光散射法流体迁移性质光学测量实验系统

赵贯甲1.2 毕胜山2 吴江涛2

¹太原理工大学电气与动力工程学院,山西太原 030024 ²西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室,陕西西安 710049

摘要 基于光散射原理,研制了一套可以用于测量流体迁移性质的光学实验系统。该系统包含两路光路系统,分别 是测量表面性质的表面光散射系统和测量体相性质的动态光散射系统。通过光路设计,可以实现两系统共用激光 器、光子计数器、数字相关器等重要设备以及高压实验样品池。实验系统压力测试范围为0~10 MPa,温度测试范围 为283 K~400 K,温度波动度小于±1 mK/h。采用光频外差的方法提取液体分子波动信息,并通过数值求解色散方程 获得液体的迁移性质。利用参考物质正庚烷和R134a检验了实验系统,获得的表面张力、黏度、热扩散系数、定压比 热容值与文献值的偏差分别为2.29%、0.57%,0.12%,0.06%。通过不确定度分析,搭建的系统测量表面张力、黏度、热 扩散系数、定压比热容值的不确定度分别为1%、2%、2%、4.6%(k=2)。 关键词 散射;表面张力;黏度;热扩散系数;迁移性质

中图分类号 TK121 文献标识码 A **doi:** 10.3788/LOP53.012901

Development of Light Scattering System for Transport Properties Measurement

Zhao Guanjia^{1,2} Bi Shengshan² Wu Jiangtao²

¹College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, shanxi 030024, China ²Key Laboratory of Thermal–Fluid Science and Engineering of Ministry of Education, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, shaanxi 710049, China

Abstract Based on the light scattering theory, a new apparatus for transport properties measurement is built. The apparatus consists of two systems which are surface light scattering system and dynamic light scattering system, for measuring the surface and bulk properties of liquid, respectively. By a proper optical design, the two system can share the key devices, including the laser, single photon detector and digital correlator, and also the high pressure vessel. The whole system is designed and allowed to work at the pressure of $0\sim10$ MPa and the temperatures between 283 K and 400 K with a stability better than ±1 mK/h. Since the frequencies of capillary waves are much smaller than that of laser light, optical mixing technique and heterodyne scheme are used to extract physical information. For checking the accuracy and reliability of the system, liquid surface tension, viscosity of heptane, thermal diffusion coefficient and specific heat capacity of R134a are measured. The deviations between experimental values and reference data are 2.29%, 0.57%, 0.12%, 0.06%, respectively. The total uncertainty for the measurement of surface tension, viscosity, thermal diffusion coefficient and specific heat capacity are estimated to be 1%, 2%, 2%, 4.6% (*k*=2), respectively. **Key words** scattering; surface tension; viscosity; thermal diffusion coefficient; transport properties **OCIS codes** 290.0290; 240.0240; 040.2840; 040.378

1 引 言

当液体处于相平衡状态时,从宏观上看液体的热物理性质均匀且为恒定值,但从微观上来看,由于液体 分子在不停地做热运动,体相中的分子局部数密度以此均值为中心涨落,进而引起其他热物理性质(如折射 率、扩散系数等)的涨落;界面上的分子则受到重力、界面张力和黏性力的作用形成振荡衰减的表面波。研究

基金项目:国家自然科学基金(51506140,21276142)

