

非准透明性对动态光散射的影响

孙海金 张逸新 朱 拓

(基础课部)

摘要 处理了单个非磁介质实壳球粒子的光散射,利用该结论与 Yan 的模型对比,计算和分析了多分散非准透明粒子胶悬体的小角动态光散射(Dynamic Light Scattering)的动态结构因子。

关键词 动态光散射;胶悬体

0 前 言

动态光散射已成为确定胶体分散体系结构和动态性质的重要手段。从微观模型出发计算分散系统的光散射特性已成为实验数据分析的重要根据和理论指导^[1]。目前的大量工作只限于准透明模型,然而胶体分散系统是广泛的(粒子的光学性质不一定满足准透明条件),但至今未见有关非准透明性对动态光散射影响的研究报道。本文首先运用米氏散射理论推导得到非准透明胶体粒子的散射电振幅关系,然后根据这一关系,研究了实壳球状粒子胶体溶液的非透明性对小角动态光散射中的重要物理量——静态结构因子 $S^M(0)$ 和动态结构因子 $F^M(0,t)$ 的影响。

1 实壳球状小粒子的散射电振幅

米氏^[2]已详细研究了均匀球状粒子对单色平面光波的散射性质。本研究将用类似的处理方法探讨实壳球状粒子的散射。

如图 1 所示,设单色光沿 Z 轴入射圆频率为 ω ,各电磁矢量与时间的关系只限于因子 $\exp(-i\omega t)$ 采用球极坐标系,并将电磁场分为二线性独立的场 \vec{E}, \vec{H} 和 ${}^m\vec{E}, {}^m\vec{H}$ 的迭加,引进德拜势,结合电磁场的边界条件,解麦克斯韦方程组,可得到单色平面偏振光被任何尺寸的实壳球状粒子所散射各分波的强弱系数 $D_l, {}^mD_l$ 。在胶体领域,应用近似 $R_2 \ll \lambda_0$ (光波长),可得到散射波的电振幅

收稿日期:1992-12-26

$$\left. \begin{aligned} {}^c D_1 &= -i^l \frac{n_2^2 n_3^{2l-1}}{[(2l-1)!!]^2} \\ &\cdot \frac{\left(1 - \frac{n_1^2}{n_2^2}\right) \left(\frac{l+1}{l} + \frac{n_3^2}{n_2^2}\right) \alpha_1^{2l+1} - \left(\frac{l+1}{l} + \frac{n_1^2}{n_2^2}\right) \left(1 - \frac{n_3^2}{n_2^2}\right) \alpha_2^{2l+1}}{l(l+1) \left(1 - \frac{n_1^2}{n_2^2}\right) \left(1 - \frac{n_3^2}{n_2^2}\right) \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)^{2l+1} + l^2 \left(\frac{l+1}{l} + \frac{n_1^2}{n_2^2}\right) \left(\frac{l+1}{l} + \frac{n_3^2}{n_2^2}\right)} \quad (1) \\ {}^m D_1 &= -i^l \frac{n_3^{2l+1} \cdot (n_2^2 - n_1^2) \alpha_1^{2l-3} + (n_3^2 - n_2^2) \alpha_2^{2l-3}}{l(l+1)(2l+1)(2l+3)[(2l-1)!!]^2} \end{aligned} \right\}$$

式中 α_1, α_2 依次为 $\frac{2\pi R_1}{\lambda_0}, \frac{2\pi R_2}{\lambda_0}$. 显然, 若 $n_1 = n_2, n_1/n_3 = n$ 或 $n_2 = n_3, n_1/n_3 = n$, 则(1)式可以自然退化为文献 [2] § 13.5 中的(83)式. 从(1)式可以看到, ${}^c D_{l+1}$ 与 ${}^m D_l$ 都与 α 的同一次幂有关, 即第 $(l+1)$ 个电分波的振幅与第 l 个磁分波的振幅具有相同数量级. 对于胶体细粒, α^2 与 1 相比可以忽略, 因此 ${}^c D_1$ 远大于 ${}^c D_2$ 和 ${}^m D_1$, 考虑第一个电分波就已有足够的正确性. 于是散射波的强弱可由复振幅

