

非中性电解液的光子相关光谱

李 明 吴存恺

(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱学实验室)

提 要

本文研究了非中性电解液光散射动态特性问题, 导出了一元非中性电解液和二元非中性电解液的光子相关光谱。结果表明: 它们的光子相关光谱是时间衰减谱, 衰减系数同扩散系数只差因子 q^2 , 微弱的非中性使利用光子相关光谱测得的扩散系数显著增加, 且与散射角的关系更为密切。对于 10^{-3} molar 的稀薄电解液, 1% 的非中性就使扩散系数增大 $10^2 \sim 10^3$ 倍以上。最后, 本文对造成非中性效应的物理机制进行了分析。

关键词: 非中性电解液, 光子相关光谱, 扩散系数。

一、引 言

电解液中带电粒子的电泳能力是鉴别粒子的重要判据之一。过去人们对中性电解液的光子相关特性作了广泛的研究^[1]。但是, 一元电解液是非中性的; 二元电解液, 在外部条件(如外场)作用下, 也是局部非中性的。为了解决这些非中性电解液问题, 给出该情形的光子相关光谱函数是必要的。

在电解液中, 众所周知, 带电粒子间的库仑力可以在间距比粒子线度大得多的情况下产生作用。在浓度足够大时, 库仑排斥力可以使电解液呈类晶体结构^[2]。在小浓度情形, 这种结构为布朗运动所破坏, 但库仑力对电解液的动力学过程仍有较大的影响。

电解液中带电粒子的扩散系数, 一般来说, 除了同粒子本身的力学参量有关外, 还同粒子所带的电荷和粒子的浓度有关。远程库仑力使得离子之间在空间上强烈的相关。对中性电解液的光子相关特性的研究表明^[1]: 由于库仑力的存在使得散射光强度、测得的扩散系数、电泳能力都同散射角有关系。对于二元的中性电解液, 得到

$$D_s(q) = \frac{(q^2 + q_0^2) D_1 D_2}{[(q^2 + q_1^2) D_1 + (q^2 + q_2^2) D_2]}, \quad (1)$$

其中 $D_s(q)$ 系散射波矢为 q 时测得的粒子扩散系数; $q = (2\pi/\lambda) \sin \theta$, θ 为散射角;

$$q_1^2 = (4\pi/\epsilon_0) \beta z_1^2 c_1^0, \quad q_2^2 = (4\pi/\epsilon_0) \beta z_2^2 c_2^0, \quad q_0^2 = q_1^2 + q_2^2, \quad \beta = (1/R_B T),$$

z_1 、 c_1^0 、 z_2 、 c_2^0 分别为两种粒子所带的电荷和粒子浓度。

我们得出的非中性电解液的结论是: 微弱的非中性就可以使测得的扩散系数和电泳能力显著变化, 扩散系数与散射角的关系更为密切。

二、理 论 推 导

1. 一元电解液

一元电解液指的是溶液中只含一种带电离子的情形。假设带电离子带有 z 电荷, 溶液

平衡浓度为 c_0 。推导步骤与文献[1]类似。

根据离子数守恒原理有

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) &= 0, \\ \mathbf{J}(\mathbf{r}, t) &= -D\nabla c(\mathbf{r}, t) + c(\mathbf{r}, t)\mathbf{v}(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中 $c(\mathbf{r}, t)$ 为 t 时刻 \mathbf{r} 处的离子浓度; $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ 为离子的运动速度, $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$ 为离子流由二项组成, 第一项由扩散引起, 第二项由对流引起。

考虑 t 时刻位于 \mathbf{r} 处的带电粒子, 其运动方程为

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\xi\mathbf{v} + z\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \mathbf{F}(t), \quad (3)$$

式中 m 为离子质量, ξ 为离子粘滞系数, $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 为作用于离子的瞬时场, $\mathbf{F}(t)$ 为随机碰撞力。

离子平均速度可由方程(3)求得为

$$\langle \mathbf{v}(t) \rangle_{v_0} = \mathbf{v}_0 \exp\left(-\frac{\xi t}{m}\right) + \frac{z\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\xi} \left[1 - \exp\left(-\frac{\xi t}{m}\right)\right], \quad (4)$$

