

文章编号: 0253-2239(2010)10-3059-05

# 低相干动态光散射研究浓悬浮液中布朗运动粒子的扩散特性

夏 辉 李富石 陈智全 林 旭 肖元元 黄 昊 李青林

(中南大学物理科学与技术学院, 湖南 长沙 410083)

**摘要** 利用低相干动态光散射方法研究了悬浮液中布朗运动颗粒的扩散特性。利用单散射理论,考虑悬浮液的折射率随分数的变化,通过解析检测到的单散射光的光谱得到不同分数悬浮液中颗粒的有效扩散系数。讨论了三种不同粒径颗粒的有效扩散系数随悬浮液体积分数的变化关系。结果表明,浓悬浮液中布朗运动颗粒的扩散特性受到静态结构因子及颗粒间流体动力学相互作用的影响,随体积分数的增加而减小。在0.01~0.2的体积分数范围内,有效扩散系数测量值与采用Percus-Yevick近似和Cohen-de Schepper近似得到的理论值吻合较好。证明了低相干动态光散射法可用来研究不同体积分数的悬浮液中颗粒的扩散特性。

**关键词** 散射;有效扩散系数;低相干动态光散射;体积分数;Percus-Yevick近似;Cohen-de Schepper近似;测量

**中图分类号** O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103010.3059

## Diffusion Properties of Brownian Particles in Dense Suspensions by Low-Coherence Dynamic Light Scattering

Xia Hui Li Fushi Chen Zhiquan Lin Xu Xiao Yuanyuan Huang Hao Li Qinglin

(School of Physical Science and Technology, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China)

**Abstract** A method of low-coherence dynamic light scattering is used to study the diffusion properties of Brownian motion particles in concentrated colloidal suspensions. Based on the single scattering theory, considering the variation of refractive index of suspensions with the volume fraction, the effective diffusion coefficients are obtained by analyzing the single scattering spectra that are measured by using low-coherence dynamic light scattering method. The effective coefficients for three different particles are investigated as a function of volume fractions. As a result, the diffusion properties of Brownian particles are influenced by hydrodynamic interactions and statistical structure factor of particles. The diffusion coefficient decreases with increase of the volume fraction. In the volume fraction range from 0.01 to 0.2, the measured effective diffusion coefficients are in good agreement with the theoretical values by considering the Percus-Yevick and Cohen-de Schepper approximations. It is confirmed that the low-coherence dynamic light scattering technique can be used to measure the diffusion properties of Brownian particles with different volume fractions.

**Key words** scattering; effective diffusion coefficient; low-coherence dynamic light scattering; volume fraction; Percus-Yevic approximation; Cohen-de Schepper approximation; measurement

### 1 引 言

当前悬浮液和悬浮液制品影响到生活的各个方面,如食品、药物制品、废水处理以及生物医学等,使得对悬浮液中布朗运动颗粒扩散特性的研究成为一

个活跃的研究领域,具有重要的应用价值<sup>[1~4]</sup>。一般来讲,悬浮液中布朗运动颗粒动态特性决定于颗粒间的结构性质以及流体动力学的相互作用。其动态特性可用两个不同的时间尺度划分为三个区域来

收稿日期: 2009-12-14; 收到修改稿日期: 2010-01-20

基金项目: 国家自然科学基金(60708014)和湖南省自然科学基金(09JJ5003)资助课题。

作者简介: 夏 辉(1973—),男,博士,副教授,主要从事激光动态光散射技术、生物医学光学检测及纳米材料的光学检测等方面的研究。E-mail: xhui73@mail.csu.edu.cn

