刊物中常用的单指数结论相一致的结果^[7,8]。

在本文的第四部分,我们将本文第二第三部分的结论应用到有外电场存在的情况下,即存在电泳现象情况下,独立地得到了相应情况下的散射光自相关函数以及频谱密度函数。所得结论可直接用于实验研究并可推广到多分散性系统的定量分析。

1 Langevin 方程下的布朗运动

胶体溶液中的大分子团可以看成独立的随机运动的粒子,它受到周围分子碰撞的不平衡所产生的力促使它发生运动。由于分子热运动变化的剧烈,所产生的力起伏不定;这种在

宏观上完全均匀的胶体,在分子水平上粒子的运动却在连续不断地涨落着。这种运动称为布朗运动,它由英国植物学家布朗在 1827 年首先观测了悬浮在液体中的粒子的无规运动而得名。

粒子在胶体中受到的力可分为两部分,一部分称为摩擦力 $\vec{F}_{\text{fric}}$,它实际上是粒子受到的平均作用力,一般应该线性地依赖于粒子的速度 $\vec{V}$,可写成

$$\vec{F}_{\text{fric}} = -M \int_0^t \eta(t-\tau) \vec{V}(\tau) d\tau \quad (1)$$

式中 M 是粒子质量, η 是摩擦函数,在一般情况下不考虑粒子在流体中运动而引起的扰动,即取马尔可夫近似

$$\eta(t-\tau) = \zeta \delta(t-\tau) \quad (2)$$

式中 ζ 决定于胶体的粘滞系数。(若对球型粒子,根据 Stokes 定理: $\zeta = 6\pi a \eta_0 / M$, a 为粒子半径, η_0 为粘滞系数)。

粒子受到另一部分力是随机涨落力 $\vec{F}(t)$,一般认为 $\vec{F}(t)$ 满足高斯过程,其平均值为零,注意到一般体系具有时间平移不变性, $\vec{F}(t)$ 的相关函数^[10]

$$C_f(t_1, t_2) = \langle \vec{F}(t_1) \cdot \vec{F}(t_2) \rangle = 3k_B T M \zeta \delta(t_1 - t_2) \quad (3)$$

这是呈白噪声谱的第二涨落耗散定理的结论。其中 k_B 是 Boltzmann 常数, T 是绝对温度。

描述粒子运动的 Langevin 方程为

$$\frac{d\vec{v}}{dt} + \int_0^t \eta(t-\tau) \vec{V}(\tau) d\tau = \frac{1}{M} \vec{F}(t) \quad (4)$$

由式(2)代入得式(4)的解为

$$\vec{V}(t) = \frac{1}{M} \int_{-\infty}^t \vec{F}(t') \exp[-\zeta(t-t')] dt' \quad (5)$$

由随机过程理论,布朗粒子速度的相关函数为

$$C_v(t_1, t_2) = \langle \vec{V}(t_1) \cdot \vec{V}(t_2) \rangle \quad (6)$$

将式(5)代入,利用式(3)的结论,并注意到一般系统具有时间平移不变性,进行积分则有

$$C_v(t_1, t_2) = C_v(t_1 - t_2) = \frac{3k_B T}{M} \exp(-\zeta|t_1 - t_2|) \quad (7)$$

由上述结论我们可进一步分析布朗粒子位移的涨落情况。粒子的位移

$$\Delta \vec{r} = \vec{r}(t) - \vec{r}(0) = \int_0^t \vec{V}(t') dt' \quad (8)$$

相应的二阶矩

$$\begin{aligned} \sigma_r^2(t) &= \langle |\Delta \vec{r}|^2 \rangle = \langle \int_0^t \int_0^t \vec{V}(t_1) \cdot \vec{V}(t_2) dt_1 dt_2 \rangle \\ &= \int_0^t \int_0^t C_v(t_1, t_2) dt_1 dt_2 \equiv 2 \int_0^t (t-t') C_v(0, t') dt' \end{aligned} \quad (9)$$

利用式(7),式(9)为

$$\sigma_r^2(t) = \frac{6k_B T}{M\zeta} \left\{ t - \frac{1}{\zeta} [1 - \exp(-\zeta t)] \right\} \quad (10)$$

