

高聚物固体与液晶的小角光散射研究*

徐 懋 胡世如

(中国科学院化学研究所)

一、引言

小角光散射 (SALS) 是利用由于物体内极化率的不均一性引起的散射来研究结构的一种方法, 散射测量的角度通常在 10° 以内. 1959 年 Plaza 和 Stein^[1] 第一次用 SALS 方法研究了聚乙烯薄膜并得到了反映球晶结构的典型散射图象. 自此以来, 由于激光技术的发展和小型激光器普遍使用, 使得 SALS 的实验工作大为方便. 理论研究的进展又使从散射图象能得到的信息日益丰富. SALS 方法和各种显微镜技术、小角 X 光散射、中子散射等方法在工作中相互补充, 发挥了很好的作用, 因而已经成为高聚物形态结构研究中不可忽视的一种新技术. 与其它散射方法相比, 因光波波长较长, 所以 SALS 方法的特点是适合于较大尺寸 (微米数量级) 结构的研究. 我们在这里就 SALS 方法的理论、实验技术及其应用方面的情况作一简要介绍, 以期这种新技术能广泛地应用到我国的高分子物理研究中去, 发挥其应有的作用.

二、SALS 的理论讨论

当光束射入一物体时, 会在折射定律决定的方向以外的其它方向上看到光波的传播. 这就是光的散射现象. 它是光波与物质相互作用的结果. 在光波电场作用下, 每一小体元极化形成振荡的偶极子, 它们以球面波形式向四周辐射光波, 从而引起散射. 这时物体的总的散射振幅为

$$E = KF, \quad (1)$$

式中 K 是与入射光的强度、频率以及散射观测的方向、距离有关的参量, 而与散射体的本质无关. 结构因子 F 则反映了散射体的结构特性, 亦与散射方向有关:

$$F = \sum_i (M_i \cdot O) e^{-ik(r_i \cdot o)}, \quad (2)$$

其中 M_i 是位于 r_i 处体元 i 的诱导偶极矩, O 是观测散射时选用的偏振方向的单位向量, $s = s_0 - s_1$, s_0, s_1 分别为入射光和散射光方向的单位向量 (图 1). $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, λ 是光波在散射体中的波长. 加和是对散射体的所有体元进行的. 对一个连续体系, 式 (2) 也可用积分表示. 总的散射光强可表示为

$$I = \frac{c}{4\pi} EE^* = \frac{c}{4\pi} KK^* FF^*, \quad (3)$$

c 是真空中光速, $*$ 号表示共轭量.

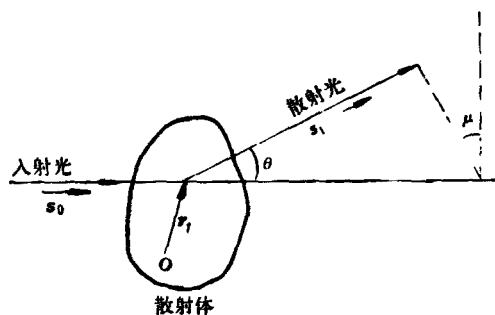


图 1 物体的散射

散射的理论处理就是设法对式 (2), (3) 进行具体的计算, 得到各散射方向上的总散射光强, 并把它和散射物体的结构联系起来. 高聚物光散射的理论处理一般是以两种不同的方式

* 本文内容曾在 1980 年全国高分子学术交流会 (苏州) 的邀请报告中介绍.

进行的。它们为散射技术的应用提供了理论基础。

1. 散射的统计理论

统计方法的特点是把散射图象与表征散射体结构状况的统计参量联系起来。Debye 和 Bueche^[2] 最先用统计方法处理了由密度（极化率）起伏引起的光散射。他们得出散射光强：

$$I_{V_V} = K_1 V_1 \langle \eta^2 \rangle \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin hr}{hr} r^2 dr, \quad (4)$$

K_1 是比例系数， V_1 是散射体积， $h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ ， θ 是散射角。 I_{V_V} 表示与人射光偏振方向一致的散射光的光强。式(4)表明散射与反映物体结构特性的两个统计参量有关，即与极化率的均方起伏 $\langle \eta^2 \rangle$ 和极化率起伏的相关函数 $\gamma(r)$ 有关。

$$\gamma(r) = \langle \eta_i \eta_j \rangle_r / \langle \eta^2 \rangle, \quad (5)$$

