

稀油包水多分散微乳液的动态光散射

张逸新 朱 拓 倪晓武

(无锡轻工业学院) (南京理工大学)

摘要 分析了满足 Rayleigh-Gans-Debye (RGD) 近似条件的稀多分散壳层球粒悬胶液, 导出了一个新的作为溶剂折射率 n_0 函数的“测量”静态结构函数 $S^M(K)$, 并用以计算稀悬胶液的多分散性分布。同时导出了联系粒子互扩散和自扩散系数的“测量”平均扩散系数。

关键词 动态光散射; 多分散性; 微乳液; 扩散系数

0 引言

随着激光相关测量精度的提高, 与此相关的动态光散射技术(DLS)已经成为研究各种亚微分散粒子系统性质的有力工具, 如蛋白质、病毒的粒径和扩散系数的测定等。又因为待测溶质的粒径和折射率总是具有一定的分布, 这种不同颗粒间粒径和折射率的多分散性使得测量数据偏离均一粒子的理论和实验结果, 为了深入了解粒子的多分散性对动态光散射技术测量的影响, 近年来各国学者对动态光散射技术中的多分散性问题作了大量研究^[1~8], 其中包括光学多分散性^[1]、粒径多分散性^[2]、粒径和光学多分散性的不相关耦合^[3]、壳层粒子模型下散射矢量 $|\vec{K}| \rightarrow 0$ 时粒径和光学多分散耦合^[4] 和 $|\vec{K}| \neq 0$ 时简化散射振幅函数 $B(K)$ 模型下的壳层粒子的多分散性研究等^[8]。

本文将在文献[8]的基础上提出更精确的 $B(K)$, 从而进一步分析在有限小散射波矢 $\vec{K}$ 情况和壳层模型框架下粒径与光学多分散耦合, 油包水稀微乳液的动态光散射的测量理论问题。

1 理论模型及分析

在光散射实验中, 观察到的散射光强是波矢 $\vec{K}$ 的函数。波矢 $\vec{K}$ 与散射角 θ 和散射介质中光波长 λ 的关系为

收稿日期: 1994-03-09

本文部分内容曾在第 34 届国际纯粹与应用化学联合学术大会 (34th IUPAC Congress) 上交流

$$|\vec{K}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta/2 \quad (1)$$

在动态光散射实验中,散射光强 $I(K, \tau)$ 的归一化自相关函数 $g^{(2)}(K, \tau)$ 为^[1,5]

$$\begin{aligned} g^{(2)}(K, \tau) &= \frac{\langle I(K, 0) I(K, \tau) \rangle}{\langle I(K, 0) \rangle^2} \\ &= 1 + C[F^M(K, \tau)/S^M(K)]^2 \end{aligned} \quad (2)$$

其中符号 $\langle \cdot \rangle$ 表示对时间的平均, C 为实验常数, τ 为相关延迟时间, $F^M(K, \tau)$ 是“测量”动态结构函数,其定义为^[5]

$$F^M(K, \tau) = \frac{1}{N \langle f^2(K) \rangle} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle f_i(K) f_j(K) \exp \{i\vec{K} \cdot [\vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(\tau)]\} \rangle \quad (3)$$

这里 N 是散射体积 V 内的总粒子数, $\vec{r}_j(\tau)$ 是在时刻 τ 第 j 个粒子的空间位置, $f_j(K)$ 是散射光的振幅^[8], $f_i(K) = a_0 \gamma_i B_i(K)$, $a_0 = \sqrt{2\pi} \langle n \rangle / \lambda_0^2$, $\gamma_i = (\partial n / \partial \rho_i) \rho_i$, $\langle n \rangle$ 是溶液折射率的时间平均值, ρ_i 是粒子数密度, λ_0 是真空中光波长, p 是压强, $B_i(K)$ 是粒子散射振幅函数。 $S^M(K) = F^M(K, 0)$ 是“测量”静态结构函数。