布朗粒子的位移是不稳定的,在式(3)的求解中我们已假定布朗粒子的速度分布是 maxwell 速度分布,它的位移概率密度分布也是正态分布,可写成

$$f_r(x, y, z) = \frac{1}{\left[\frac{2}{3}\pi\sigma_r^2(t)\right]^{3/2}} \exp\left[-\frac{3(x^2 + y^2 + z^2)}{2\sigma_r^2(t)}\right] \quad (11)$$

2 理想平面光波的散射

当一束平面光波照射到胶体溶液中时,布朗粒子的涨落热运动使散射光产生 Doppler 频移形成频谱。这是动态光散射的实质,由于 Doppler 频移分布范围较窄,故动态光散射又称准弹性散射。而且频谱密度函数与散射光电场的自相关函数互为 Fourier 变换关系^[2]

$$I_R(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle E_s^*(0) E_s(t) \rangle e^{i\omega t} dt \quad (12)$$

我们由求解散射光电场自相关函数的具体表达式进而求得频谱密度函数。

图1所示为一束平面光波沿 x 方向射入胶体溶液,将坐标原点置于散射胶体中的某基准粒子上,并在 R_n 方向观察单射光的强度。布朗运动的粒子将把入射光散射向各个方向而反映着布朗运动的特性。由电磁场理论,经相对于坐标原点为 $\vec{r}_n$ 的布朗粒子散射后,在检测器处观察到的散射光电场强度可写成

$$E_s = E_0 \exp(-j \vec{k}_i \cdot \vec{r}_n) A(\theta_n, \varphi_n) \exp(-j \vec{k}_s \cdot \vec{R}_n) / |\vec{R}_n| \quad (13)$$

式中 E_0 是射入平面光波的电场强度振幅, $\vec{k}_i$ 为它的波矢, $A(\theta_n, \varphi_n)$ 是平面波照射到球型粒子后所引起的散射振幅, θ_n, φ_n 分别表达散射波矢 $\vec{k}_s$ 与 x 轴和 z 轴间的夹角。 $A(\theta_n, \varphi_n)$ 的普遍求解是困难的,在文献[11]中给出了可供采用的表格数值。式(13)中起关键作用的是 $\exp(-j \vec{k}_s \cdot \vec{r}_n)$ 这一项,因为在一般实验研究中都可以满足 $|\vec{R}| > |\vec{r}_n|$ 的条件,所以我们作下列近似

$$A(\theta_n, \varphi_n) = A(\theta) \quad (14)$$

$$\text{分母上 } |\vec{R}_n(t)| \cdot |\vec{R}_n(0)| \doteq r^2 \quad (15)$$

$$\text{指数项中 } |\vec{R}_n| = |\vec{r} - \vec{r}_n| \doteq r - \frac{\vec{r}}{r} \cdot \vec{r}_n \quad (16)$$

式(16)是著名的 Fraunhofer 近似。

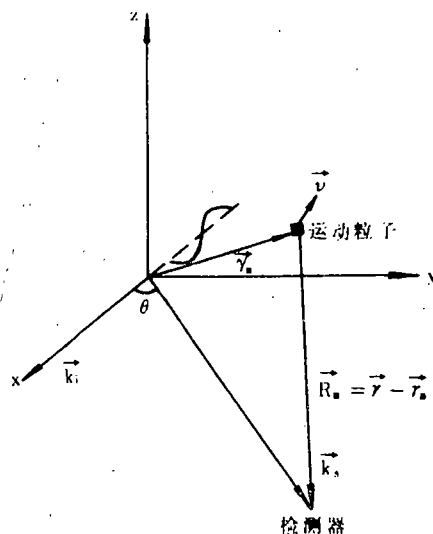


图1: 动态光散射示意图

由上述近似,布朗运动粒子所决定的散射光电场强度自相关函数

$$C(t) = \langle E_s^*(0) E_s(t) \rangle = \left| \frac{E_0 A(\theta)}{r} \right|^2 \langle \exp \{ -j \vec{k}_i \cdot [\vec{r}_s(t) - \vec{r}_s(0)] \} \exp \{ -j |\vec{k}_s| [|\vec{R}_s(t)| - |\vec{R}_s(0)|] \} \rangle \quad (17)$$