考虑,即布朗运动长时间区域、布朗运动短时间区域以及布朗运动超短时间区域<sup>[5]</sup>。理论上,对于颗粒间的结构性质可用硬球模型来描述,如采用液态理论,考虑球对称的硬球相互作用势来描述其静态结构因子对颗粒扩散的影响的 Percus-Yevick 近似<sup>[6]</sup>。而对于颗粒间的流体动力学相互作用则很难准确计算,尤其对于浓悬浮液,多体流体动力学相互作用强烈影响着布朗运动颗粒扩散特性。在布朗运动短时间区域,布朗运动颗粒间以及颗粒与流体之间的相互作用占主导地位,Cohen-de Schepper 从基本的动力学理论出发,利用中性硬球悬浮液与分子流体之间的可类比性,讨论了短时间区域流体动力学相互作用对扩散系数的影响,提出了 Cohen-de Schepper 近似并利用实验结果加以验证<sup>[4,7]</sup>。在实验上,动态光散射(DLS)方法由于具有快速、效率高、准确等特点而广泛应用于悬浮液特性的检测<sup>[8~13]</sup>,通过测量布朗运动短时间区域的平移扩散系数来研究极稀薄悬浮液颗粒间流体动力学相互作用<sup>[8]</sup>。对于浓悬浮液,布朗运动短时间区域的流体动力学相互作用常用折射率匹配法<sup>[12]</sup>和双波长动态光散射法<sup>[13]</sup>来研究,这两种方法均能很好地抑制从浓悬浮液中散射的复散射光,从而检测单散射光进行解析。但是对于未知折射率的样品,折射率匹配法并不实用,而双波长动态光散射法也存在调整困难、造价高等缺点。因此,发展一种新方法检测浓悬浮液中颗粒扩散特性有着较重要的实际意义。近年来,随着以低相干干涉计为基础的相干层析术在生物医学领域的广泛应用<sup>[14,15]</sup>,将低相干干涉计与传统的动态光散射技术相结合,对浓悬浮液进行光程可分割光谱的测量。利用光源的低相干特性来抑制复散射光,已成为检测浓悬浮液中颗粒大小的一种新方法<sup>[16~20]</sup>。

本文利用低相干动态光散射技术来研究浓悬浮液中相互作用颗粒的扩散特性。利用单散射理论,考虑悬浮液的折射率随分数的变化,通过解析检测到的单散射光的光谱得到不同分数悬浮液中颗粒的有效扩散系数。将测得的颗粒布朗运动短时间区域的有效扩散系数与采用 Percus-Yevick 近似计算静态结构因子的影响以及采用 Cohen-de Schepper 近似考虑颗粒间流体动力学相互作用的影响得到的理论值相比较,结果表明有效扩散系数测量值与采用 Percus-Yevick 近似和 Cohen-de Schepper 近似得到的理论值吻合较好。

## 2 理 论

单散射条件下,布朗运动颗粒的背散射光光场的能谱随频率  $\omega_f$  的变化呈洛化兹分布,即

$$P(\omega_f) = I_0 \frac{D_{\text{eff}} q^2}{\omega_f + (D_{\text{eff}} q^2)^2}, \quad (1)$$

式中  $I_0$  是入射光强度,  $q = 4\pi n \sin(\theta/2)/\lambda_0$  散射波矢大小,其中  $n, \theta, \lambda_0$  分别表示悬浮液的折射率、散射角及光源中心波长。通过测量散射光光场强能谱分布的半峰全宽  $f_c$  便可得到悬浮液颗粒的有效扩散系数为

$$D_{\text{eff}} = \frac{\pi f_c}{q^2}, \quad (2)$$

式中  $q = 4\pi n \sin(\theta/2)/\lambda_0$ ,由此知,有效扩散系数与悬浮液的折射率有关。对于低分数的稀悬浮液,通常用水的折射率代替悬浮液的折射率进行计算。然而对于浓悬浮液,其折射率随体积分数  $\phi$  变化。根据有效介质理论<sup>[21]</sup>,可表示为  $n = (1-\phi)n_H + \phi n_p$ ,式中  $n_H$  为水的折射率,  $n_p$  为悬浮液颗粒的折射率。

浓悬浮液中,由于布朗运动粒子间的相互作用,悬浮液颗粒的有效扩散系数与粒子间流体动力学相互作用  $H(qR, \phi)$  以及静态结构因子  $S(qR)$  有关,其有效扩散系数与理想稀薄悬浮液中平移扩散系数  $D_0$  关系为<sup>[20]</sup>

$$D_{\text{eff}} = D_0 \frac{H(qR, \phi)}{S(qR, \phi)}. \quad (3)$$

在颗粒布朗运动短时间区域,静态结构因子和流体动力学相互作用可以分别单独考虑<sup>[20]</sup>。其中静态结构因子理论上可以用硬球模型来描述,对于以球对称刚性球相互作用势的单分散颗粒,  $S(qR, \phi)$  由 Percus-Yevick 近似给出,而颗粒间流体动力学相互作用在布朗运动短时间区域仅与体积分数  $\phi$  有关,  $H(\phi)$  的值由 Cohen-de Schepper 近似给出。