考虑到 (m/ξ) 一般很小, $\langle \mathbf{v}(t) \rangle_{v_0}$ 很快达到稳定速度。

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) &= \frac{z\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)}{\xi} = \beta D z \mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \\ D &= (R_B T / \xi) = (1/\beta \xi). \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

将(5)式代入(2)式得

$$\frac{\partial c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\{\nabla^2 c(\mathbf{r}, t) - \beta z \nabla \cdot [c(\mathbf{r}, t)\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)]\}, \quad (6)$$

根据泊松方程 $\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = (4\pi/\epsilon_0)zc(\mathbf{r}, t)$ 。设 t 时刻的粒子浓度 $c(\mathbf{r}, t)$ 等于平衡时浓度 c_0 加上 t 时刻的粒子浓度涨落 $\delta c(\mathbf{r}, t)$ 之和即 $c(\mathbf{r}, t) = c_0 + \delta c(\mathbf{r}, t)$ 。于是方程(6)在保留一级小量情况下可得:

$$\frac{\partial \delta c(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2 \delta c(\mathbf{r}, t) - \frac{8\pi}{\epsilon_0} D\beta z^2 c_0 \delta c(\mathbf{r}, t) - D\beta z^2 \frac{8\pi}{\epsilon_0} c_0^2. \quad (7)$$

对(7)式作 $\delta c'(\mathbf{r}, t) = c_0 + \delta c(\mathbf{r}, t)$ 变量变换并再作空间傅里叶变换得

$$\frac{\partial \delta c'(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = -Dq^2 \delta c'(\mathbf{q}, t) - \frac{8\pi}{\epsilon_0} D\beta z^2 c_0 \delta c'(\mathbf{q}, t). \quad (8)$$

该方程的解为

$$\delta c'(\mathbf{q}, t) = \delta c_0(\mathbf{q}, t) \exp\left[-D\left(q^2 + \frac{8\pi}{\epsilon_0} \beta z^2 c_0\right)t\right]. \quad (9)$$

由于散射光强同 $\langle \delta c(\mathbf{q}, t)\delta c(\mathbf{q}, 0) \rangle$ 成比例, $\langle \delta c'(\mathbf{q}, t)\delta c'(\mathbf{q}, 0) \rangle$ 在 \mathbf{q} 不等于零的情况下与 $\langle \delta c(\mathbf{q}, t)\delta c'(\mathbf{q}, 0) \rangle$ 相等。而作为光散射实验一般是不为零的, 所以可以不考虑 $\delta c'(\mathbf{q}, t)$ 与 $\delta c(\mathbf{q}, t)$ 的差别。这样, 通过(9)式可以得到散射波矢为 q 时测得的扩散系数同离子固有的扩散系数 D 的关系

$$D_s(q) = D \frac{q^2 + (8\pi/\epsilon_0)\beta z^2 c_0}{q^2}. \quad (10)$$

由于 $(8\pi/\epsilon_0)\beta z^2 c_0$ 一般比 q^2 大几个数量级, 所以 $D_s(q)$ 一般比离子固有的扩散系数 D 大好几个数量级, 而且 $D_s(q)$ 同散射波矢 $q = (2\pi/\lambda)\sin\theta$ 关系密切。

当有外场(即电泳现象) \mathbf{E}_0 时,离子的运动方程变为

$$m \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\xi\mathbf{v} + z(\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}) + F(t), \quad (11)$$

求解该方程可得稳定速度为

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \beta Dz [\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)], \quad (12)$$

将(12)式代入(2)式,经过类似的推导,可以得到

$$\delta c(\mathbf{q}, t) = \delta c_0(\mathbf{q}, t) \exp\left[-D\left(q^2 + \frac{8\pi}{\epsilon_0} \beta z^2 c_0\right)t\right] \exp(i\beta z D \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{q}t). \quad (13)$$

将(13)式与(9)式相比较,可以看出因电泳而引起的多普勒频移为

$$\omega_D = \beta z D \mathbf{E}_0 \cdot \mathbf{q}, \quad (14)$$

这个多普勒频移是由外场 \mathbf{E}_0 引起的粒子定向运动造成的。

2. 二元电解液

假定电解液中含有离子1和离子2,离子1和离子2的离子浓度和带电荷数分别为 c_1^0 、 c_2^0 、 z_1 、 z_2 。再假定非中性浓度为 c_s ,即 $z_1 c_1^0 + z_2 c_2^0 = c_s$ 。根据离子数守恒原理有

$$\frac{\partial c_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (i=1, 2) \quad (15)$$

