

激光与光电子学进展

光纤动态光散射法液体热扩散实验系统研制

王依芮^{1,2}, 赵贯甲^{1,2*}, 尹建国^{1,2}, 马素霞^{1,2}¹太原理工大学电气与动力工程学院, 山西 太原 030024;²循环流化床高效清洁与利用山西省重点实验室, 山西 太原 030024

摘要 基于动态光散射原理, 搭建了一套可测量热扩散系数的动态光散射系统, 该实验系统包括散射光路、耐压实验本体、温度控制以及数据采集系统。同时, 将光纤引入到动态光散射系统中作为探头, 将实验系统缩小至类似系统的 1/3。利用参考流体正己烷对实验系统进行了检验, 将实验获得的热扩散系数拟合为多项式方程, 拟合最大偏差为 0.19%, 平均绝对偏差为 0.11%, 与文献值最大偏差为 3%。经过不确定度分析可知, 所研制的动态光散射实验系统测量液体热扩散系数的不确定度为 2% ($k=2$)。

关键词 散射; 动态光散射; 热扩散系数; 正己烷

中图分类号 TK212

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP220723

Development of Experimental System for Liquid Thermal Diffusion by Dynamic Light Scattering Method

Wang Yirui^{1,2}, Zhao Guan-jia^{1,2*}, Yin Jianguo^{1,2}, Ma Suxia^{1,2}¹College of Electrical and Power Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China;²Key Laboratory of Clean and Efficient Combustion and Utilization in the Circulating Fluidized Bed, Taiyuan 030024, Shanxi, China

Abstract Based on the principle of dynamic light scattering, this paper develops a set of dynamic light scattering apparatus which can measure the thermal diffusivity. The experimental system includes scattering light path, pressure vessel, temperature control system, and data acquisition system. The optical fiber is introduced into the dynamic light scattering system as a probe, which reduces the experimental system to 1/3 of the similar system. In this paper, the reference fluid n-hexane was used to test the accuracy of the experimental system. The thermal diffusivity obtained from the experiment was fitted into a polynomial equation with a maximum deviation of 0.19%, an average absolute deviation of 0.11%, and the maximum deviation between experimental and literature values was 3%. After uncertainty analysis, the uncertainty of liquid thermal diffusivity measured by the newly developed dynamic light scattering experimental system is 2% ($k=2$).

Key words scattering; dynamic light scattering; thermal diffusivity; n-hexane

1 引言

自然界中光散射现象随处可见, 天空的蓝色和日落的红色是由于大气中的分子对蓝光具有较强散射。从 1869 年 Tyndall^[1]对气溶胶光散射的实验研究和 1871 年 Strutt^[2-3]对于光散射的初步理论研究至今, 光散射已被用于研究各种物理现象。动态光散射早期发展中, 没有试图描述分子光学各向异性对散射光的强

度、角度依赖性和偏振特性的影响, 且受光源的限制, 研究仅局限于散射光的时间相关强度。1910 年, Einstein^[4]提出的连续介质假说奠定了动态光散射研究分子运动的基础。Gross^[5-6]在实验中观察到以激光入射频率为中心发生频移的布里渊双峰, 同时还观察到了入射光频率未发生频移的单峰(即瑞利峰)。20 世纪 30 年代, Landau 等^[7-8]利用热力学理论, 解释了未发生频移的瑞利峰产生于局部温度或熵的波动。在

收稿日期: 2022-02-14; 修回日期: 2022-03-06; 录用日期: 2022-03-14; 网络首发日期: 2022-03-24

基金项目: 国家自然科学基金(51976132)、山西省自然科学基金(201901D211048)