图 1 为根据 Percus-Yevick 和 Cohen-de Schepper 近似,考虑有效介质理论对折射率的修正后得到的浓悬浮液中的不同粒径  $R$  的归一化的有效扩散系数随  $\phi$  的变化图。考虑背散射的情况,计算中各个参数与实验装置相对应,光源的中心波长为 840 nm、散射角  $\theta=180^\circ$ 、温度  $T=297$  K、粘滞系数为水在温度为 297 K 时的粘滞系数。从图 1 可以看出,对于不同的粒子,其有效扩散系数随  $\phi$  的增加而减小,证明了浓悬浮液中颗粒间流体动力学相互作用以及静态结构因子的影响使得粒子的扩散运动变慢。特别对于粒子半径大于 200 nm 的颗粒,若仅考虑结构因子的影响将会使其扩散加快 [ $S(qR) < 1$ ]。

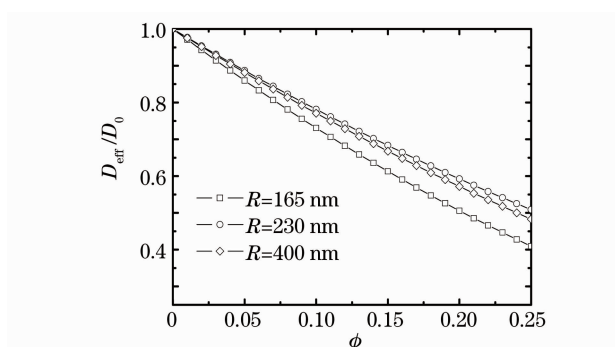


图 1 理论计算的不同粒子半径归一化有效扩散系数随体积分数的变化

Fig. 1 Calculated normalized effective diffusion coefficient as a function of volume fraction

可见,此时扩散运动的变慢主要是由于颗粒间流体动力学相互作用引起的。

### 3 实 验

图 2 为低相干动态光散射系统的实验装置图。其中 SLD 为超辐射发光二极管, PZT 为压电致动器。由单模  $2 \times 2$  光纤型迈克耳孙干涉仪和超辐射发光二极管 (SLD) 作为低相干光源组成低相干干涉仪。光源的中心波长和线宽分别为  $840 \text{ nm}$  和  $48 \text{ nm}$ , 光源对应的相干长度为  $6.5 \mu\text{m}$ 。经过光纤耦合的光一束作为参照光经过校准器校准后平行入射到附在压电致动器 PZT 上面的平面镜上, 参照光通过 PZT 进行调制频率为  $2 \text{ kHz}$ 、最大调制振幅为  $0.24 \mu\text{m}$  的正弦相位调制。参照光的相位调制的作用是使散射光光场的强度谱与散射光光强的光谱分离<sup>[18]</sup>, 通过相位调制, 散射光的光场强度谱以尖峰的形式出现在调制频率  $2 \text{ kHz}$  附近, 从而提高了实验的信噪比。参照光的光程由反射镜的位置决定。另外一束光作为入射样品光经过透镜聚焦后入射到样品中。根据低相干干涉计的特性, 只有当从样品中焦点处散射回来的背散射光与参照光的光程差小于等于光源的相干长度时两束光才相互干涉, 散射光的干涉信号才可以检测到。通过移动样品槽来改变光在溶液中的散射位置, 使得从样品中不同深度处背散射回来的散射光作为干涉信号被检测到, 检测到的干涉信号通过光电探测器 (New Focus Co.) 转换再输入计算机利用 LabView 编程得到散射光的光谱。实验中, 将参考光的光程等于样品光到样品槽内壁与溶液交界面处的光程的位置定义为零入射深度 ( $l_d = 0$ ), 通过可调的一维平移台, 设计步长为  $10 \mu\text{m}$  移动样品槽, 实现光程可分割的、从不同深

度处背散射的散射光光谱的测量。在实验中对所有样品测量总入射深度为  $200 \mu\text{m}$ , 步长为  $10 \mu\text{m}$  的光程可分割的散射光光谱, 取 50 次散射光谱的平均以得到较平滑的光谱。