由 Weissman 的“狭分散性”近似,也即在粒径变化的标准差远小于平均粒径,以及粒径的变化仅仅影响散射光的振幅 $\{f_i(K)\}$ 时,(3)式可分解为^[8]

$$F^M(K, \tau) = y F^I(K, \tau) + (1 - y) F_s^I(K, \tau) \quad (4)$$

其中

$$\begin{aligned} y &= \langle f(K) \rangle^2 / \langle f^2(K) \rangle, \langle f(K) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i(K), \langle f^2(K) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i^2(K), F_s^I(K, \tau) = \\ &\langle \exp i\vec{K} \cdot [\vec{r}_i(0) - \vec{r}_i(\tau)] \rangle \text{ 是自动态结构因子和 } F^I(K, \tau) = N^{-1} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \exp i\vec{K} \cdot [\vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(\tau)] \rangle \end{aligned}$$

$$S^M(K) = y S^I(K) + (1 - y) \quad (5)$$

上式 $S^I(K)$ 是理想静态结构因子 $S^I(K) = F^I(K, 0)$ 。

严格求解 $F_s^I(K, \tau)$ 和 $F^I(K, \tau)$ 是很困难的,在短时延迟 $\tau_b \ll \tau \ll \tau_1$ 情况下(这里 $\tau_b = M/3\pi\eta d$, M 是粒子质量, η 是层流粘滞系数, d 是粒子直径),由文献[8]的分析可得到

$$F^M(K, \tau) = A_1 \exp(-D_c K^2 \tau) + A_2 \exp(-D_s K^2 \tau) \quad (6)$$

其中

$A_1 = y S^I(K)$, $A_2 = (1 - y)$, D_c 和 D_s 分别是聚合和平均自扩散系数^[1]。相应的“测量”静态结构函数为

$$S^M(K) = A_1 + A_2 \quad (7)$$

显然对于全同粒子系统有 $A_2 = 0$ 和 $F^M(K, \tau) = F^I(K, \tau)$ 。由此可见系统的多分散性反映在“测量”动态结构函数中增加了一个与单粒子运动关联的附加项 $F_s^I(K, \tau)$ (其反映了多分散起伏)。在理论上常用 $A_2/(A_1 + A_2)$ 表示系统的多分散分布^[2],即

$$A_2/(A_1 + A_2) = 1 - A_1/S^M(K) \quad (8)$$

下面将用图 1 所示的壳层球形模型计算 $S^M(K)$,该模型的粒子折射率分布为^[9]

$$n(r) = n_2 \quad 2r < d - 2L$$

$$\begin{aligned} n(r) &= n_1 & d - 2L < 2r < d \\ n(r) &= n_0 & 2r > d \end{aligned} \quad (9)$$

根据实球模型分析,壳层球粒的散射振幅函数 $B_i(K)$ 可推广为^[9]

$$\begin{aligned} B_i(K) &= 3[\sin(Kd_u/2) - (Kd_u/2)\cos(Kd_u/2)]/(Kd_u/2)^3 \\ &+ 3\{\sin[Kd_u/2 - L] \\ &- K(d_u/2 - L)\cos[K(d_u/2 - L)]\}/[K(d_u/2 - L)]^3 \end{aligned} \quad (10)$$

在有限小 K 条件下(10)式可简化为

$$B_i(K) = 2 - K^2[d_u^2 + (d_u - 2L)^2]/40 \quad (11)$$

而 γ_i 可具体表示为

$$\begin{aligned} \gamma_i &= (\pi/6)(n_2 - n_0)(d_u - 2L)^3 \\ &+ (\pi/6)(n_1 - n_0)[(d_u^3 - (d_u - 2L)^3] \end{aligned} \quad (12)$$

当散射过程满足 Rayleigh-Gans-Debye 近似时,约化散射强度 $R(K)$ 与“测量”静态结构函数 $S^M(K)$ 间满足^[10]

$$R(K) = \langle f^2(K) \rangle S^M(K) \quad (13)$$

由文献[7]的分析和运用式(11)及式(12),通过繁复的代数计算可得

$$\begin{aligned} R(K) &= [6/(\pi T_1 T_1^*)][x_6 T_1 T_1^* + x_5 T_2 T_2^* + 9x_4 T_3 T_3^* \\ &+ x_3(T_1 T_2^* + T_1^* T_2) + 3x_2(T_1 T_3^* + T_1^* T_3) \\ &+ 3x_1(T_2 T_3^* + T_2^* T_3)] \end{aligned} \quad (14)$$