通信作者: *xjtuthermo@foxmail.com

此阶段,动态光散射存在两大难点,其一是光散射实验频移太小,其二是光源问题,实验信号较差,散射光谱无法区分。1955年 Forrester 等^[9]引入光学混频技术以解决频移问题。随着激光器的出现动态光散射有了长足发展,使得测量从气体、液体和固体中散射出来的光的非常小的频率偏移成为可能。高强度的激光光源,可以测量微弱的散射光,解决了过去光散射实验遇到的问题。数字相关器的发明使得动态光散射研究不仅局限于频谱分析。动态光散射技术在物性测量方面具有很多优势,因此被广泛应用于热扩散、声速、质扩散系数等物质迁移性质的研究中。动态光散射法是一种平衡态的、绝对的、非接触的测量方法。首先,动态光散射法是在待测流体达到宏观热力学平衡后进行测量,测量过程对流体不会产生任何扰动。其次,测量物性建立的理论模型中所需要的参数都可以精确得到。最后,在测量过程中不会接触待测流体,也不会造成污染。国际上,Fröba 等^[10-11]采用光散射法对大量体系进行热物性研究,包含烷烃、离子液体、制冷剂以及多相体系。在国内,动态光散射方法被用来测量纳米颗粒^[12],2013年赵贯甲^[13]搭建了可测量热扩散系数的动态光散射实验系统,利用 R134 对实验系统进行检验,实验测量不确定度为 2.02%。西安交通大学王升^[14]搭建了能够测量声速及热扩散系数的动态光散射系统,利用甲苯进行检验,并研究了多种模型燃料的热扩散系数和声速。崔军卫^[15]利用动态光散射系统研究气液混合体系的热、质扩散系数。动态光散射热测量流体的热扩散系数的光学系统一般比较大,主要原因是:激发的散射光信号需要在较小的散射角度下进行解析,系统要求具有较高的角度分辨率,因此采用直径 1~2 mm、距离 3~4 m 的小孔来实现高精度小角度的测量。将小孔的直径缩小或者距离增加可以显著提升系统角度选择的精确性,但同时带来散射光强度急剧降低、系统信噪比也急剧降低的问题。采用微米级芯径的光纤代替小孔,可以显著提高系统的角度选择的精确度,减小角度选择所需的空间距离。

因此,基于 Berne 等^[16]提出的动态光散射理论,本文将光纤引入到动态光散射系统中作为探头,将实验系统体积缩小至类似系统的 1/3,同时提高了系统的信噪比和角度分辨率。该研究为缩小光散射实验系统体积、进一步发展动态光散射仪器进行了有益尝试。

2 实验原理

2.1 动态光散射理论

当流体处在宏观热力学平衡状态时,其体相存在微观温度波动。根据 Onsager^[17]假说可知,微观波动回到平衡态的过程和宏观波动遵循相同的规律。因此被测流体热扩散系数决定了微观的温度波动。入射光进入液体体相后会因为流体的微观波动产生调制,产生散射光。入射光在体相中产生的磁场非常弱,流体

微观波动对于激光扰动的响应是线性的。根据线性响应理论^[18],可以通过散射光信息来研究流体体相中与微观波动相关的性质。

2.2 动态光散射体积

在光散射实验中,来自激光器的光通过偏振器来确定入射光束的偏振,然后撞击散射介质。随后散射光通过一个分析器,分析器选择一个给定的偏振,最后进入一个探测器。图 1 为动态光散射示意图,定义由小孔 PH1 与探测器确定的空间立体角和体相中被光束照亮的区域所重合的部分为动态光的散射体积。动态光散射实验中探测器探测到的散射光即为散射体积的微观温度波动激发的散射光信号。由于热相互作用,被照亮区域的分子不断地平移、旋转和振动,电荷的位置不断变化,因此探测器上的总散射电场将随时间波动。