由式(16)并记

$$\Delta \vec{r}_s = \vec{r}_s(t) - \vec{r}_s(0) \quad (18)$$

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_s| \frac{r}{r} = q \quad (19)$$

q 称为散射波矢, 当 $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_s|$ 时有

$$|q| = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (20)$$

这里 n 为胶体的折射率, λ 为入射光的波长。

则 $C(t)$ 可写成

$$C(t) = \left| \frac{E_0 A(\theta)}{r} \right|^2 \langle \exp(-j \vec{q} \cdot \Delta \vec{r}_s) \rangle \quad (21)$$

根据式(11)得

$$\begin{aligned} C(t) &= \left| \frac{E_0 A(\theta)}{r} \right|^2 \langle \exp \left[-\frac{\vec{q}^2}{6} \langle |\Delta \vec{r}_s|^2 \rangle \right] \rangle \\ &= \left| \frac{E_0 A(\theta)}{r} \right|^2 \langle \exp \left[-\frac{\vec{q}^2}{6} \sigma_r^2(t) \right] \rangle \end{aligned} \quad (22)$$

由式(10)的结论, 得到了散射光自相关函数的一般表达式

$$C(t) = \left| \frac{E_0 A(\theta)}{r} \right|^2 \exp \left\{ -\frac{q^2 k_B T}{M \zeta} \left\{ t - \frac{1}{\zeta} [1 - \exp(-\zeta t)] \right\} \right\} \quad (23)$$

在近似 $t \gg 1/\zeta$ 条件下, 可得到熟知的结果^[7,8]

$$\sigma_r^2 = 6k_B T / M \zeta \quad (24)$$

及

$$C(t) = \left| \frac{E_0 A(\theta)}{r} \right|^2 \langle \exp[-q^2 D_0 t] \rangle \quad (25)$$

式(25)中 $D_0 = k_B T / M \zeta$ 即是 Stokes-Einstein 关系式, D_0 称为扩散系数。从我们的计算中可见 Stokes-Einstein 关系式成立的条件是 $t \gg 1/\zeta$, 而在一般情况下, 若将式(23)也写成式(25)的形式, 则可得

$$D = \frac{1}{6t} \sigma_r^2(t) = \frac{k_B T}{M \zeta} \left\{ t - \frac{1}{\zeta} [1 - \exp(-\zeta t)] \right\} \quad (26)$$

同时在式(25)的近似情况下, 相应的频谱密度

$$I_R(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C(t) e^{i\omega t} dt = \left| \frac{E_0 A(\theta)}{r} \right|^2 \frac{q^2 D_0 / \pi}{\omega^2 + (q^2 D_0)^2} \quad (27)$$

频谱密度分布的半宽度圆频率差 $\Delta\omega_{1/2} = q^2 D_0$ 。

3 存在外电场时的情况

当有外电场存在时, 胶体中的粒子除作布朗运动外, 由于它的带电性, 还有沿外电场方向的漂移运动, 此时的 Langevin 方程为

$$M \frac{d\vec{V}}{dt} + M\zeta \vec{V} = \vec{F}(t) + Q \vec{E} \quad (28)$$

这里 Q 为粒子的带电量, $\vec{E}$ 为外电场场强。在恒稳场条件下, 式(28)可写成

$$M \frac{d\vec{V}'}{dt} + M\zeta \vec{V}' = \vec{F}(t) \quad (29)$$

$$\vec{V}' = \vec{V} - \frac{Q}{M\zeta} \vec{E} = \vec{V} - \gamma \vec{E} \quad (30)$$

这里 $\gamma = \frac{Q}{M\zeta}$ 称为离子淌度^[12]。

类似于第一第二部分的讨论, 由式(29)和(30)可得下列结果

$$C_V' = \langle \vec{V}'(t_1) \cdot \vec{V}'(t_2) \rangle = \langle \vec{V}(t_1) \cdot \vec{V}(t_2) \rangle + (\gamma E)^2 \quad (31)$$

$$\sigma_V'^2(t) = \sigma_V^2(t) + (\gamma E)^2 t^2 \quad (32)$$

$$\Delta \vec{r}' = \int_0^t \vec{V}' dt = \int_0^t \vec{V} dt - \gamma \vec{E} t \quad (33)$$

$$C'(t) = \left| \frac{E_0 A(\theta)}{r} \right|^2 \langle \exp(-j \vec{q} \cdot \Delta \vec{r}') \rangle \quad (34)$$