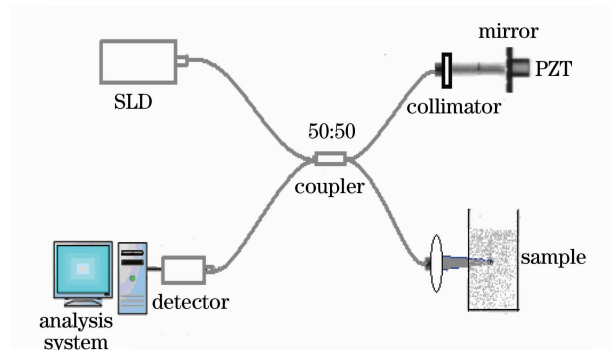


图 2 低相干 DLS 实验系统

Fig. 2 Schematic of low-coherence DLS system

实验中, 采用粒子半径分别为  $165$ ,  $230$  和  $400 \text{ nm}$ 、标准偏差为  $5\%$ 、体积分数为  $10\%$  的聚苯乙烯悬浮液 (Latex Beads Polystyrene, from Sigma-Aldrich Trading Co.) 作为标准样品。取  $1 \text{ mL}$  体积分数为  $10\%$  的标准样品, 采用加蒸馏水稀释的方法分别配置体积分数为  $1\%$ ,  $2\%$ ,  $5\%$  和  $8\%$  的检测样品。另取  $2 \text{ mL}$  体积分数为  $10\%$  聚苯乙烯悬浮液, 采用蒸发的方法分别配置体积分数为  $13\%$ ,  $15\%$ ,  $17\%$  和  $20\%$  的检测样品。为防止高分数下悬浮液颗粒的团聚现象发生, 在配置体积分数高于  $10\%$  的检测样品时, 加入微量的 ( $0.1\% \sim 0.2\%$ ) 表面活性剂 (Sigma-Aldrich Trading Co.)。

### 4 结果与讨论

图 3 为颗粒半径  $R = 165 \text{ nm}$ , 悬浮液体积分数为  $10\%$ , 光的入射深度分别为  $30 \mu\text{m}$  和  $80 \mu\text{m}$  处所测得的背散射光光场的能谱。为减少噪音的影响, 将测到的散射光光场的外差光谱与测得的两束光之间相互不发生干涉时本征光谱相减, 再取  $2 \sim 3 \text{ kHz}$  范围的信号进行分析。为方便, 图 3 中将能谱的中心频率从  $2 \text{ kHz}$  处移动到零处, 实线为洛仑兹拟合结果。从图可知, 入射深度在  $80 \mu\text{m}$  处的谱线宽度大于  $30 \mu\text{m}$  处的谱线宽度。前期的研究表明, 对于不同体积分数的悬浮液在光的入射深度为  $20 \sim 40 \mu\text{m}$  的范围内检测到散射光光谱宽度变化不大, 与对应的单散射光的光谱吻合较好, 在光的入射深度大于  $40 \mu\text{m}$  的区域, 随光的入射深度的增加其散射光的谱线变宽<sup>[16,20]</sup>。而复散射的影响将会导致

散射光谱的谱线变宽<sup>[20,22]</sup>,可见复散射的影响导致在入射深度为 80  $\mu\text{m}$  处测到的谱线宽度大于在 30  $\mu\text{m}$  处测到的谱线宽度。实验中采用入射深度为 30  $\mu\text{m}$  处得到的单散射光的光谱进行解析得到颗粒的有效扩散系数。从拟合得到的背散射光外差能谱的半峰全宽利用(2)式计算得到有效扩散系数。

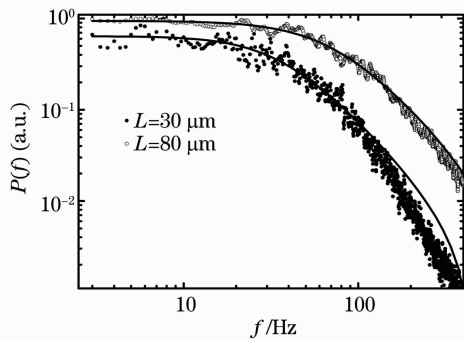


图 3 背散射光-光场的能谱

Fig. 3 Amplitude power spectra of the backscattered light

为讨论实验所测得的颗粒的特征衰减时间是否在布朗运动短时间区域,将采用上述过程得到的散射光光谱进行傅里叶变换,得到散射光光场自相关函数。图 4 为粒子半径为 230 nm、体积分数分别为 1%, 8% 和 15% 的悬浮液在入射深度为 30  $\mu\text{m}$  处的归一化的光场自相关函数。从图中可以看出,对于不同体积分数的样品,从同一深度背散射回的散射光的自相关函数都是按单指数函数单调衰减,证明了实验测得的散射光为单散射光。而且其衰减率随体积分数的增加衰减的更快。对于体积分数分别为 1%, 8% 和 15% 的悬浮液样品,其特征衰减时间分别为  $3.67 \pm 0.007$  ms,  $3.25 \pm 0.005$  ms 和  $2.7 \pm 0.0087$  ms。而按照实验装置的参数,对于实验中所采用的不同粒径、不同分数的颗粒计算所得到的