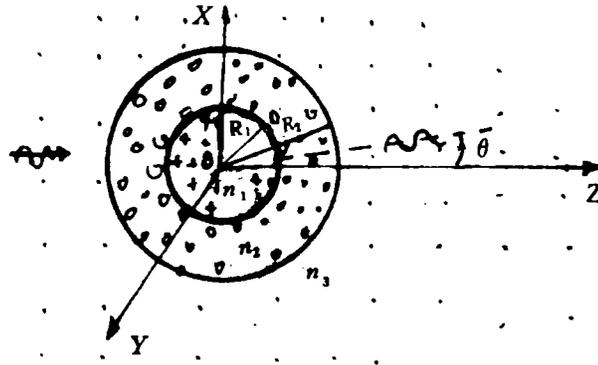


图 1 实壳球粒的光散射

$${}^c D_1 = -n_2^2 n_3 \frac{\left(1 - \frac{n_1^2}{n_2^2}\right) \left(2 + \frac{n_3^2}{n_2^2}\right) \alpha_1^3 - \left(2 + \frac{n_1^2}{n_2^2}\right) \left(1 - \frac{n_3^2}{n_2^2}\right) \alpha_2^3}{2 \left(1 - \frac{n_1^2}{n_2^2}\right) \left(1 - \frac{n_3^2}{n_2^2}\right) \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)^3 + \left(2 + \frac{n_1^2}{n_2^2}\right) \left(2 + \frac{n_3^2}{n_2^2}\right)} i \quad (2)$$

可靠地给出. 式中 ${}^c D_1$ 是复数, 说明散射光波对入射光波存在一相移. 于是可以得出结论, 实壳球小粒子的散射电振幅可以表示为

$$f \propto -n_2^2 n_3 \frac{\left(1 - \frac{n_1^2}{n_2^2}\right) \left(2 + \frac{n_3^2}{n_2^2}\right) R_1^3 - \left(2 + \frac{n_1^2}{n_2^2}\right) \left(1 - \frac{n_3^2}{n_2^2}\right) R_2^3}{2 \left(1 - \frac{n_1^2}{n_2^2}\right) \left(1 - \frac{n_3^2}{n_2^2}\right) \left(\frac{R_1}{R_2}\right)^3 + \left(2 + \frac{n_1^2}{n_2^2}\right) \left(2 + \frac{n_3^2}{n_2^2}\right)} \quad (3)$$

显然, 若 $n_1 = n_2, n_1/n_3 = n$ 或 $n_2 = n_3, n_1/n_3 = n$ 时

$$f \propto R^3 \quad (4)$$

此式在动态光散射实验的分析中已被广泛采用^[1,3-5]. 对于准透明粒子, 即可考虑近似 $\left(1 - \frac{n_1^2}{n_2^2}\right) \simeq 2 \left(1 - \frac{n_1}{n_2}\right), \left(1 - \frac{n_3^2}{n_2^2}\right) \simeq 2 \left(1 - \frac{n_3}{n_2}\right)$ 等, 可从(3)式得到 Yan 等讨论水蘆油微乳体的散射模型^[6]

$$f \propto (n_2 - n_3) R_2^3 + (n_1 - n_2) R_1^3 \quad (5)$$

可以看出, 均匀球若 n 不同, (4)式仍正确, 也就是说, 非准透明性对均匀球的光散射影响不大. 而从(3)式到(5)式的退化是有条件的, 即粒子结构与溶剂的折射率有明显差别的体系, (5)式和(3)式反映信息间存在偏差. 简单的计算表明, $|n_3/n_2 - 1|$ 为 0.1 左右时, (5)式与(3)式的结论相差大于 10%. 这样的差别是否会对动态光散射也产生明显的偏差呢? 这