将(5)式代入(15)式可得

$$\frac{\partial c_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_i \{\nabla^2 c_i(\mathbf{r}, t) - \beta z_i \nabla \cdot [c_i(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)]\}. \quad (i=1, 2) \quad (16)$$

根据泊松方程有

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{4\pi}{\epsilon_0} c_s + \sum_{i=1}^2 \frac{4\pi}{\epsilon_0} z_i \delta c_i(\mathbf{r}, t),$$

设 t 时刻的离子 i 浓度 $c_i(\mathbf{r}, t)$ 等于平衡时浓度 c_i^0 加上 t 时刻的离子 i 浓度涨落 $\delta c_i(\mathbf{r}, t)$ 之和,即 $c_i(\mathbf{r}, t) = c_i^0 + \delta c_i(\mathbf{r}, t)$ 。舍去二级小量得

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta c_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = & D_i \nabla^2 \delta c_i(\mathbf{r}, t) - D_i \beta z_i c_i^0 \frac{4\pi}{\epsilon_0} c_s - D_i z_i c_i^0 \sum_{j=1}^2 \frac{4\pi}{\epsilon_0} \beta z_j \delta c_j \\ & - D_i \beta z_i \frac{4\pi}{\epsilon_0} c_s \delta c_i(\mathbf{r}, t), \quad (i=1, 2) \end{aligned} \quad (17)$$

对(17)式作空间傅里叶变换,与一元电解液情况同样考虑,忽略 $q=0$ 情形,得

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta c_1(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = & -D_1 q^2 \delta c_1(\mathbf{q}, t) - D_1 z_1 c_1^0 \frac{4\pi}{\epsilon_0} \beta z_1 \delta c_1(\mathbf{q}, t) \\ & - D_1 z_1 c_1^0 \frac{4\pi}{\epsilon_0} \beta z_2 \delta c_2(\mathbf{q}, t) \\ & - D_1 \beta z_1 \frac{4\pi}{\epsilon_0} c_s \delta c_1(\mathbf{q}, t), \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta c_2(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = & -D_2 q^2 \delta c_2(\mathbf{q}, t) - D_2 z_2 c_2^0 \frac{4\pi}{\epsilon_0} \beta z_1 \delta c_1(\mathbf{q}, t) \\ & - D_2 z_2 c_2^0 \frac{4\pi}{\epsilon_0} \beta z_2 \delta c_2(\mathbf{q}, t) \\ & - D_2 \beta z_2 \frac{4\pi}{\epsilon_0} c_s \delta c_2(\mathbf{q}, t). \end{aligned} \quad (19)$$

利用迭代法解得

$$\left. \begin{aligned} \delta c_1(\mathbf{q}, s) &= \frac{1}{\Delta(s)} \left\{ \left[s^2 + sD_2 \left(q^2 + \beta z_2^2 c_2^0 + \frac{4\pi}{\varepsilon_0} \beta z_2 c_s \right) \right] \delta c_1(\mathbf{q}, 0) \right. \\ &\quad \left. - D_1 z_1 z_2 \frac{4\pi}{\varepsilon_0} \beta c_1^0 s \delta c_2(\mathbf{q}, 0) \right\}, \\ \Delta(s) &= \left\{ \left[s + D_1 \left(q^2 + \frac{4\pi}{\varepsilon_0} \beta z_1^2 c_1^0 + \frac{4\pi}{\varepsilon_0} \beta z_1 c_s \right) \right] \left[s + D_2 \left(q^2 + \frac{4\pi}{\varepsilon_0} \beta z_2^2 c_2^0 \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{4\pi}{\varepsilon_0} \beta z_2 c_s \right) \right] - D_1 D_2 \left(\frac{4\pi}{\varepsilon_0} \right)^2 z_1^2 z_2^2 \beta^2 c_1^0 c_2^0 \right\}. \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