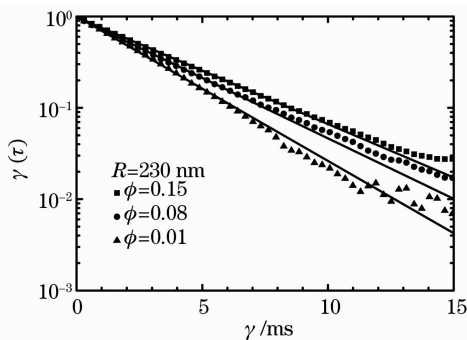


图 4 背散射光的归一化光场自相关函数

Fig. 4 Normalized autocorrelation functions of backscattered light field

$\tau_R$  的最小值为 19 ms,  $\tau_B$  的最大值为 39 ns。由此可知,低相干动态光散射技术所测得的悬浮液中布朗运动粒子动态特性为  $\tau_B \ll \tau \ll \tau_R$  的布朗运动短时间区域的动态特性。因此可以考虑用 Percus-Yevick 近似和 Cohen-de Schepper 近似来验证实验测得的有效扩散系数随体积分数的变化。

实验测得的三种不同粒子半径悬浮液颗粒的有效扩散系数随体积分数变化如图 5 所示。图中实线、虚线及点线分别表示粒子半径为 165, 400 和 230 nm、考虑有效介质理论对折射率的修正,根据 Percus-Yevick 近似和 Cohen-de Schepper 近似得到的理论结果。 $\square$ ,  $\circ$ ,  $\diamond$  分别为粒子半径为 165, 400 和 230 nm、不同体积分数所测得的实验值。误差棒表示计算所得到的标准偏差。从图可知,对于三种不同粒子半径的颗粒,其有效扩散系数的实验测量值与理论值吻合较好,其有效扩散系数均随分数的增加而减小。结果证明了低相干动态光散射法可用来研究不同粒径、不同体积分数的悬浮液中颗粒间的扩散特性。

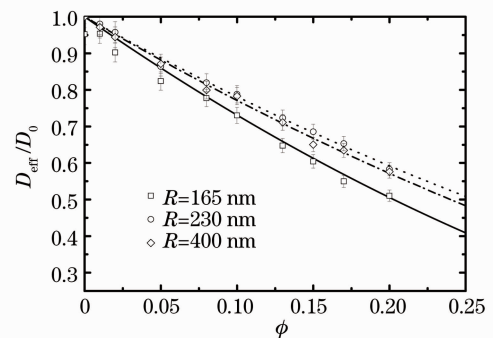


图 5 有效扩散系数随体积分数的变化

Fig. 5 Variations of effective diffusion coefficients as a function of the volume fraction

## 5 结 论

利用低相干动态光散射法分别测量了三种不同体积分数的聚苯乙烯悬浮液标准颗粒的有效扩散系数随体积分数的变化。利用有效介质理论对悬浮液折射率进行修正,考虑静态结构因子及颗粒间流体动力学相互作用对颗粒扩散运动的影响,结果表明,测量得到的有效扩散系数与利用 Percus-Yevick 近似和 Cohen-de Schepper 近似得到的理论计算值吻合得较好。证明了低相干动态光散射法能有效测量不同分数、不同粒径悬浮液中颗粒在布朗运动短时间区域的扩散特性。从而为浓悬浮液中颗粒扩散特性的检测提供了一种新方法。