式中

$$\begin{aligned} T_1 &= \hat{\epsilon}_4 + K\hat{\epsilon}_4/2 + K^2[\hat{\epsilon}_4^2(2+i) + \hat{\epsilon}_5(1/3 - 3\hat{\epsilon}_3/5) + 2\hat{\epsilon}_3]/4 \\ T_2 &= (iK/2 + iK\hat{\epsilon}_3 - K^2\hat{\epsilon}_4/2)x_7 - (\hat{\epsilon}_3 + K\hat{\epsilon}_4/2 - K^2\hat{\epsilon}_5/6)x_8 \\ T_3 &= (\hat{\epsilon}_4 + iK\hat{\epsilon}_5/2 - 2K^2\hat{\epsilon}_6/20)x_8 - (1 + iK\hat{\epsilon}_4/2 - 3K^2\hat{\epsilon}_5/20)x_7 \\ x_1 &= \hat{\epsilon}_5 - K^2\hat{\epsilon}_7/15 \\ x_2 &= \alpha_0[B_3(\alpha_2\hat{\epsilon}_5 + K^2(5\alpha_2 - 6)\hat{\epsilon}_7/120 + K^2L\hat{\epsilon}_6/10) \\ &+ B_2(\alpha_2\hat{\epsilon}_4 + K^2(5\alpha_2 - 6)\hat{\epsilon}_6/120 + K^2L\hat{\epsilon}_5/10) \\ &+ B_1(\alpha_2\hat{\epsilon}_3 + K^2(5\alpha_2 - 6)\hat{\epsilon}_5/120 + K^2L\hat{\epsilon}_4/10) \\ &+ B_0(\alpha_2\hat{\epsilon}_2 + K^2(5\alpha_2 - 6)\hat{\epsilon}_4/120 + K^2L\hat{\epsilon}_3/10)] \\ x_3 &= \alpha_0[B_3(\alpha_2\hat{\epsilon}_6 + K^2(\alpha_2 - 2)\hat{\epsilon}_8/40 + K^2L\hat{\epsilon}_7/10) \\ &+ B_2(\alpha_2\hat{\epsilon}_5 + K^2(\alpha_2 - 2)\hat{\epsilon}_7/40 + K^2L\hat{\epsilon}_6/10) \\ &+ B_1(\alpha_2\hat{\epsilon}_4 + K^2(\alpha_2 - 2)\hat{\epsilon}_6/40 + K^2L\hat{\epsilon}_5/10) \\ &+ B_0(\alpha_2\hat{\epsilon}_3 + K^2(\alpha_2 - 2)\hat{\epsilon}_5/40 + K^2L\hat{\epsilon}_4/10)] \\ x_4 &= \hat{\epsilon}_4 - K^2\hat{\epsilon}_6/12 \\ x_5 &= \hat{\epsilon}_6 - K^2\hat{\epsilon}_8/120 \\ x_6 &= \alpha_0^2\alpha_1\alpha_2 + \alpha_0^2\alpha_2K^2[B_3^2(2L\hat{\epsilon}_7 - \hat{\epsilon}_8) + 2B_2B_3(2L\hat{\epsilon}_6 - \hat{\epsilon}_7) \\ &+ (B_2^2 + 2B_1B_3)(2L\hat{\epsilon}_5 - \hat{\epsilon}_6) + 2(B_0B_3 + B_1B_2)(2L\hat{\epsilon}_4 - \hat{\epsilon}_5) \\ &+ (2B_0B_2 - B_1^2)(2L\hat{\epsilon}_3 - \hat{\epsilon}_4) + 2B_0B_1(2L\hat{\epsilon}_2 - \hat{\epsilon}_3) \\ &+ B_0^2(2L\hat{\epsilon}_1 - \hat{\epsilon}_2)]/10 \\ x_7 &= \alpha_0\{B_3[\alpha_2\hat{\epsilon}_4 + (K^2L/10 + iK\alpha_2/2)\hat{\epsilon}_5 - K^2(\alpha_2/8 - 1/20)\hat{\epsilon}_6] \end{aligned}$$