设外场沿 x 轴方向, 见图 2。则

$$C'(t) = \left| \frac{E_0 A(\theta)}{r} \right|^2 \exp(-j \vec{q}_x \gamma E t) \cdot \exp\left(-\frac{q^2}{6} \sigma_V'^2(t)\right) \quad (35)$$

在 $t \gg 1/\xi$ 及忽略 t^2 项的近似下得

$$C'(t) = \left| \frac{E_0 A(\theta)}{r} \right|^2 \exp\left(-j \vec{q} \gamma E \sin \frac{\theta}{2}\right) \cdot \exp(-q^2 D_0 t) \quad (36)$$

及相应的频谱密度

$$I_R(\omega) = \left| \frac{E_0 A(\theta)}{r} \right|^2 \frac{q^2 D_0 / \pi}{\left(\omega + q \gamma E \sin \frac{\theta}{2}\right)^2 + (q^2 D_0)^2} \quad (37)$$

式(25)和(26)清楚的反映出, 无外电场时散射光自相关函数以时间常数 $t = 1/q^2 D_0$ 进行衰

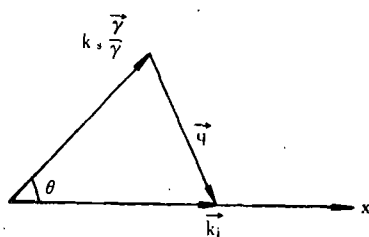


图2 有外电场时的
散射示意图

减,加外电场时它将受到周期为 $\Delta\tau=1/2\pi q\gamma E \sin \frac{\theta}{2}$ 的调制。而在频谱密度中相应的反映出 $\Delta\omega=q\gamma E \sin \frac{\theta}{2}$ 频移量。频谱密度分布的半宽度圆频率差仍为 $\Delta\omega_{1/2}=q^2 D_0$ 。这些结论都可直接用于实验测量。

4 结 论

从上可见,动态光散射的统计特性完全由布朗粒子位移的统计特性所决定。在我们的工作中同时将反映着动态光散射的重要参量 D 的具体表达式给了出来,从理论上对动态光散射的机制作了细致的述说。另一方面通过引入外电场的讨论,使所得结果具有更广泛的应用性。通过光的混频技术及式(36)和(37)的结论,可以测定出胶体中的离子淌度。还可以推广到多分散性系统中,由于不同成分对应着不同的离子淌度和频移量,所得结论通过光子相关光谱的实验测定可用来定量地分析多分散系统的特性。

参 考 文 献

- 1 Berne B J and Pecora R. Dynamic Light Scattering, Wiley, New York; 1976
- 2 赵择卿,陆大年,杨定超. 光散射技术. 纺织工业出版社, 1989
- 3 Pusey P N and Tough R J A. In Dynamic Light Scattering and Velocimetry. Applications of Photon Correlation Spectroscopy. Plenum, New York; 1981
- 4 Cummins H Z and Pike E R. Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry. Plenum, New York; 1977
- 5 Pecora, Dynamic Light Scattering and Velocimetry. Application of Photon Correlation Spectroscopy. Plenum, New York; 1981
- 6 Degiorgio V, Corti M and Giglio M. Light Scattering in Fluids and Macromolecular Solutions. Plenum, New York; 1980
- 7 Pusey P N, Fvijnaut H M and Vrij A. J Chem Phys. 1982; 77: 4270
- 8 Yan Y D and Clarke J H R. J Chem Phys. 1990; 93: 4501
- 9 Einstein A. Investigation of Theory of the Brownian Movement. Dover Publications, 1956
- 10 霍裕平,郑久仁. 非平衡态统计理论. 科学出版社, 1987
- 11 Kerker M. The Scattering of Light. Academic Press, 1969
- 12 Paul C. Hiemenz, Principles of Colloid and Surface Chemistry. Marcel Dekker Inc, 1977

A Study of Micro-mechanism of Dynamic Light Scattering in Colloid

Zhu Tuo Zhang Yixin Sun Haijin

(Dept. of Found. Course)

Abstract Calculation is presented of the autocorrelation of scattered field by a monodisperse systems in colloid following statistical properties of Brownian movement and theory of classical electromagnetics field. The results apply to the situation that the Brownian particales are in an electric field. It is discution that the spectral density difference between the two situations, and suggests that this result may also be employed for the experiments and for the quantative analysis of mixtures of charged macromolecules in colloid.

Key words brownian movements; dynamic light sacttering; autocorrelation function; electrophoresis