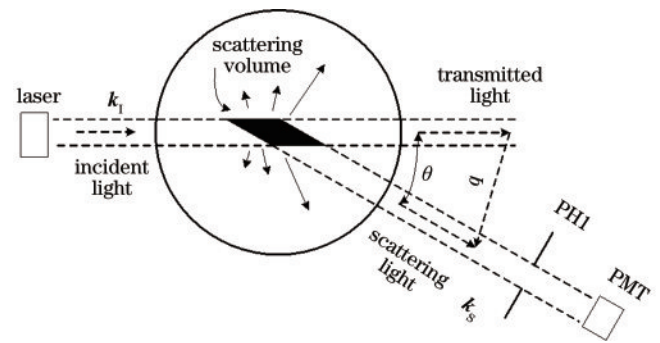


图 1 动态光散射示意图

Fig. 1 Diagram of dynamic light scattering

动态光散射为准弹性光散射。入射光矢量和散射光矢量大致相同,可以得到

$$\mathbf{k}_i \simeq \mathbf{k}_s. \quad (1)$$

根据动量守恒定律,结合图 2 所示动态光散射几何示意图,当散射角度很小时,局部温度波动的散射矢量模为

$$q = |\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s| \simeq \frac{4\pi n_2}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2} \simeq \frac{2\pi n_2}{\lambda_0} \sin \theta, \quad (2)$$

式中: λ_0 为激光在真空中的波长; θ 为散射角; n_2 为流体折射率。根据折射定律,散射光矢量模 q 可以重新表示为

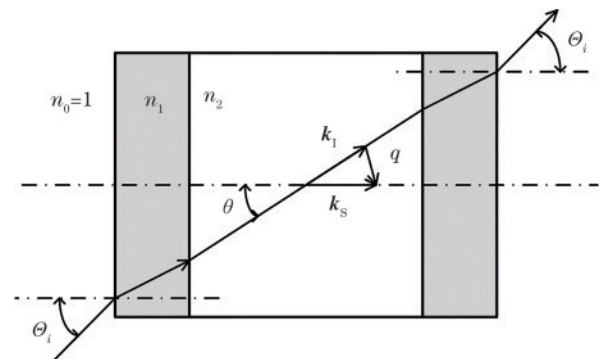


图 2 动态光散射几何示意图

Fig. 2 Geometry of dynamic light scattering

$$q = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sin \theta_i, \quad (3)$$

式中: θ_i 为入射光角度。

2.3 自相关技术

动态光散射技术通过测量流体体相的微观温度波动来测量液体的热扩散系数。对于局部温度波动, 散射矢量的模 q 随特征时间 τ_c 呈指数衰减^[19], 表示为

$$\tau_c = 1/(aq^2), \quad (4)$$

式中: a 为热扩散系数。

在动态光散射实验中, 探测器可以探测线偏振光激发流体散射后的散射信号。在给定的 q 下, 局部温度波动可以很好地用时间相关函数表示。在实际应用中, 考虑振动、杂散光等外部因素对基线的影响, 微观局部温度波动引起的散射光强需要用多项式来描述。本文采用线

性项来描述外部因素对实验相关函数的影响^[14], 公式为

$$G^2(\tau) = A + B \exp(-\tau/\tau_c) + C\tau, \quad (5)$$

式中: A 为相关函数基线, B 为对比度, 均为实验常数, 由记录的总计数、散射光与参考光的对比度以及光学系统的相干特性决定; C 是常数, 为线性项系数。实验过程中为满足外差探测的条件, 参考光强度远远大于散射光强度。