正是本文探索的目的。

2 胶粒的非准透明性对结构因子估计的影响

散射光电场的归一化时间相关函数 $g^{(1)}(q, t)$ 是我们可以从实验中测定的主要物理量,也是推测胶体的动力学性质的最根本依据。该函数与包含散射粒子各种待测信息的物理量动态结构因子 $F^M(q, t)$ 和静态结构因子 $S^M(q)$ 的关系可表示为

$$g^{(1)}(q, t) = F^M(q, t)/S^M(q); S^M(q) \equiv F^M(q, 0) \quad (6)$$

其中 t 为相关衰减时间, q 为散射矢量的量值, 在数值上等于 $(4\pi n/\lambda_0)\sin\theta/2$ (n 为悬浮液的折射率, θ 为散射角)。对于小角散射 ($q \rightarrow 0$), $F^M(q, t)$ 可表示为两种独立的衰减模式 (即在单分散体系中也存在的共扩散和只在多分散体系中存在的平均自扩散) 之和^[4], 即

$$\lim_{q \rightarrow 0} F^M(q, t) = A_1 \exp(-D_1 q^2 t) + A_2 \exp(-D_2 q^2 t) \quad (7)$$

式中 D_1, D_2 依次称共扩散系数和平均自扩散系数, A_1, A_2 为两者的模式幅度。 A_1, A_2, D_1, D_2 取决于胶体中粒子结构和浓度等因素。

在理论分析方面, A_1 常以下式计算

$$A_1 = \frac{\bar{f}^2}{\bar{f}^2} \cdot \frac{(1 - \varphi)^4}{(1 + 2\varphi)^2} \left(1 - \frac{6\varphi(1 - \varphi)}{(1 + 2\varphi)^2} \left(1 - \frac{m_2}{m_3} \right) - \frac{9\varphi^2}{(1 + 2\varphi)^2} \left(1 - \frac{m_2^3}{m_3^3} \right) \right) \quad (8)$$

其中 φ 表示溶质粒子的体积分数, 即单位体积悬浮液中溶质所占的体积, $m_i = \bar{R}^i / \bar{R}$ 表示溶质粒子大小分布的归一化矩。 A_2 可根据多分散体系的静态结构因子 $S^M(0)$ 和 A_1 之差来求, 即

$$A_2 = S^M(0) - A_1 \quad (9)$$

其中 $S^M(0)$ 可表示为

$$S^M(0) = \{1/(\chi_{20}(1 + 2\xi_3)^2)\} [(1 + 2\xi_3)^2 \times (\chi_{20} + \chi_{10}^2 \xi_6 - 2\chi_{10}\chi_{13}) + 9\xi_4(\chi_{11} - \xi_4\chi_{10} - 6(1 + 2\xi_3)(\chi_{11} - \xi_4\chi_{10})(\chi_{12} - \xi_5\chi_{10}))] \quad (10)$$

$$\text{式中 } \xi_i = (m_i/m_3)\varphi(2\bar{R})^{i-3} \quad (11)$$

$$\chi_{kv} = \frac{\pi}{6} \sum_{i=1}^p \rho_i f_i^k d_i^v \quad (12)$$

Yan 等^[5] 已利用(5)式计算了 $A_1, A_2, S^M(0)$ 等。为了便于考察非准透明性对这些物理量的影响, 将(3)式作一定的近似是必要的 (因为直接用(3)式进行推算较困难)。考虑到计算的方便和实际体系的情况 (量 $|n - 1|$ 在 0.2 左右时, 量

$\left| 2 \left(1 - \frac{n_1^2}{n_2^2} \right) \left(1 - \frac{n_2^2}{n_3^2} \right) \right| / \left| \left(2 + \frac{n_1^2}{n_2^2} \right) \left(2 + \frac{n_2^2}{n_3^2} \right) \right|$ 为 0.03 左右), 因此(3)式可用下式很好的近似

$$f \propto -n_2^2 n_3 \left[\frac{\left(1 - \frac{n_1^2}{n_2^2} \right) \left(2 + \frac{n_2^2}{n_3^2} \right)}{\left(2 + \frac{n_1^2}{n_2^2} \right) \left(2 + \frac{n_2^2}{n_3^2} \right)} R_1^3 + \frac{1 - \frac{n_3^2}{n_2^2}}{2 + \frac{n_2^2}{n_3^2}} R_2^3 \right] \quad (13)$$