色散方程为

$$\Delta(s) = 0. \quad (21)$$

在解方程(21)式之前,我们同文献[1]一样,先给出(21)式各项的量级考虑。对于 10^{-3} molar 稀薄电解液 ($\varepsilon_0 = 80$), $\sqrt{(4\pi/\varepsilon_0)\beta z_1^2 c_1^0}$ 和 $\sqrt{(4\pi/\varepsilon_0)\beta z_2^2 c_2^0}$ 近似为 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-1}$, 扩散系数 D_1 和 D_2 的典型值为 $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$, $q = (2\pi/\lambda)\sin\theta \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 。再考虑到非中性浓度 c_s 往往比 $z_1 c_1^0$, $z_2 c_2^0$ 小得多。所以,我们有:

$$\begin{aligned} q &\ll \sqrt{(4\pi/\varepsilon_0)\beta z_1^2 c_1^0}, \sqrt{(4\pi/\varepsilon_0)\beta z_2^2 c_2^0} \text{ 和 } q^2 D_1, \\ q^2 D_2 &\ll \{ [q^2 + (4\pi/\varepsilon_0)\beta z_1^2 c_1^0 + (4\pi/\varepsilon_0)\beta z_1 c_s] D_1 \\ &\quad + [q^2 + (4\pi/\varepsilon_0)\beta z_2^2 c_2^0 + (4\pi/\varepsilon_0)\beta z_2 c_s] D_2 \}. \end{aligned}$$

由此可得方程(21)式的零级和一级解可以求得

$$S_{\pm}^{(0)} = \begin{cases} 0, \\ - \left[D_1 \left(q^2 + \frac{4\pi}{\varepsilon_0} \beta z_1^2 c_1^0 + \frac{4\pi}{\varepsilon_0} \beta z_1 c_s + D_2 \left(q^2 + \frac{4\pi}{\varepsilon_0} \beta z_2^2 c_2^0 + \frac{4\pi}{\varepsilon_0} \beta z_2 c_s \right) \right) \right], \end{cases} \quad (22)$$

$$\begin{aligned} S_{\pm}^{(1)} &= \pm \left\{ \left[q^2 + \frac{4\pi}{\varepsilon_0} \beta z_1 (z_1 c_1^0 + c_s) \right] D_1 + \left[q^2 + \frac{4\pi}{\varepsilon_0} \beta z_2 (z_2 c_2^0 + c_s) D_2 \right]^{-1} \right. \\ &\quad \times \left\{ \left(\frac{4\pi}{\varepsilon_0} \right)^2 \beta^2 z_1 z_2 (z_1 c_1^0 c_s + z_2 c_2^0 c_s + c_s^2) \right. \\ &\quad \left. \left. + q^2 D_1 D_2 \left[q^2 + \frac{4\pi}{\varepsilon_0} \beta z_2 (z_2 c_2^0 + c_s) + \frac{4\pi}{\varepsilon_0} \beta z_1 (z_1 c_1^0 + c_s) \right] \right\} \right\}. \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} S_{\pm}^{(1)} &= \begin{cases} + q^2 D_s(q), \\ - q^2 D_s(q), \end{cases} \\ D_s(q) &= S_{\pm}^{(1)} \left(\pm \frac{1}{q^2} \right). \end{cases} \quad (24)$$

(24)式在 $c_s = 0$ (即中性)情形下,可化简为(1)式。

当考虑有外场情形下,假定外场为 \mathbf{E}_0 , 将(16)式中 $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 用 $\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ 替代, 经过类似推导可以得到多普勒频移为

$$\left. \begin{aligned} \omega_i(\mathbf{q}) &= \frac{\left\{ D_1 \left[q^2 + (4\pi/\varepsilon_0)\beta z_1^2 c_1^0 + (4\pi/\varepsilon_0)\beta z_1 c_s \right] \omega_1(\mathbf{q}) \right.}{\left\{ D_1 \left[q^2 + (4\pi/\varepsilon_0)\beta z_1^2 c_1^0 + (4\pi/\varepsilon_0)\beta z_1 c_s \right] \right.}, \\ &\quad \left. \left. + D_2 \left[q^2 + (4\pi/\varepsilon_0)\beta z_2^2 c_2^0 + (4\pi/\varepsilon_0)\beta z_2 c_s \right] \omega_2(\mathbf{q}) \right\}}{\left\{ D_1 \left[q^2 + (4\pi/\varepsilon_0)\beta z_1^2 c_1^0 + (4\pi/\varepsilon_0)\beta z_1 c_s \right] \right.}, \\ &\quad \left. \left. + D_2 \left[q^2 + (4\pi/\varepsilon_0)\beta z_2^2 c_2^0 + (4\pi/\varepsilon_0)\beta z_2 c_s \right] \right\}} \right\}, \quad (25) \\ \omega_i(\mathbf{q}) &= \beta z_i D_i (\mathbf{q} \cdot \mathbf{E}_0). \quad (i=1, 2) \end{aligned}$$