收稿日期: 2015-08-28; 收到修改稿日期: 2015-09-01; 网络出版日期: 2015-12-23

作者简介:赵贯甲(1984—),男,博士,讲师,主要从事热力学和激光热物性方面的研究。E-mail: xjtuthermo@foxmail.com

液体体相或表面相分子涨落的规律,不仅能够揭示其产生机理及传播特征和规律,而目能进一步获得驱动 分子涨落的宏观热力学性质。表面光散射法(SLS)和动态光散射法(DLS)是研究分子涨落的重要手段,前者 通过研究表面波液体分子与入射光子之间的相互作用,提取特定波数下表面波的弛豫特征,进而获取液体 的界面性质:后者通过研究体相分子与入射光子之间的相互作用,提取特定波数下液体分子波动弛豫特征, 进而获取液体的体相性质。20世纪60年代,激光器的发明极大地促进了光散射技术的发展,在热物性研究 领域, Nishio等¹¹开始利用光散射的方法研究液体的黏度和表面张力,表面张力的测量不确定度为2%,与传 统方法的精度相当,但是黏度的测量不确定度达到了20%,主要原因是采用了Hard方法²⁰修正仪器加宽效 应,而Hard模型必须已知光束在液面处的直径,测量光束直径引入了较大的不确定度。Fröba等^[34]采用偏 振分光棱镜分光,同时采用大功率激光器和较大散射角度避免了仪器加宽效应,黏度和界面张力的测试不 确定度可以达到1%~2%。动态光散射也被广泛应用于热扩散系数、声速、质扩散系数等物质迁移性质的研 究。自1980年以来,该课题组利用动态光散射在较大的温度和压力范围内研究了大量纯质和混合制冷剂的 热扩散系数、声速和质扩散系数,测试精度与传统方法相当15-61。在国内,动态光散射法主要应用于大分子颗 粒粒径的理论和实验研究^[7-9]。2006年王凤坤^[10]搭建了一套SLS实验系统,但该系统仅能够测量常温常压下 的表面张力。2013年,本课题组研制了一套新的SLS系统,实现了变温高压条件下表面张力和黏度的同时 测量,测量不确定度分别达到了1%和2%¹¹¹。本文对原实验系统进行了重新设计和改进,研制出一套同时能 够实现 SLS 和 DLS 的光学实验系统。该系统可以共用激光器、光子计数器和数字相关器等重要设备元件, 实现在两系统之间的自由切换,节约了实验成本和时间。

2 实验原理

2.1 界面和体相分子波动模型

对于气液界面的表面波,Lucassen通过简化Landau建立的黏性流体Navier-Stokes模型¹¹²,得到了色散方程¹¹³:

 $[\eta(q-m) - \eta'(q-m')]^2 + i[\eta(q+m) + \eta'(q+m')] \{\sigma q^2 / \omega + i[\eta(q+m) + \eta'(q+m')] + g(\rho - \rho') / \omega - \omega(\rho + \rho') / q \} = 0, (1)$ 式中 ω 为复数 $\omega = \omega_0 \pm i\Gamma$, ω_0 为表征表面波频率, Γ 为表征表面波衰减的半峰全宽 $\Gamma = 1/\tau_c$, τ_c 为表面波 衰减的特征时间; m 和 m' 是 与液相和气相参数相关的复数, $m = (q^2 + i\omega\rho/\eta)^{1/2}$, $m' = (q^2 + i\omega\rho'/\eta')^{1/2}$; $\omega, q, \eta, \eta', \rho, \rho', \sigma$ 分别为表面波圆频率、表面波波数、液相黏度、气相黏度、液相密度、气相密度、表面 张力。 ω, τ_c, q 可以通过实验的方法获得。由于(1)式是复数方程,已知气液相密度和气相黏度便可以获得 液体的黏度 η 和表面张力 σ 值。

对于体相分子波动,由Onsager¹⁴⁴提出的"局部自发性的微观波动回归到平衡状态遵循与宏观弛豫过程 相同的规律"假说:温度波动所引起的局部分子物性波动的弛豫特征分别由液体的热扩散系数 *a* 决定。 Bruce 等¹¹⁵利用流体力学基本理论得出:局部温度波动不传播,以指数形式衰减,其弛豫时间为

$$\tau_{\rm c} = 1/(aq^2) \,. \tag{2}$$

2.2 散射几何

图 1 为光散射示意图,当一束单色光以角度 γ 入射到液体体相或表面上,以折射光为轴心的立体角内会均 匀地向外散射光。考虑到散射过程光子动量守恒,波矢量 q 的大小可由入射光波数 k₁和散射光波数 k_s给出:

$$q = k_1 - k_s , \tag{3}$$

式中 $k_1 = 2\pi/\lambda_0, \lambda_0$ 为入射光波长; $q = 2\pi/\lambda_\Lambda, \lambda_\Lambda$ 为表面波或液体体相局部温度波动的波长。表面光和动态光散射均为准弹性光散射, $f_k_1 = k_s$ 成立。如图1所示的几何关系, (3)式的标量式可以写成:

$$q = 2n_2 k_1 \sin\left(\frac{\theta}{2}\right),\tag{4}$$

式中 n_2 为介质的折射率, θ 为散射角。当散射角较小时, $\theta \approx \sin \theta$,同时考虑到折射定律,(4))式可以进一步简化为

$$q = k_1 \sin \gamma . (5)$$

实验中,入射角度γ可以通过旋转台测量,进而由(5)式获得波数。



Fig.1 Geometry of light scattering

2.3 光子相关技术

对于 SLS和 DLS,由于入射在液面上的激光电磁场很小,可以认为液面上表面波对于激光的微弱扰动的 响应是线性的。因此,此类光散射的基本问题是如何描述平衡系统对于微弱的入射电磁场扰动的响应,或 者更确切地,如何解析与表面波相互作用时激光电磁场的变化(如频率偏移和偏振态变化等)。这样的问题 可以由线性响应理论¹¹⁶¹得到解释。当两个系统相互微弱地耦合时,要确定两者之间的耦合关系,只需要考察 在去除其中一个系统时,另外一个系统的响应,而此响应可以用时间相关函数描述。因此,可以利用被表面 波或体相分子散射的光子的时间相关函数来描述它们的弛豫特征,对于 SLS和 DLS分别可以表示为¹¹⁷¹

 $G_{\rm SLS}^2(\tau) = A + B\cos(\omega\tau + \varphi)\exp(\tau/\tau_{\rm c}), \qquad (6)$

和

$$G_{\text{DIS}}^2(\tau) = A + B \exp(\tau/\tau_c), \qquad (7)$$

式中A为相关函数的基线,B为比例常数, φ为相位偏移量。一般地,光散射研究的频差低于20 MHz,传统 干涉仪很难分辨,需要采用光学混频和外差技术。所谓光学混频,是指在散射光中混和与部分入射光相同 频率和偏振状态的参考光,以便于研究其频差;外差探测是指所混合的参考光强度远远大于散射光的强度, 以保证测量的可靠性。

3 实验系统

3.1 光路设计

研制了光散射实验系统,如图2所示。由SLS和DLS实验光路、耐高压实验样品池、控温系统和数据采 集及处理系统组成。该实验系统的特点是,共用激光器、数字相关器和光子计数器等重要设备,利用具有高 稳定性可折叠和复位镜架及反射镜片(m1和m2)实现在SLS和DLS系统间自由切换。激光器采用单纵模固 体激光器(光谱物理,型号:EXLSR-532-300-CDRH),其波长为λ₀=532 nm。为了充分利用激光器的功率, 采用焦距为2m的透镜对出口光斑进行了准直。

当两镜架处于复位位置时,激光光束被反射镜反射,光路切换至 SLS 实验系统。经过准直的光束被分 光平片一分为二,透射光作为探测光,反射光作为参考光。首先考虑探测光,采用零级 1/2 玻片 (λ/2) 和偏振 分光棱镜(pbs)来实现同时调整探测光功率和偏振态的要求。样品池窗口上部的反射镜 m5 安装在一个高 精度旋转台(北京大恒光电,型号:GCD-011080)上,转台直径为 80 mm,角度分辨率和测量精度分别为 0.00067°和±0.05%。为实现不同散射角度的测量,以选择不同的波数 q,旋转台又被固定于一维位移台,其行 程为 200 mm,位移分辨率 0.01 mm。其次,考虑参考光。为了保证外差探测方案,在散射光中混叠了足够强 的参考光。混频信号经小孔进入光子计数器(pmt),利用数字相关器计算两路信号的相关函数,将相关数据 拟合成(6)式的形式,其中拟合获得的参数 ω 和 τ_c即为色散方程中的输入参数。