3 实验系统

3.1 散射光路

本文搭建了动态光散射实验系统。图 3 为搭建的动态光散射实验系统示意图与实物图, 该实验系统包括散射光路、耐压实验本体、温度控制系统以及数据采集系统。

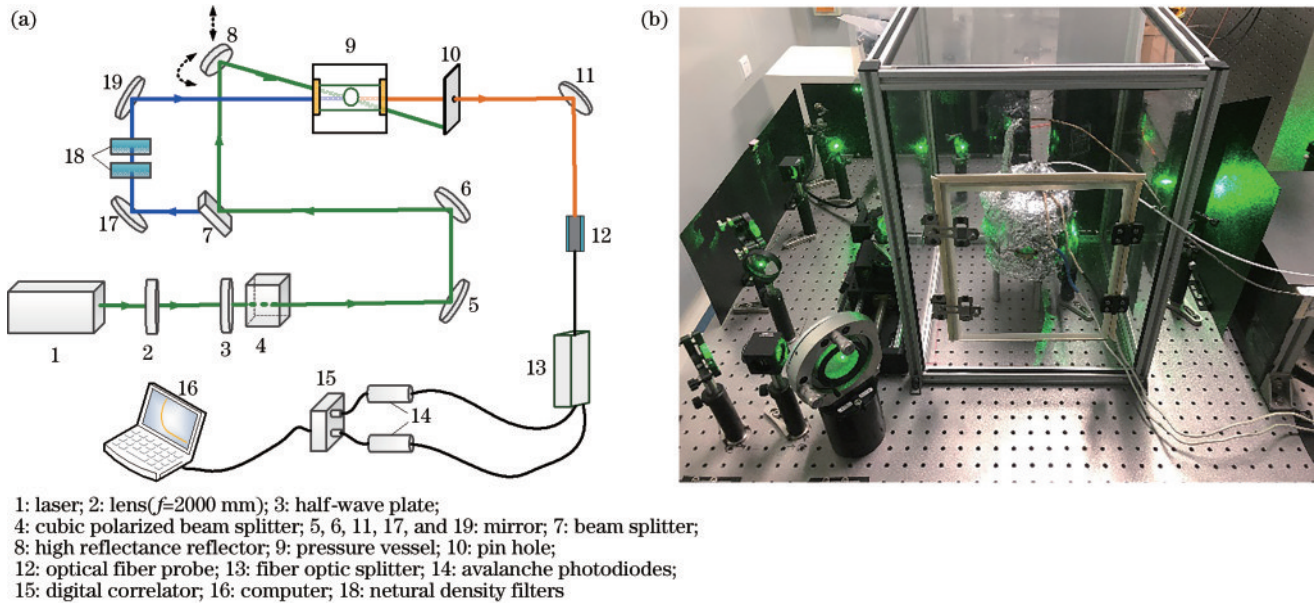


图 3 动态光散射实验系统。(a)示意图;(b)实物图

Fig. 3 Dynamic light scattering experimental system. (a) Schematic diagram; (b) physical map

单纵模激光器出射激光功率为 1 W, 波长为 532 nm, 经过焦距为 2 m 的长焦透镜准直, 用以减小激光光束的发散角。准直后的激光采用二分之一零级玻片和偏振分光棱镜组合, 保证光束的水平偏振状态。线偏振光经反射镜反射至分光平片, 其中一束反射光作为探测光。探测光经反射镜反射后入射至液体体相激发散射光信号。该反射镜安装在高精度旋转台上, 角度分辨率为 0.00067° , 用来精确确定入射光的入射角度 θ_i 。旋转台固定在一维高精度数显位移台上, 可以左右移动来确定散射体积。另一束透射光作为参考光, 透射光经中性密度片衰减, 反射镜反射后入射液体体相, 与散射光在液体体相内混频, 需保证散射光强度远大于散射光强度, 以满足外差探测的条件。混频后的外差探测信号穿过小孔后被探测器接收, 经光纤分束器分光后在光子计数器内进行光电转换, 转换后的电信号利用数字相关器来计算时间相关函数, 用式(5)

进行拟合, 最终获取被测液体体相的弛豫时间 τ_c , 再利用式(4)计算得到被测流体的热扩散系数。

3.2 耐压实验本体

本文设计了动态光散射耐压实验本体, 采用 316 不锈钢, 样品池内的实验温度可达 573 K, 实验压力可达 10 MPa。图 4 为耐压实验本体示意图与实物图。该压力容器在四周设计了四个对称窗口, 石英窗口规格为 $\Phi 30 \times 20$ 。前后两个窗口为动态光散射实验的透射窗口, 使得光束能够穿过液体体相, 其余两个窗口作为观察窗口, 用以判断光束是否水平穿过被测流体体相以及确定光束高度。石英窗口两侧采用 O 型圈进行密封。实验本体容积为 20 cm^3 , 液体样品约占 15 cm^3 。本体上留置测温孔和控温孔, 其中: 控温铂电阻孔的位置靠近本体外表面, 以便能对温度变换做出迅速反馈; 测温孔的位置位于本体近中心, 靠近流体位置。