$\langle \eta_i \eta_j \rangle_r$ 是相距为 r 的体元对的极化率起伏值乘积的平均值。 $\gamma(r)$ 反映了起伏值在空间上的平均延续程度。这样，知道了结构参量 $\langle \eta^2 \rangle$ ， $\gamma(r)$ 就可以给出散射图象。同样，也可由散射测量得出表征结构状况的统计参量：

$$\langle \eta^2 \rangle = K_1' \int_0^\infty I_{V_V} h^2 dh; \quad (6)$$

$$\gamma(r) = \frac{K_1'}{\langle \eta^2 \rangle} \int_0^\infty I_{V_V} \frac{\sin hr}{hr} h^2 dh, \quad (7)$$

K_1' 是比例系数。Debye-Bueche 理论只适用于各向同性的散射体系。也有人曾把统计方法用于各向异性体系，但所得结果都较复杂。在实际情况中对结晶性高聚物这样的各向异性体系往往采用模型法的理论处理更为方便。

2. 散射的模型法理论

这一方法的特点就是把散射体系用具有一定形状、大小和内部特性的模型体来模拟，然后计算它们的散射图象。高聚物结晶时常出现球晶结构，它是影响性能的重要因素。由于球晶的形状规正，研究较多。模型法的理论也发展得最完善。在 Stein 和 Rhodes 的孤立的均匀各向异性圆球理论^[3] 中把球晶用具有半径 R 的圆球来模拟，并认为圆球中体元的光学特性可用一极化率的旋转椭球来表征，其旋转对称轴

与圆球半径方向一致。他们得到了不同偏振状况的散射光强 I_{V_V} 和 I_{H_V} 如下：

$$I_{V_V} = K_2 V^2 \cos^2 \rho_1 \left(\frac{3}{u^3} \right)^2 \left[(\alpha_c - \alpha_s)(2 \sin u - u \cos u - \sin u) + (\alpha_r - \alpha_s)(\sin u - \sin u) + (\alpha_s - \alpha_l) \frac{\cos^2 \frac{\theta}{2}}{\cos \theta} \cos^2 \mu (4 \sin u - u \cos u - 3 \sin u) \right]^2; \quad (8)$$

$$I_{H_V} = K_2 V^2 \cos^2 \rho_2 \left(\frac{3}{u^3} \right)^2 \left[(\alpha_r - \alpha_l) \frac{\cos^2 \frac{\theta}{2}}{\cos \theta} \cdot \sin \mu \cos \mu (4 \sin u - u \cos u - 3 \sin u) \right]^2, \quad (9)$$

其中 K_2 是比例系数， V 是单个圆球的体积， θ 和 μ 分别是表征散射方向的散射角和方位角。

$u = \frac{4\pi R}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ ， $\cos^2 \rho_1$ 和 $\cos^2 \rho_2$ 均为 θ 和 μ 的函数，在 θ 很小时约等于 1。 α_c 和 α_s 分别是球晶的径向和切向极化率， α_s 是介质的极化率，符号 $\sin u = \int_0^u \frac{\sin x}{x} dx$ 。 I_{V_V} 和 I_{H_V} 分别表示当

入射光为垂直方向偏振时观察到的在垂直方向偏振的散射光与在水平方向偏振的散射光的光强。实验结果^[3,4] 与式(8)，(9)基本上是相符的(图2)。 H_V 散射取决于球晶的各向异性 ($\alpha_c - \alpha_s$)，散射图象呈四叶瓣状，在 $\pm 45^\circ$ 和 $\pm 135^\circ$

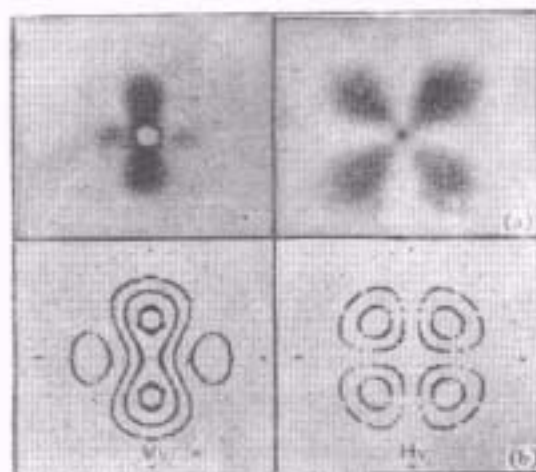


图2 球晶散射理论与实验结果的比较^[4]