当两镜架处于折叠位置时,光路切换至 DLS 实验系统。与 SLS 系统类似,准直后的光束由分光平片一 分为二。其中反射光作为参考光,透射光作为探测光。类似地,外差混频信号经小孔进入光子计数器,利用 数字相关器计算相关函数,进而将数据拟合成(7)式的形式,以获取温度波动的弛豫时间 τ_c。由于激光器是 竖直偏振模式,因此对于 SLS 系统,需要将偏振态调整为水平偏振以获取最大的散射光信号;对于 DLS 系统,偏振模式已经为最佳,不需要调整。一般地,两系统中的参考光强度均可以通过中性密度片组来调整, 以达到外差探测条件的要求。



图2 光散射实验系统示意图 Fig.2 Schematic of light scattering apparatus

3.2 实验本体及温度控制

设计了同时适用于 SLS 和 DLS 的实验样品池,如图 3 所示,材料为 304 号不锈钢材料,温度范围为 250 K~400 K,压力范围为 0~10 MPa。实验本体内部直径为 70 mm,容积为 150 cm³,实验所需的样品体积约 为 50 cm³。待测液体的温度控制采用电加热方式,在实验本体外表面均匀地缠绕电加热丝,实现对实验本体的温度控制,温度波动度小于±1 mK/1 h。



图3 实验样品池及温度控制系统示意图

Fig.3 Schematic of the pressure vessel and temperature regulation for SLS and DLS

4 实验结果与分析

利用正庚烷和R134a检验实验系统的精度和可靠性。采用阿拉丁生产的正庚烷,质量分数为99.4%, R134a由中化近代环保化工生产,质量分数为99.9%,两种物质使用前均未做进一步提纯。

通过拟合相关方程(6)式可以提取出液体表面波的频率 ω 和弛豫时间 τ_c 。在实验中,散射角一般选择 3°~5°以避免仪器加宽的影响。如图 4 所示为 T=323.31 K,q=611938 m⁻¹(y=3.0°)时获得的正庚烷的相关函 数。拟合得到的表面波频率 ω =(2.4181±0.0029) MHz,弛豫时间 τ_c =(3.4209±0.0326) μ s。表面波频率和弛 豫时间的拟合偏差分别为 0.12%和 0.95%。图 4 中数字相关器的每个通道的实验值与拟合方程的最大偏差不 超过±0.3%,且偏差均匀分布,说明(6)式可以较好地反映表面波的特征。由文献[15]可知正庚烷的气液相密 度分别为 ρ =649.37 kg·m⁻³和 ρ' =1.03 kg·m⁻³,气相黏度 η' =13.36 μ Pa·s⁻¹。将频率和弛豫时间代入表面波色 散方程(1)式并求解可得,正庚烷在 T=323.31 K时的表面张力为 σ =17.02 mN·m⁻¹,黏度为 η =0.4556 mm²·s⁻¹。 NIST REFPROP 9.0数据库^[18]中给出正庚烷在此温度下表面张力和黏度的参考值分别为 σ_{ref} =17.41 mN·m⁻¹

激光与光电子学进展

和 $\eta_{ref}=0.4530 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,与实验值的相对偏差分别为2.29%和0.57%。

对于表面张力和黏度不确定度估算,采用文献中推荐使用的近似表达式[4.14]:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu}(k=2) \approx 2 \left[\left(\frac{\rho + \rho'}{\rho\nu} S_{\nu^*} \right)^2 + \left(\frac{1}{\rho\nu} \Delta\eta' \right)^2 + \left(\frac{\eta' - \nu^* \rho'}{\nu\rho^2} \Delta\rho \right)^2 + \left(\frac{\nu^*}{\rho\nu} \Delta\rho' \right)^2 \right], \tag{8}$$

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma}(k=2) \approx 2 \sqrt{\left(\frac{\rho}{\rho+\rho'}\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{\rho'}{\rho+\rho'}\frac{\Delta\rho'}{\rho'}\right)^2 + 2\left(\frac{\Delta\omega_q}{\omega_q}\right)^2 + 3\left(\frac{\Delta q}{q}\right)^2},\tag{9}$$