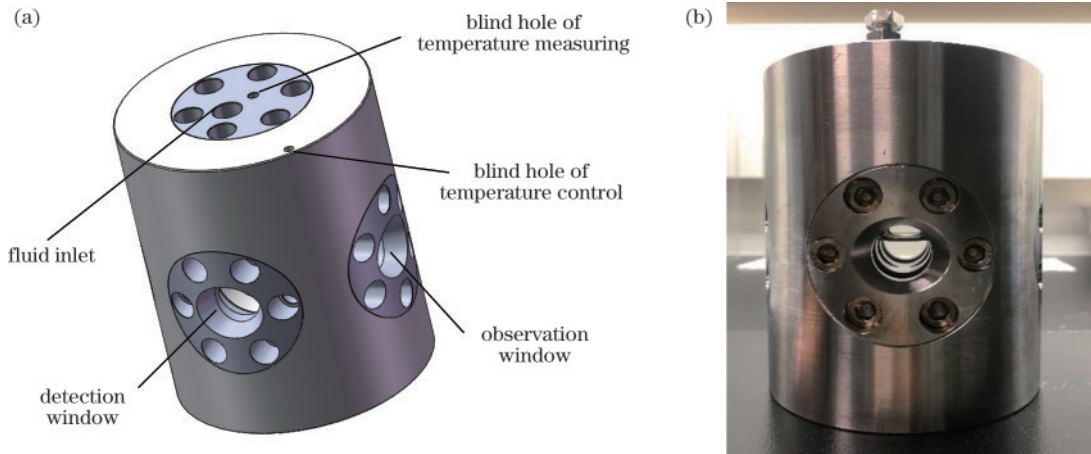


图 4 耐压实验本体。(a)示意图;(b)实物图
Fig. 4 Pressure vessel. (a) Schematic diagram; (b) physical map

3.3 温度控制系统

如图 5 所示,实验中的温度控制采用电加热方式,在实验本体外均匀地缠绕电加热丝,并采用石棉保温层进行保温。为减少实验过程中实验本体的对流换热影响,将本体放置在亚克力板箱体内。采用 Fluke2100 高精度温度控制器,温度测量采用 ASL 生产的 F200 高精度交流电桥,测温精度为 ± 10 mK。系统温度波动度为 ± 5 mK,温度的测量不确定度为 30 mK ($k=2$)。

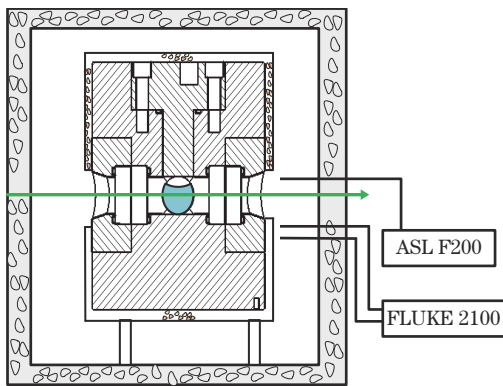


图 5 实验系统温度控制示意图
Fig. 5 Schematic of temperature control of experimental system

4 动态光散射实验系统的检验

4.1 实验准备

为检验搭建的动态光散射实验系统所测量的热扩散系数的准确性和可靠性,本文在温度范围 300~423 K 内测量了参考物质正己烷的热扩散系数。实验用正己烷由阿拉丁公司生产,纯度为 99.33%。在动态光散射实验中,较大的颗粒散射能力强,会严重干扰实验结果。实验前采用孔径约为 $0.20 \mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯过滤器过滤样品中的颗粒。对于每个温度点,通常在不同的入射角下进行 6 次测量取均值。为了保障角度旋转的精确性,入射角度不能太小,一般不低于 3° 。同时,根据动态光散射理论,散射光强度随着散射角度的增加而急剧降低,因此,也不宜选择过大的散射角度,一般不超过 5° 。最后,实验采用的入射角度分别为 $\pm 4.0^\circ, \pm 4.2^\circ, \pm 4.4^\circ$ 。

