

研究液体表面特性的激光动态光散射系统*

张晓东** 俞昌旋 许澍谦 赵叔晞 傅利群

(中国科技大学近代化学系, 合肥 230026)

Dynamic laser light scattering experimental system for liquid surface character study

ZHANG Xiaodong, YU Changxuan, XU Shuqian, ZHAO Shuxi, FU Liqun

(Department of Modern Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract A dynamic laser light scattering experimental system is set up which uses the laser as a probe with the advantages of noncontact and no perturbation for the liquid surface and the measurement results are in good agreement with the known results for the conventional simple liquids and low surface tension systems.

Key words dynamic light scattering, liquid surface tension and shear viscosity, surface capillary

本文介绍了我们已建立的用微机控制的激光散射实验系统,并用已知常规液体及低界面张力的二相微乳体系样品测量,实验结果与预期相符。

1 基本原理

任何液体表面均存在热激发的毛细波,据 Lamb-Levich 色散方程,有如下一级近似关系^[1~3]。对简单液体,毛细波呈现为阻尼振荡:

$$\begin{aligned}\sigma &= (2\pi f_q)^2 \cdot \rho/q^3 \\ \eta &= \frac{\pi \cdot \Gamma_q}{q^2 \rho}\end{aligned}\quad (1)$$

对低界面的张力、大粘度液体,毛细波表面为过阻尼振荡:

$$\sigma = \frac{2\eta}{q} \cdot \Gamma_q \quad (2)$$

* 中国科学院基金资助项目。

** 现在中国科学院武汉物理研究所, 武汉 430071。

(1), (2) 式中 σ 为表面张力, η 为粘度, q 为毛细波波矢 ($q = 2\pi/\lambda$), ρ 为液体密度, f_q, Γ_q 分别为毛细波频率和阻尼因子。

对于入射到液面的激光光束, 毛细波相当于运动光栅, 散射光的功率谱为

$$P(\omega) \propto \frac{\Gamma_q}{(\omega - \omega_q)^2 + \Gamma_q^2} + \frac{\Gamma_q}{(\omega + \omega_q)^2 + \Gamma_q^2} \quad (3)$$

因此, 从功率谱获得 $\omega_q (= 2\pi f_q)$ 与 Γ_q , 由 (1) 式即确定液体表面的张力与粘度, 对 (2) 式, 还要由其它方法确定 η 值, 再确定 σ 。

2 实验系统

图 1 为激光动态光散射系统的示意图。

单模、水平偏振的 He-Ne 激光经透镜 L_1, L_2 将光束聚焦在光电倍增管 PMT 的接收平面上。透射光栅经 L_2 成实像在液面处, 模数转换器 (ADC) 采样速率为 66.6 kHz, 10 位、双通道, 一次可采 64 K 点数据, 整个装置放置在防震实验台上, 其中样品池放置在防震气胎上, 数据采集与处理程序由 Basic 语言编写, 在 IBMPC/XT 上编译运行, 整个实验系统由微机控制, 可自动处理。

散射信号的探测采用光拍技术 (Optical Beating)。衍射光栅产生的光束与落在同一方向的散射光产生差拍, 选择某一衍射束即对应选择了相应角度的散射, 对应的毛细波波矢为

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\delta\theta}{2}\right) \cdot \cos\theta_i \quad (4)$$

θ_i 为入射角, $\delta\theta$ 为所选衍射光束与其零级的夹角, λ 为 He-Ne 激光波长 (632.8 nm)。

3 实验结果与数据处理

简单液体样品: 乙醚、乙醇、甲苯、苯。均为分析纯。

低介面张力体系: 二相微孔体系, 配比如表 1 所示。

Table 1 Weight composition of the microemulsion

Salt water	47.95%	Toluene	46.35%
SDS	1.95%	Butanol 1	3.75%

散射光的功率谱、相关谱如图 2 所示。

3.1 实验数据的处理

时域信号经 FFT 后, 获得图 2(a) 所示功率谱, 由于激光束有一定束宽, 这在散射谱上产生加宽效应, 在入射角 θ_i 较小情况下, 加宽具有高斯型, 可表示为^[2]

$$\Gamma_2 \simeq 5.0 * \frac{1}{D_s} * \cos\theta_i * \left(\frac{\sigma q}{\rho}\right)^{1/2} \quad (5)$$

D_s 为液面上束宽。对应的毛细波衰减因子为 $\Gamma_q = \Gamma_m - \Gamma_2^2/\Gamma_m$, Γ_m 为散射光功率谱宽, 参量 q, D_s ,

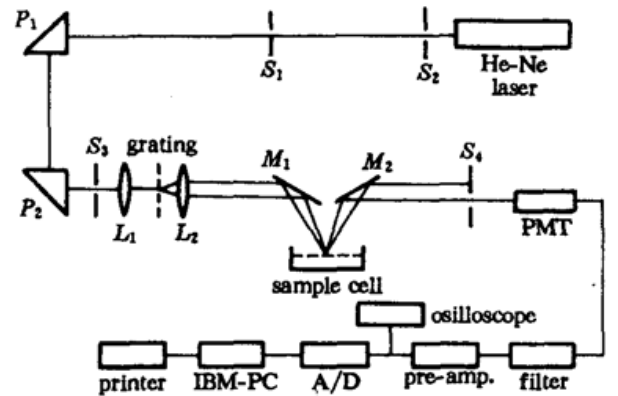


Fig. 1 Schematic diagram of the dynamic light scattering experimental system

P_1, P_2 - prism; L_1, L_2 - lens; S_1, S_2, S_3, S_4 - aperture; M_1, M_2 - mirror