(a) 聚丙烯球晶的散射；(b) 理论结果

方向上展开。在这些方向上 I_{H_V} 的散射角依赖性出现极大值,由出现极大值的角度 θ_m 可以计算球晶的半径:

$$R = 1.025 \frac{\lambda}{\pi} \left(\sin \frac{\theta_m}{2} \right)^{-1} \quad (10)$$

V_V 散射则除球晶各向异性的贡献外,还与周围介质的特性有关。因此球晶的正、负光性,介质极化率的变化都会影响 V_V 散射的图象。 V_V 散射图象一般具有二重对称性,在球晶的各向异性贡献较小时也可呈圆对称形。

用模型法讨论较多的另一种结构是棒状晶^[2]。各向异性棒状结构的散射图象在外形上与球晶散射有相似性,其主要差别表现在其 I_{H_V} 随散射角增大时是单调下降的,不像球晶那样出现极大值。对互不相干的孤立棒体系,亦可由散射强度的分布情况计算棒的长度。

理论表明,不论是球还是棒,当体元光轴与球的径向或棒轴方向的相对取向不同时,散射图象将相应地绕入射光方向转一个角度。因此由散射图象的差异还可以讨论各向异性球或棒内部的分子堆砌情况。

进一步的理论工作^[6]讨论了圆球或棒之间的干涉、它们外形的不规正性和体元各向异性不均一性等因素的影响以及其它形状模型的散射。

三、实验技术

1. SALS 实验装置

SALS 方法的实验装置通常由光源、偏振系统、样品台和记录部份组成(图3)。目前普遍采用激光器作光源,例如 2mW 的氦-氖气体激光器(波长 6328 Å)即可适用。可用偏振片

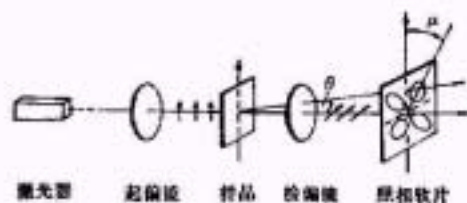


图3 SALS 装置示意图

作起偏镜和检偏镜用,它们应可分别绕入射光方向转动调节以适应 V_V , H_V 等不同条件下的测量。样品台和光学显微镜所用的相似,保证样品可方便地作二维的平动和转动,必要时还可倾斜作非垂直入射的研究。根据工作需要样品台还应带有加热台和拉伸机构等辅助设备。记录方法可分为两类,即照相法和光电法。照相法设备简单,图象直观易于得到全面的散射图象,但要想取得散射光强度数值作定量研究较困难。图4是中国科学院化学研究所设计生产的 LS-1 型照相法 SALS 仪,它可以在较宽

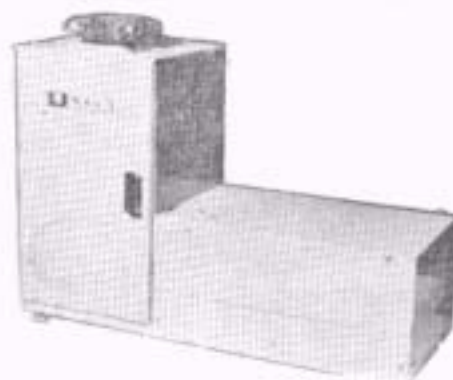


图4 LS-1 型小角光散射仪

的角度范围内检测散射图象,适合一般科研和教学之用^[7]。用照相法研究快速变化过程时可采用高速摄影机。光电记录方法灵敏度高,便于直接取得光强数据,但设备较复杂;通常用光电倍增管作检测器,靠移动光电倍增管的位置或设置转动的选择光栏来扫描不同方向上的散射。近年来方法上的一个重要进展是采用电视摄像管扫描^[8]以免除机械式扫描时速度慢、精度较低的缺点。

2. 实验中要考虑的一些问题

应根据散射能力的大小选择厚度适当的薄膜样品。样品过薄,散射强度小,须要很长的曝光时间。样品太厚时,由于多次散射会使图象弥散。对透光性较差的样品,厚度过大时,散射会变得很弱。