4.2 数据处理

图 6 为 $T=323.62 \text{ K}, \theta=4.4^\circ$ 时获得的时间相关函数,通过式 (5) 拟合后得到的弛豫时间 $\tau_c = (18.6086 \pm 0.0497) \mu\text{s}$,弛豫时间拟合偏差为 0.27%。图 6 中数字相关器采集到的实验值与拟合方程最大偏

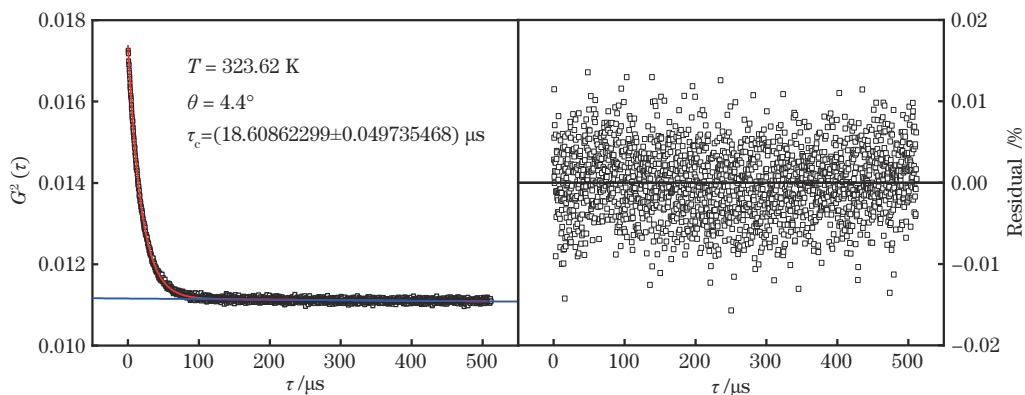


图 6 正己烷归一化强度相关函数及偏差
Fig. 6 Normalized intensity correlation function and residuals for n-hexane

差为 0.01%，偏差均匀分布在零值两侧，说明式(5)能够较好拟合实验数据。

表 1 给出了正己烷的热扩散系数实验数据以及文献中参考数据。 a^* 为文献[20]采用动态光散射法测量正己烷与 H_2 的混合稀溶液的热扩散系数的实验数据，由于 H_2 浓度非常低，近似认为正己烷与 H_2 混合物的热扩散系数为纯质正己烷的热扩散系数。 a^{**} 为文献[14]利用表面光散射法对正己烷体相热扩散系数测量的实验数据。

本文搭建的动态光散射系统所测量的热扩散系数利用如下多项式进行拟合，

$$a = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3, \quad (6)$$

表 1 正己烷饱和状态下热扩散系数实验数据

Table1 Experimental data of thermal diffusivity of n-hexane saturated state

| T/K | $a/(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ | $u_r(a)$ | $a^*/(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ | $a^{**}/(10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$ |
|--------|---|----------|---|--|
| 303.20 | 76.47 | 1.53 | 77.41 | 75.61 |
| 323.62 | 70.16 | 1.41 | 72.88 | 71.07 |
| 349.19 | 63.87 | 1.28 | 67.01 | 65.34 |
| 374.49 | 58.65 | 1.18 | 60.11 | 60.00 |
| 398.86 | 54.26 | 1.09 | 52.77 | 55.47 |
| 423.10 | 50.74 | 1.01 | | 51.70 |