式中 $\nu^* = (\eta + \eta')/(\rho + \rho')$ 。一般地,气相黏度和气液相密度的相对不确定度 $\Delta \eta / \eta' \setminus \Delta \rho / \rho' \wedge \Delta \rho / \rho' \wedge \Delta \rho / \rho'$ 、 $\Delta \rho / \rho' \wedge \Delta \rho' \wedge \Delta \rho / \rho' \wedge \Delta \rho' \wedge \Delta \rho / \rho' \wedge \Delta \rho' \wedge$



图4 正庚烷表面波时间相关函数拟合偏差

Fig.4 Deviations from the fitting time correlation function of capillary waves for heptane

通过拟合相关方程(7)式可以提取出液体局部温度波动的弛豫时间 τ_c 。如图 5 所示为 R134a 在温度 T= 343.4 K、波数 q=864979 m⁻¹($\gamma=4.2^{\circ}$) 时局 部温度 波动的时间 相关方程和偏差,弛豫时间 $\tau_c=(39.1024\pm0.2583)$ µs,拟合相对偏差为 0.66%。图 5 中数字相关器的每个通道的实验值与拟合方程的最大偏差不超过±0.45%,且偏差均匀分布,说明(7)式可以较好地反映液体局部温度波动的弛豫特征。将弛豫时间和波数代入(2)式可得 R134a 在 T=343.4 K时的热扩散系数 $a=3.418\times10^{-8}$ m²·s⁻¹。由热力学理论, $a=\rho\lambda c_s$,并考虑到(2)式,定压比热容可以表示为

$$c_{\nu} = 1/(\rho \lambda \tau_{\rm c} q^2) \,, \tag{10}$$

式中 λ 为导热系数。由文献[15]可知 T=343.4 K时,正庚烷的液相密度和导热系数分别为 ρ =994.71 kg·m⁻³和 λ =61.56 mW·m⁻¹·K⁻¹。代人(10)式可以求得 R134a 在 T=343.4 K时的定压比热容 c_p =1.808 kJ·kg⁻¹·K⁻¹。 NIST REFPROP 9.0 数据库^[18]中给出 R134a 在此温度下热扩散系数和定压比热容的参考值分别为 a_{ref} = 3.422×10⁻⁸ m²·s⁻¹和 $c_{p,ref}$ =1.809 kJ·kg⁻¹·K⁻¹,与实验值的相对偏差分别为 0.12%和 0.06%。

由误差传递规律,热扩散系数和定压比热容的测量不确定度可以表示为

$$\frac{\Delta a}{a}(k=2) = 2\sqrt{\left(\frac{\Delta\tau_{\rm c}}{\tau_{\rm c}}\right)^2 + 2\left(\frac{\Delta q}{q}\right)^2},\tag{11}$$

$$\frac{\Delta c_{\rm p}}{c_{\rm p}}(k=2) = 2 \sqrt{\left(\frac{\Delta \tau_{\rm c}}{\tau_{\rm c}}\right)^2 + 2\left(\frac{\Delta q}{q}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \rho}{\rho}\right)^2} \,. \tag{12}$$

一般地, 弛豫时间 τ_c通过拟合相关方程(7)式确定, 不确定度为 1%(k=2); 波数 q 通过(5)式确定, 其中入 射角 γ 的测量精度为 0.05%, 波数 q 的不确定度为 0.1%(k=2); 液相密度的不确定度一般为 0.2%~0.5%; 导热系

激光与光电子学进展

数的不确定度一般为2%。温度控制和测量精度均较高,其不确定度贡献可以忽略不计。综合考虑,本文系 统测量热扩散系数和定压比热容的扩展测量不确定度分别为2%和4.6%(k=2)。



图5 R134a温度波动时间相关函数拟合及偏差

Fig.5 Deviations from the fitting time correlation function of temperature fluctuation for R134a

5 结 论

搭建了一套可以高精度地测量液体迁移性质的光散射实验系统。为了检验系统的精度和可靠性,测量 参考物质正庚烷的表面张力和黏度和R134a的热扩散系数和定压比热容,结果表明本文实验值与参考值的 偏差分别为2.29%、0.57%、0.12%、0.06%,可以满足液体迁移性质的高精度测试要求。光散射实验系统以及测 量方法可以广泛应用于光学精密测量、生物医学、化工和制冷等行业。