## 参 考 文 献

- 1 L. F. Rojas-Ochoa, S. Romer, F. Scheffold *et al.*. Diffusing wave spectroscopy and small-angle neutron scattering from concentrated colloidal suspensions [J]. *Phys. Rev. E*, 2002, **65**(5): 051403-1~8
- 2 J. K. G. Dhont. An Introduction to Dynamics of Colloids [M]. Amsterdam: Elsevier, 1996
- 3 B. Cichocki, B. U. Felderhof. Short-time diffusion coefficients and high frequency viscosity of dilute suspensions of spherical Brownian particles [J]. *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**(2): 1049~1054
- 4 R. Verberg, I. M. de Schepper, E. G. D. Cohen. Diffusion of concentrated neutral hard-sphere colloidal suspensions [J]. *Phys. Rev. E*, 2000, **61**(3): 2967~2976
- 5 P. N. Segre, O. P. Behrend, P. N. Pusey. Short-time Brownian motion in colloidal suspensions; experiment and simulation [J]. *Phys. Rev. E*, 1995, **52**(5): 5070~5083
- 6 L. Verlet, J. J. Weis. Equilibrium theory of simple liquids [J]. *Phys. Rep.*, 1980, **57**(4): 241~360
- 7 E. G. D. Cohen, I. M. de Schepper. Comment on "scaling of transient hydrodynamic interactions in concentrated suspensions" [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **75**(11): 2252
- 8 M. H. Kao, A. G. Yodh, D. J. Pine. Observation of Brownian motion on the time scale of hydrodynamic interactions [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**(2): 242~245
- 9 Deng Yong, Luo Qingming, Lu Qiang. Analyses of single backscattering spectra for a two-layer scattering medium [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(4): 595~599  
邓 勇, 骆清铭, 鲁 强. 双层散射介质的单次后向散射光谱分析 [J]. *光学学报*, 2006, **26**(4): 595~599
- 10 Ye Yunxia, Fan Dianyuan. Theoretical analysis and numerical calculation of transmitted light intensity of light scattering from nano-particle random scatterers [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(5): 951~956  
叶云霞, 范滇元. 光通过纳米颗粒随机散射体透射光强的计算及分析 [J]. *光学学报*, 2007, **27**(5): 951~956
- 11 He Zhonghai, Luo Yunha, Gu Xiaoyun *et al.*. A study of blood glucose concentration measurement by scattering coefficient [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(4): 591~594  
贺忠海, 罗云翰, 谷筱玉 等. 利用散射系数变化测量血糖分数的研究 [J]. *光学学报*, 2006, **26**(4): 591~594
- 12 C. W. J. Beenakker. The effective viscosity of a concentrated suspension of spheres (and its relation to diffusion) [J]. *Physica*, 1984, **128**(1-2): 48~81
- 13 P. N. Segre, W. van Meegen, P. N. Pusey *et al.*. Two-colour dynamic light scattering [J]. *J. Mod. Opt.*, 1995, **42**(9): 1929~1952
- 14 D. Huang, E. A. Swanson, C. P. Lin *et al.*. Optical coherence tomography [J]. *Science*, 1991, **254**(5053): 1178~1181
- 15 Bu Peng, Wang Xiangzhao, Osami Sasaki. Fourier-domain optical coherence tomography based on sinusoidal phase modulation [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(8): 1470~1474  
步 鹏, 王向朝, 佐佐木修己. 利用相位调制的频域光学相干层析成像 [J]. *光学学报*, 2007, **27**(8): 1470~1474
- 16 Xia Hui, Huang Shengxiang, Li Hongjian. Measuring the quality of milk using low-coherence dynamic light scattering [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(9): 102~105  
夏 辉, 黄生祥, 李宏建. 应用低相干动态光散射检测乳制品品质 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(9): 102~105
- 17 H. Xia, K. Ishii, T. Iwai. Hydrodynamic radius sizing of nanoparticles in dense polydisperse media by low-coherence dynamic light scattering [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2005, **44**(8): 6261~6264
- 18 M. Kaszuba, D. McKnight, M. T. Connah *et al.*. Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering [J]. *J. Nanopart. Res.*, 2008, **10**(5): 823~829
- 19 B. Varghese, V. Rajan, T. G. V. Leeuwen *et al.*. Influence of tissue optical properties on laser doppler perfusion imaging, accounting for photon penetration depth and the laser speckle phenomenon [J]. *J. Biolmed. Opt.*, 2008, **13**(2): 0024001
- 20 H. Xia, K. Ishii, T. Iwai *et al.*. Dynamics of interacting Brownian particles in concentrated colloidal suspensions [J]. *Appl. Opt.*, 2008, **47**(9): 1257~1262
- 21 X. Y. Ma, J. Q. Lu, R. Sett Brock *et al.*. Determination of complex refractive index of polystyrene microspheres from 370 to 1610 nm [J]. *Phys. Med. Biol.*, 2003, **48**(24): 4165~4172
- 22 K. K. Bizheva, A. M. Siegel, D. A. Boas. Path-length-resolved dynamic light scattering in highly scattering random media: the transition to diffusing wave spectroscopy [J]. *Phys. Rev. E*, 1998, **58**(6): 7664~7667