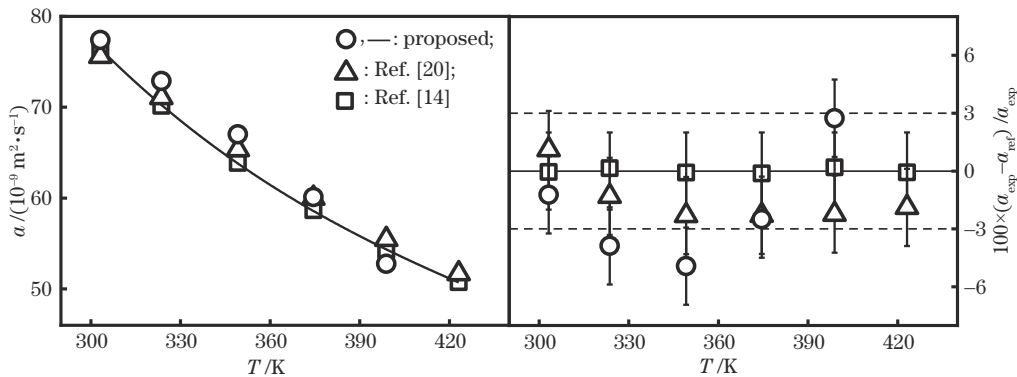


图 7 正己烷热扩散系数实验值与拟合方程及文献值的比较

Fig. 7 Comparisons of experimental and fitting equation and literature values of n-hexane thermal diffusivity

最大偏差(MRD)和平均绝对偏差(AARD)计算公式如下,计算参考流体正己烷热扩散系数实验数据与拟合值的最大偏差为 0.19%,平均绝对偏差为 0.11%。表明该关联模型能够很好地拟合正己烷的热扩散系数实验数据。

$$R_{MRD} = 100 \times \text{Max} \left\{ \left(E_{Exp i} - E_{Calc i} \right) / E_{Exp i} \right\}, \quad (7)$$

$$R_{AARD} = 100 \times \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| E_{Exp i} - E_{Calc i} \right| / E_{Exp i} \quad (8)$$

4.3 不确定度分析

对于热扩散系数的不确定度^[21],其公式表示为

$$u_r(a) = 2a \sqrt{[u_r(\tau_c)]^2 + 4[u_r(q)]^2}, \quad (9)$$

式中: $u_r(\tau_c)$ 是弛豫时间的不确定度,其典型不确定度为 1%; $u_r(q)$ 为散射矢量模的不确定度,其值为

式中: a_0, a_1, a_2, a_3 是拟合参数,拟合值分别为 $371.741 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, -1.88051 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, 3.84601 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}, -2.82383 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

图 7 为正己烷热扩散系数实验值与拟合方程及文献值的比较。可以看出:实验测得的正己烷热扩散系数,随温度的升高而下降;采用多项式方程拟合实验数据,拟合偏差均匀分布在零值附近,能够较好拟合实验数据。与文献中查阅的热扩散系数进行对比可知,本文系统测得的热扩散系数与文献[20]中正己烷同温度下热扩散系数偏差大部分都在 3% 内,与文献[14]采用表面光散射系统测得的正己烷热扩散系数偏差都在 3% 内,可以认为本系统获得的流体的热扩散系数是可靠的。

0.08%。本文搭建的动态光散射系统测量热扩散系数的不确定度估计为 2% ($k=2$)。

5 结 论

本文对光散射发展历程进行了简要介绍,并且分析了动态光散射原理、散射体积以及自相关技术,得出结论如下:

1) 搭建了包含实验光路、耐压本体、温控系统以及数据采集系统的动态光散射实验系统,该系统采用了光纤作为探头,将实验系统的体积缩小为类似系统的 1/3。

2) 该实验系统的可靠性选用正己烷进行检验,实验测得的热扩散系数与拟合值的最大偏差为 0.19%,平均绝对偏差为 0.11%。与文献值进行比较,偏差在

3% 范围内,证明了本系统能够获得可靠的热扩散系数。

参 考 文 献

- [1] Tyndall J. Described experimental studies of the scattering of light from aerosols[J]. *Philosophical Magazine Letters*, 1869, 37: 384-394.
- [2] Strutt J W. XV. On the light from the sky, its polarization and colour[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1871, 41(271): 107-120.
- [3] Strutt J W. XXXVI. On the light from the sky, its polarization and colour[J]. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1871, 41(273): 274-279.
- [4] Einstein A. Theorie der opaleszenz von homogenen flüssigkeiten und flüssigkeitsgemischen in der nähe des kritischen zustandes[J]. *Annalen Der Physik*, 1910, 338 (16): 1275-1298.
- [5] Gross E. The splitting of spectral lines at scattering of light by liquids[J]. *Nature*, 1930, 126(3176): 400.
- [6] Gross E. Change of wave-length of light due to elastic heat waves at scattering in liquids[J]. *Nature*, 1930, 126 (3171): 201-202.
- [7] Landau L, Placzek G. Structure of the undisplaced scattering line[J]. *Phys. Z. Sowiet. Un*, 1934, 5: 172.
- [8] Cummins H Z, Gammon R W. Rayleigh and Brillouin scattering in liquids: the Landau-Placzek ratio[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1966, 44(7): 2785-2796.
- [9] Forrester A T, Gudmundsen R A, Johnson P O. Photoelectric mixing of incoherent light[J]. *Physical Review*, 1955, 99(6): 1691-1700.
- [10] Fröba A P, Will S, Leipertz A. Thermal diffusivity and sound speed of the refrigerant R143a (1, 1, 1-trifluoroethane)[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2001, 22: 1021-1033.
- [11] Rausch M H, Hopf L, Heller A, et al. Binary diffusion coefficients for mixtures of ionic liquids[EMIM][N(CN)₂], [EMIM][NTf₂], and [HMIM][NTf₂] with acetone and ethanol by dynamic light scattering (DLS)[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2013, 117(8): 2429-2437.
- [12] 牟彤彤, 申晋, 李鑫强, 等. 流动气溶胶动态光散射测量中的流速限制[J]. *光学学报*, 2021, 41(14): 1429001.
- [13] Mu T T, Shen J, Li X Q, et al. Velocity limitation in dynamic light scattering measurement for flowing aerosols [J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(14): 1429001.
- [13] 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.
- [13] Zhao G J. Development of surface laser light scattering apparatus for liquid viscosity and surface tension measurement and its applications[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2013.
- [14] 王升. 激光散射法流体热扩散率和音速测量实验系统的研制及应用[D]. 西安: 西安交通大学, 2014
- [14] Wang S. Development and application of experimental system for fluid thermal diffusivity and sonic measurement by laser scattering method [D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2014.
- [15] 崔军卫. CO₂/烷烃体系的黏度、界面张力与扩散系数的研究[D]. 西安: 西安交通大学, 2019.
- [15] Cui J W. Investigation of dynamic viscosity, interfacial tension, thermal and mutual diffusivity of n-alkanes with dissolved carbon dioxide[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 2019.
- [16] Berne B J, Pecora R. Dynamic light scattering with applications to chemistry, biology and physics[M]. Massachusetts: Courier Corporation, 2000.
- [17] Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes. I[J]. *Physical Review*, 1931, 37(4): 405-426.
- [18] Zwanzig R. Time-correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1965, 16: 67-102.
- [19] 赵贯甲, 毕胜山, 吴江涛. 光散射法流体迁移性质光学测量实验系统[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(1): 012901.
- [19] Zhao G J, Bi S S, Wu J T. Development of light scattering system for transport properties measurement[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(1): 012901.
- [20] Giraudet C, Klein T, Zhao G J, et al. Thermal, mutual, and self-diffusivities of binary liquid mixtures consisting of gases dissolved in n-alkanes at infinite dilution[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2018, 122(12): 3163-3175.
- [21] Cui J W, Zhao G J, Bi S S, et al. Thermal diffusivity measurements of R1234yf and R1234ze(E) under saturation conditions using dynamic light scattering method[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2018, 86: 133-138.