参考文献

- 1 Nishio T, Nagasaka Y. Simultaneous measurement of surface tension and kinematic viscosity using thermal fluctuations[J]. Int J Thermophys, 1995, 16(5): 1087–1097.
- 2 Hard S, Hamnerius Y, Nilsson O. Laser heterodyne apparatus for measurements of liquid surface properties—theory and experiments[J]. J Appl Phys, 1976, 47(6): 2433–2442.
- 3 Fröba A P, Leipertz A. Viscosity and surface tension of saturated toluene from surface light scattering (SLS)[J]. Int J Thermophys, 2001, 22(1): 41–59.
- 4 Fröba A P, Leipertz A. Accurate determination of liquid viscosity and surface tension using surface light scattering (SLS): toluene under saturation conditions between 260 and 380 K[J]. Int J Thermophys, 2003, 24(4): 895–921.
- 5 Fröba A P, Will S, Leipertz A. Saturated liquid viscosity and surface tension of alternative refrigerants[J]. Int J Thermophys, 2000, 21(6): 1225–1253.
- 6 Fröba A P, Leipertz A. Thermophysical properties of the refrigerant mixtures R410A and R407C from dynamic light scattering (DLS)[J]. Int J Thermophys, 2003, 24(5): 1185–1206.
- 7 Lou Benzhou. Dynamic light scattering analysis of the pH-stability of wolfberry polysaccharide nanocapsules[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(3):031201.

娄本浊. 枸杞多糖纳米胶囊 pH 值稳定性的动态光散射分析 [J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(3):031201.

8 Lou Benzhou. Study on effect of coating materials on particle size of lycopene nanocapsules by dynamic light scattering[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(6):062901.

娄本浊.利用动态光散射研究包覆材质对纳米茄红素胶囊粒径的影响[J].激光与光电子学进展,2014,51(6):062901.

- 9 Li Lei, Yang Kecheng, Wang Wanyan, *et al.*. Particle size distribution measurement by recursion nonnegative Phillips-Twomey analytical method with multiangle dynamic light scattering[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(3):032901.
 李 蕾,杨克成,王万研,等. 多角度动态光散射粒度分布递归非负 Phillips-Twomey 算法[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52 (3): 032901.
- 10 Wang Fengkun. Development of Surface Tension Measurement System with Surface Laser Light Scattering Method[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2006.

激光与光电子学进展

王凤坤. 激光散射法测量液体表面张力实验系统的研制[D]. 西安: 西安交通大学, 2006.

11 Zhao Guanjia, Bi Shengshan, Wu Jiangtao. Liquid viscosity and surface tension measurement under saturated condition with surface laser light scattering method[J]. J Eng Thermophys, 2015, 36(1): 36-40.

赵贯甲,毕胜山,吴江涛.表面光散射法液体黏度和表面张力实验系统研制[J].工程热物理学报,2015,36(1):36-40.

12 Landau L D, Lifshits E M. Fluid Mechanics[M]. Addison-Wesley, 1959, 44-50.

- 13 Lucassen E H, Lucassen J. Properties of capillary waves[J]. Adv in Colloid Interface Sci, 1970, 2(4): 347-395.
- 14 Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. I[J]. Physical Review, 1931, 37(4): 405-426.
- 15 Berne B J, Pecora R. Dynamic Light Scattering: with Applications to Chemistry, Biology, and Physics[M]. Courier Corporation, 2000, 233–246.
- 16 Zwanzig R. Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics[J]. Annu Rev Phys Chem, 1965, 16(1): 67–102.
- 17 Zhao Guanjia. Development of Surface Light Scattering Apparatus for Viscosity and Surface Tension Measurement and Its Applications[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2013.

赵贯甲.表面光散射法黏度和表面张力实验系统研制及应用[D].西安:西安交通大学,2013.

18 Lemmon E W, Huber M L, McLinden M O. Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties (REFPROP), Version 9.0[S]. Gaithersburg, MD, 2010.

栏目编辑:张 雁