为了获得清晰的图象,试样的表面应尽量平整。为消除表面散射的干扰,可选用与试样折射率相近的浸渍液滴加在试样表面上,试样在浸渍液中应不溶解、不溶胀。常用的浸渍液

有硅油、香柏油等。

散射讨论中的散射方向或散射角等都是对在散射样品中的散射光而言的。实际观察到的却是在样品表面折射后出来的散射光。因此在精确的讨论中应按 Snell 定律进行散射角修正。但在用式(10)计算球晶大小时,若散射角很小,满足 $\sin \theta \approx \theta$, 则观测到的表观值 θ_0 可不加修正, 只须将式中的波长 λ 改成真空中的波长 λ_0 即可。

四、SALS 方法的应用

SALS 方法近年来应用很广。下面就不同类型的高分子体系分别举例进行介绍。

1. 结晶高分子

结晶形态对高聚物的性能有直接的影响, 利用 SALS 方法可以很好地表征不同的形态并进行研究。图 5 是典型的球晶(聚乙烯)和棒状

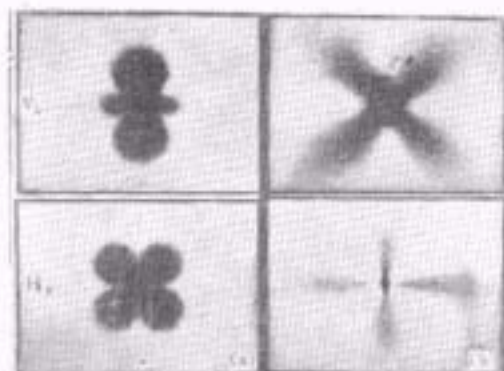


图 5 球晶和棒状晶散射图案的比较^[11]
(a) 球晶(聚乙烯); (b) 棒状晶(聚四氟乙烯)

晶(聚四氟乙烯)的散射图。对球晶还可根据式(10)计算其尺寸大小, 由光散射测定的结果与显微镜方法的结果相符较好。和显微镜方法相比, SALS 法的特点是便于测定较小的(μm)球晶(实际工作中高分子球晶的大小一般就在这数量级), 此外它还具有能直接得出球晶平均大小和不受球晶重叠等因素干扰的优点。测定球晶大小的方法被广泛用于研究各种因素, 例如高分子的分子量、结晶温度、成核剂等对球晶生长的影响。曾经研究了淬火温度对聚丙烯球晶

物理

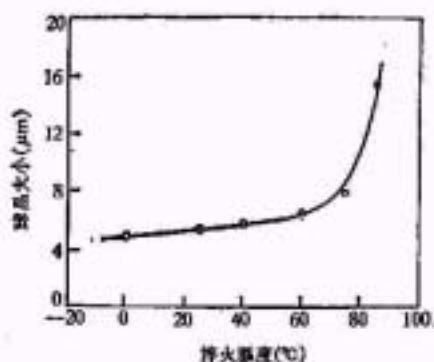


图 6 聚丙烯球晶大小和淬火温度的关系

生长的影响^[12](图 6), 发现, 为了获得较小尺寸的球晶, 淬火温度应保持在 80 $^{\circ}\text{C}$ 以下。图 7^[13]

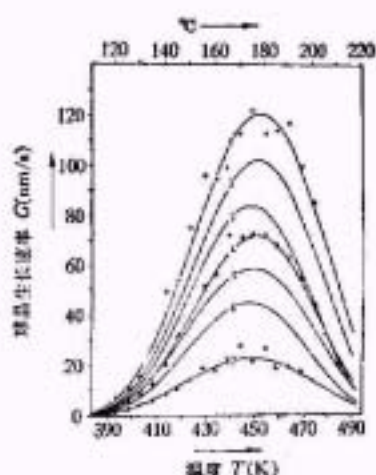


图 7 PET 球晶生长速率的温度依赖性^[13]
(试样的数均分子量分别为 1—19000; 2—22300
3—24800; 4—27400; 5—30100; 6—35400; 7—39100)

给出的是用光电方法测量得到的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)在等温结晶时球晶生长的动力学研究结果。可以看到球晶生长速率随分子量增大而下降, 同时球晶生长速率的温度依赖性存在极大值。

利用共混、共聚改性是高聚物实用研究中的重要方向。SALS 方法在这种多相体系的研究中是很有用的, 对于多嵌段的聚酯-聚醚型共聚物的研究^[14]表明, 在结晶性的聚酯段(PET)的平均长度只有两个单体的情况下, 仍能结晶生成球晶状结构(图 8), 这时的结晶形态取决于组份间微相分离的速率和结晶组份的结晶速