(25)式在 $c_s = 0$ 情形,也化简为中性电解液多普勒频移结果^[1]。

三、分析及讨论

近年来, PCS(光子相关光谱)已广泛地应用于大分子或高聚物的动态特性研究^[3]。电泳能力也逐渐成为鉴别粒子的有力判据^[4,5]。本文的结果为非中性电解液的特性研究提供了理论指导。根据比较可以发现, 电解液的微弱非中性或由外部条件造成的局部非中性是中性电解液研究的不可忽略的误差来源。

对(23)式, 我们仍考虑 10^{-3} molar 稀薄电解液 ($\epsilon_0 = 80$), $\sqrt{(4\pi/\epsilon_0)\beta z_1^2 c_1^0}$ 和 $\sqrt{(4\pi/\epsilon_0)\beta z_2^2 c_2^0}$ 近似为 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-1}$, $q \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 再假设非中性浓度 c_s 为离子 1 浓度 $z_1 c_1^0$ 的 1%。将这些典型值代入(23)式发现, (23)式分子中的第一项 $(4\pi/\epsilon_0)^2 \beta^2 z_1 z_2 (z_1 c_1^0 c_s + z_2 c_2^0 c_s + c_s^2)$ 使得非中性电解液的扩散系数(从(24)式可得)比中性电解液的扩散系数(从(1)式可得)大 $10^2 \sim 10^3$ 倍。基于上述数值分析我们得出了微弱的非中性可以使测得的扩散系数显著增加的结论。

非中性为什么会引起电解液的动态性质发生如此大的变化呢? 只要比较一下典型浓度下离子间的库仑能和离子热运动能就十分清楚了。对于 10^{-3} molar 的离子溶液, 离子间的平均间距为 10^{-6} m 左右, 此时的库仑能为 10^{-14} J 数量级。热运动能 $E_s = R_s T$ 为 10^{-19} J 数量级。对中性电解液, 正负库仑能抵消, 由扰动引起的局部非零库仑能不足以使电解液动态性质发生大的变化。而非中性电解液的库仑排斥能却能使离子扩散运动大大加快, 显著影响了电解液的动态过程。

参 考 文 献

- [1] B. J. Berne, R. Pecora; *Dynamic Light Scattering*, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976), 207~293.
- [2] B. J. Berne; *Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry*, (Ed. H. Z. Cummins and E. R. Pike, Plenum Press, New York, 1977), 344~386.
- [3] G. D. Patterson; *Advances in Polymer Science* 48, (Springer-Verlag, New York, 1983), 125~167.
- [4] E. E. Uzgiris; *Phys. Rev. (A)*, 1973, **A8**, No. 5 (Nov.), 2662~2669.
- [5] B. R. Ware; *Biomedical Applications of Laser Scattering*, (Ed. D. B. Sattelle, W. I. Lee and B. Ware, Elsevier Biomedical Press, New York), 327~335.

Photon correlation spectra of unneutralized electrolyte solutions

LI MING AND WU CUNKAI

*(Laboratory of Laser Spectroscopy, Anhui Institute of Optics
and Fine Mechanics, Academic Sinica, Hefei)*

(Received 1 September 1986; revised 2 November 1986)

Abstract

In this paper we discuss the dynamic property of light scattering of unneutralized electrolyte solutions and the photon correlation spectra. The results show that weak unneutralization can largely increase the measured diffusion coefficient and, comparing with neutral electrolyte solution, the diffusion coefficient of unneutralized one is more sensitive to the scattering angle. For a dilute electrolyte solution of 10^{-3} molar with unneutralization of 1%, an enhancement of $10^2 \sim 10^3$ in the diffusion coefficient can be obtained. The physical mechanism of unneutralization effect is discussed.

Key Words: Unneutralized electrolyte solutions; Photon correlation spectrum; Diffusion coefficient.