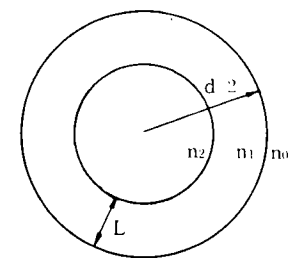


图1 壳层球形粒子模型

$$\begin{aligned}
& + B_2[\alpha_2 \xi_3 + (K^2 L/10 + iK\alpha_2/2)\xi_4 - K^2(\alpha_2/8 - 1/20)\xi_5] \\
& + B_1[\alpha_2 \xi_2 + (K^2 L/10 + iK\alpha_2/2)\xi_3 - K^2(\alpha_2/8 - 1/20)\xi_4] \\
& + B_0[\alpha_2 \xi_1 + (K^2 L/10 + iK\alpha_2/2)\xi_2 - K^2(\alpha_2/8 - 1/20)\xi_3] \} \\
x_8 = & \alpha_0 \{ B_3[\alpha_2 \xi_3 + (K^2 L/10 + iK\alpha_2/2)\xi_4 - K^2(\alpha_2/8 - 1/20)\xi_5] \\
& + B_2[\alpha_2 \xi_2 + (K^2 L/10 + iK\alpha_2/2)\xi_3 - K^2(\alpha_2/8 - 1/20)\xi_4] \\
& + B_1[\alpha_2 \xi_1 + (K^2 L/10 + iK\alpha_2/2)\xi_2 - K^2(\alpha_2/8 - 1/20)\xi_3] \\
& + B_0[\alpha_2 + (K^2 L/10 + iK\alpha_2/2)\xi_1 - K^2(\alpha_2/8 - 1/20)\xi_2] \} \\
\alpha_1 = & B_3^2 \xi_6 + 2B_2 B_3 \xi_5 + (B_2^2 + 2B_1 B_3) \xi_4 + 2(B_0 B_3 + B_1 B_2) \xi_3 \\
& + (2B_0 B_2 + B_1^2) \xi_2 + 2B_0 B_1 \xi_1 + B_0^2 \xi_0 \\
\alpha_2 = & 2 - K^2 L/10 \\
B_0 = & (4\pi/3)L^3(n_1 - n_2) \quad , B_1 = 2\pi L^2(n_2 - n_1) \\
B_2 = & \pi L(n_1 - n_2) \quad , B_3 = (\pi/6)(n_2 - n_0)
\end{aligned}$$

由式(13)和(14)可得到“测量”静态结构函数 $S^M(K)$ 为

$$S^M(K) = R(K)/x_6 \quad (15)$$

溶液的动态光散射多分散性分布为

$$\frac{A_2}{A_1 + A_2} = \frac{x_6 - x_9^2}{R(K)} \quad (16)$$

其中

$$\begin{aligned}
x_9 = & \alpha_0 [B_3(\xi_3 + K^2 L \xi_4/10 - K^2 \xi_5/20) + B_2(\xi_2 + K^2 L \xi_3/10 - K^2 \xi_4/20) \\
& + B_1(\xi_1 + K^2 L \xi_2/10 - K^2 \xi_3/20) + B_0(1 + K^2 L \xi_1/10 - K^2 \xi_2/20)]
\end{aligned}$$

上面各式中 $\xi_r = \frac{m_r}{m_3} \bar{\phi}(\bar{d})^{r-3}$, $m_r = \frac{d^r}{d^3}$ 是粒子的归一化直径矩, $\bar{\phi} = \xi_3$ 是体分系数^[2]。

在稀悬胶液系统中,粒子间长距离库仑斥力和流体动力学相互作用力可以忽略,“理想”全动态结构因子和自动力学结构因子近似为

$$\begin{aligned}
F^I(K, \tau) &= S_1(K)(1 - D_c K^2 \tau) y \\
F_s^I(K, \tau) &= (1 - D_s K^2 \tau)(1 - y)
\end{aligned} \quad (17)$$

其中^[11]

$$D_c(K) = D_s(K)/S^I(K)$$

对应的“测量”动态结构函数

$$F^M(K, \tau) = R(K)/x_6 - D_s K^2 \tau \quad (18)$$

实验研究表明^[12]稀溶液的 $D_c(K=0)$ 和 $D_s(K=0)$ 的差别很小,所以从实验上分辨稀悬胶液的“测量”动态结构函数所含有的二个指数部分是困难的,由上面分析,我们可通过测量平均扩散系数 D_A (即用单指数表示“测量”动态结构函数) 反演不同环境条件下的 D_c 和 D_s . 展开(6)式并把其写成单指数形式,可得到 D_A 与 D_c 和 D_s 的关系