由此可见, 考虑到非准透明性时, 粒子的散射电振幅并非与折射率之差成简单的正比关系。从与 R 的函数关系看, (13) 式与(5)式有着相似的关系, 因而 $\bar{f}^2/\bar{f}^2, S^M(0)$ 的计算可借助

于 Yan 等的方法^[6]。

表 1 开列了粒径以 Schulz 分布的恒壳厚分散体系在 $n_1/n_2 = 0.8, \varphi = 0.2$, 标准差 $\sigma = 0.4, \bar{R}_1 = 2\text{nm}, \bar{R}_2 = 3\text{nm}$ 时光散射物理量 $f, A_1, A_2, S^M(0)$ 以 (13) 式计算的结果与以 (5) 式计算的结果比较。可以看出:实壳球的非准透明性对单胶粒的散射电振幅 f^*/f 在很大的范围内均有明显的变化,其值与 1 之差随着 $|n_3/n_2 - 1|$ 的增加而增加,说明非准透明性对单胶粒的散射电振幅有较大影响。对动态结构因子的模式幅度 A_1, A_2 , 静态结构因子 $S^M(0)$ 有以下结论:(1) 整体上看,非准透明性在很大范围内引起的效应不明显,即采用反映非准透明性的单胶粒散射公式(13)与采用(5)式计算的结果大致相等;(2) 对于 A_1 , 存在一个特殊的区域(如在 $n_3/n_2 = 0.91$ 附近,见表 1), A_1 有着明显的效果。

表 1 非准透明性对光散射物理量的影响

n_3/n_2	0.60	0.70	0.80	0.85	0.90	0.91	0.95	1.00	1.10	1.20	1.30
f^*/f	1.993	1.584	1.319	1.222	1.149	1.141	0.970	0.978	0.883	0.804	0.740
A_1^*/A_1	0.999	1.000	1.000	0.996	1.179	2.140	0.983	1.000	1.005	1.007	1.008
A_2^*/A_2	1.001	1.000	1.000	0.981	1.008	1.006	1.002	1.000	0.998	0.997	0.996
$S^{M^*}(0)/S^M(0)$	1.001	0.999	1.000	0.997	0.991	0.999	1.002	1.000	0.998	0.996	0.996

有“*”者是以(5)式计算的,没有“*”者是以(13)式计算的

3 结 论

由推导得到了非准透明实壳胶粒的散射电振幅表示式(3),并由此得到了适合实际体系的较好近似(13)。运用该关系,计算了以恒壳厚耦合的粒径——光学多分散体系的动态光散射模式幅度 A_1, A_2 和静态结构因子 $S^M(0)$ 并与 Yan 等^[6]的有关结论相比较。结果表明:一般情况下,非准透明性影响的效果不明显,但对于 A_1 存在一个特殊区域(如 $n_3/n_2 = 0.91$ 附近),非准透明性的效应很明显。因此,在应用动态光散射技术时,对有关数据进行分析研究,考虑非准透明性的影响,才能推测到准确的结果。

参 考 文 献

- 1 R. Pecora, Dynamic Light Scattering New York, 1985
- 2 M. Born et al, Principles of Optics, 1980
- 3 M. M. Kops-Werkhoven et al, J. Chem Phys, 1982; 77: 2240
- 4 P. N. Pusey et al, J. Chem Phys, 1982; 77: 4270
- 5 A. Van Veluwen et al, J. Chem Phys, 1988; 89: 2810
- 6 Y. D. Yan et al, J. Chem Phys, 1990; 93: 4501

A Theoretical Investigation on Dynamic Light Scattering factor for by Non Quasitransparency

Sun HaiJin Zhang Yixin Zhu Tuo
(Dept. Fundamental Course)

Abstract The light scattering of single non-magnetic material core-shell hard sphere is theoretically discussed. We have computed and analysed the dynamic structure factor for small angle dynamic light scattering through colloidal suspension consisting of polydisperse non quasitransparent particles comparing with Yan's model.

Key-words Dynamic light scattering; Colloidal suspension