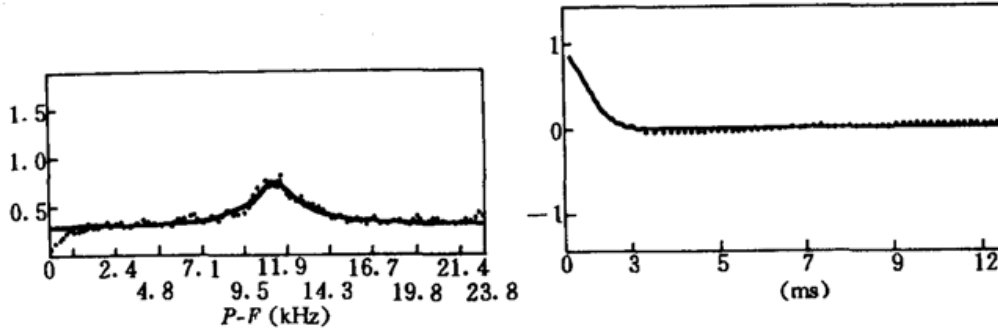


Fig. 2

(a) Power spectrum on ether surface ($q = 629.7 \text{ cm}^{-1}$);

(b) Autocorrelation spectrum on the microemulsion interface ($q = 1031 \text{ cm}^{-1}$)

θ , 难于精确测量。这里先用乙醚作标样测定, 谱由最小二乘法拟合处理。

微乳介面的散射信号很强, 其自相关谱的函数表示为

$$f(t) \propto e - \Gamma_q t \cdot e^{-\beta t^2}$$

Γ_q 为毛细波衰减因子, β 为仪器加宽因子, 如图 2(b) 所示, 实验获得的功率谱与拟合曲线吻合很好。

3.2 实验结果

对不同体系的测量结果如表 2, 3, 4 所示。

**Table 2 Experimental results for simple liquid at 20 °C ,
 $q = 309.41 \text{ cm}^{-1}$, σ_0 and η_0 are given results**

Sample	f_c (Hz)	f_w (Hz)	σ_0 (dyn/cm)	η_0 (cp)	ρ (g/cm ³)	σ_m	η_m
Alcohol	4722	1256	22.80	1.20	0.791	23.5	1.67
Benzene	4875	1023	28.80	0.648	0.899	27.6	0.63
Toluene	4862	—	28.40	—	0.884	27.1	—
Enter	4187	828	17.01	0.2332	0.728	17.0	0.23

Note : Ether is used as a standard sample for the instrument parameter adjusting

Table 3 Experimental results at 19.0 °C , the standard results is given as follows :

Toluene : $\sigma_0 = 28.4 \text{ dyn/cm}$, $\eta_0 = 0.596 \text{ cp}$, $\rho = 0.884 \text{ g/cm}^3$

Ether : $\sigma_0 = 17.12 \text{ dyn/cm}$, $\eta_0 = 0.235 \text{ cp}$, $\rho = 0.728 \text{ g/cm}^3$

Sample	q (cm ⁻¹)	f_0 (Hz)	f_w (Hz)	σ_m (dyn/cm)	η_m (cp)
	787.10	19309	2459	26.68	0.52
Toluene	629.68	14076	1912	27.69	0.50
	472.26	9147	1549	27.72	0.55
Ether	629.68	12232	1500	17.22	0.22
*	472.26	7921	1243	17.12	0.235

Note : * is used for the instrument parameter adjusting

**Table 4 Experimental results for microemulsion system at 20 °C, wave vector $q = 1031 \text{ cm}^{-1}$
sample: microemulsion with salinity = 4, 2-phases viscosity $\eta = 3.0 \text{ cp}$**

Series	HWHH (Hz)	σ (dyn/cm)	σ_0 (dyn/cm)*
1	87.9		
2	77.2		
3	85.0		
Average	83.4	6.0	6.0

Note: * from [4]

4 讨 论

表 2, 表 3 表明, 对于简单液体, 表面张力 σ 与标准值吻合很好, 而粘度误差较大, 原因分析如下:

4.1 由于仪器加宽效应影响, 散射光谱线型偏离 Lorentzian 线型, 因此线宽拟合结果偏离就较大, 在波矢增大情况下, 加宽效应减小, 计算结果也就趋向真值, 但波矢增大后, 散射信号明显减弱, 影响测量精度, 因此综合考虑, 在本装置取 q 在 $500 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 为最好。

4.2 表面张力与粘度受环境温度影响较大, 样品池区域局部温度波动也引起频谱的频移及加宽。另外样品纯度与物化手册有些差异, 这也对结果有一定影响。

因此, 对简单液体, 进一步优化实验装置系统将会进一步提高测量精度。

对于微乳低界面张力体系(表 4), 测量结果与已知文献结果($\sigma = 6.0 \text{ dyn/cm}$)吻合很好。

该工作获得中国科技大学四系刘伯安老师、三系物化室的大力支持, 在此特别致谢。

参 考 文 献

- 1 S. Hard, Y. Hammerius *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **47**(6), 2433(1976)
- 2 L. B. Shih, *Rev. Sci. Instrum.*, **55**(5), 716(1984)
- 3 J. C. Earnshaw, R. C. Mcgovern, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20**, 82(1987)
- 4 A. Pouchelon, J. Eunier *et al.*, *J. de Phys. Lett.*, **41**, L239(1980)

(收稿日期: 1992 年 6 月 18 日; 收到修改稿日期: 1992 年 10 月 12 日)