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} D_A(K) = \frac{x_6[yS^I(K)D_c(K) - (1-y)D_s(K)]}{R(K)} \quad (19)$$

在 $K=0$ 的极限, $B_1(0)=2$, 测量平均扩散系数 D_A 简化为

$$D_A(K=0) = \frac{x_6(0)S^I(0)D_c(0)}{R(0)} \quad (20)$$

其中 $S'(0) = [R(0) - x_s(0)]/x_s^2(0)$, 对于硬球悬胶液系统, $L = 0, \gamma_i = (\pi/6)(n - n_0)d_{ii}^3$, $n_1 = n_2 = n, D_c(K=0) = (1 + 1.45\phi)k_B T / (3\pi\eta d_k)$, k_B 是玻尔兹曼常数, d_k 是流体力学半径, 式(20)退化为与实验结果很好相符的熟知结果^[12]

$$\frac{D_A(K=0)}{D_0} = 1 + (4.13\eta - 2.68)\phi = 1 + k_D\phi \quad (21)$$

2 结 论

我们在壳层球粒狭多分散分布和短延迟条件下分析了稀悬胶液的多分散分布 $A_1/(A_1 + A_2)$ 和研究了小 K 稀悬胶液中粒子自扩散系数 $D_s(K)$ 和互扩散系数 $D_c(K)$ 的测量问题。结果表明稀悬胶液系统的多分散性分布与浓悬胶液系统形式相同, 在 $D_s(K \approx 0)$ 和 $D_c(K \approx 0)$ 差别很小的情况下我们可通过测量“测量”平均扩散系数 D_A 以及其它有关参数量通过理论关系式(19)反演粒子的 D_s 和 D_c , 该结论文献[12]已在硬球系统的实验中给予肯定。本文结果同时适用粒径较大且粒径变化方差 δ_d 也较大但 $\delta_d/\bar{d}$ 较小的悬胶液, 本文所用方法还可以分析球壳层厚度 L 作随机变化的一般壳层球粒悬胶液的动态光散射多分散性影响等问题。

参 考 文 献

- 1 Pecora R. Dynamic Light Scattering. Plenum Press. New York, 1985. 85~180
- 2 Pusey P N et al. J. Chem. Phys., 1982, 77(9):4270
- 3 Veluwen A van et al. J. Chem. Phys., 1988, 89(5):2810
- 4 Yan Y D et al. J. Chem. Phys., 1990, 93(7):4501
- 5 Degiorgio V et al. Light Scattering in Liquids and Macromolecular Solutions. Plenum Press. New York, 1980. 1~30
- 6 Yan Y D et al. Adv. Colloid. Interface Sci., 1989, 29:277
- 7 Vrij A. J. Chem. Phys., 1979, 71(8):3267
- 8 Zhang Y et al. Chinese J Lasers(E. E.), 1992, 1(5):415
- 9 Philipse A P et al. J. Colloid Interface Sci., 1989, 29(2):335
- 10 Beurten P van et al. J Chem Phys., 1981, 74(5):2744
- 11 Hartl W et al. J. Chem. Phys., 1984, 80(4):1387
- 12 Kops-Werkhoven M M et al. J. Chem. Phys., 1982, 77(5):2242

Dynamic Light Scattering from Polydisperse Diluted Water-in-oil Microemulsions

Zhang Yixin Zhu Tuo

(Wuxi Insti. of Light Ind.)

Ni Xiaowu

(Nanjing University of Sci. and Technology)

Abstract We consider dilute suspension of core-shell polydisperse spherical particles for which the Rayleigh-Gans-Debye (RGD) approximation is valid. A new "measured" static structure factor $S^M(K)$ is derived, and applied to the calculation for the polydispersity distribution of the liquid suspension, as a function of solvent refractive index n_0 , where K is the magnitude of the scattering wave vector. A "measured" average diffusion coefficient, relates to the mutual-diffusion coefficient and self-diffusion coefficient of the particles is also obtained.

Key-words Dynamic light scattering; Polydispersity; Microemulsion; Diffusion coefficient