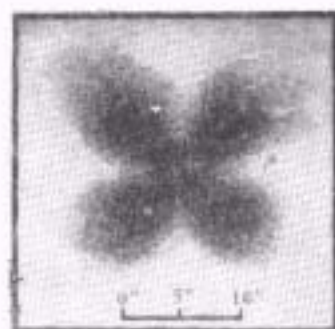


图8 多嵌段共聚物中 PET 球晶的 H_v 散射图

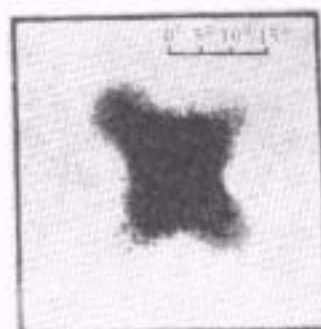


图10 PPTA 球晶的 H_v 散射图

率之比。我们曾在聚丙烯中混入弹性体 SBS (聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物), 这时用光散射方法可发现它们并不是简单的加和, SBS 的存在会起到阻碍聚丙烯的球晶生成、改变结晶形态的作用, 这对提高抗冲击性能是有利的。

从散射图可以讨论球晶内部的结构状况。例如曾发现某些高聚物可以生成内部分子堆砌状况不同的球晶结构^[22]。球晶内部晶片螺旋状扭转生长形成的同心环状结构也可用光散射方法来表征。这时除球晶的散射图外, 在较大的散射角处出现反映环状结构的斑点(图9)^[23]。从这些斑点的位置可以定出环状结构的间距。聚对苯二甲酸对苯二胺(PPTA)是刚性链高分子, 它结晶时的散射呈现四叶瓣图(图10)^[24]。除反映生成球晶外, 还表明这些球晶是由刚性链分子组成的棒状晶按辐射状堆砌而成的。

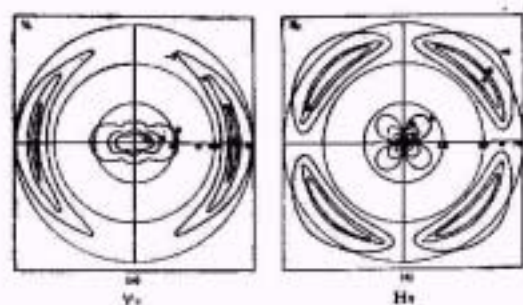


图9 带有环状结构的球晶的散射图^[23]

光散射方法还被用来研究样品形变时内部形态结构的变化^[25], 或研究在应力诱导结晶或取向状态下结晶时的形态结构^[26]。各向异性的

PPTA 溶液在取向状态下凝聚结晶时, 生成一种特殊的草席晶结构。在偏光显微镜下可看到亮暗相间的条带, 散射图上则给出在垂直条带方向上两个亮斑(图11)。用光栅结构来模拟可由此斑点定出草席晶中条带的平均间距和取向因子等结构参数^[24]。

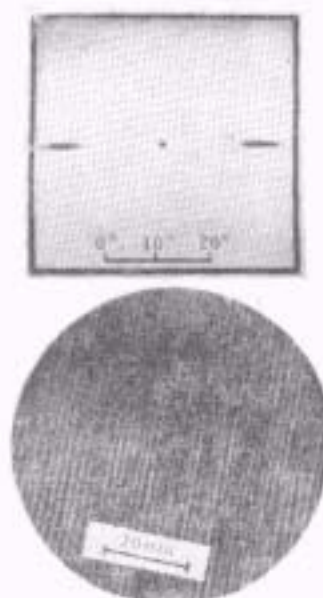


图11 PPTA 草席晶的偏光显微镜和散射图

2. 非晶态高聚物

同样可用光散射方法研究非晶态高聚物的结构状况。Fischer 等^[27]对聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚碳酸酯等进行研究, 发现它们的 H_v 散射与小分子液体甲苯的散射相近。由此估算这些散射体中的有序区域尺寸应远小于 50 \AA , 从而支持了非晶态高聚物中并不存在较大尺寸的有序性的观点。

更多的工作是针对非晶态的共混物或共聚物的。这时因有较大尺寸范围内的组成不均匀性而有很强的 V_V 散射。可以用统计理论的方法加以处理。人们发现,这类两相体系的相关函数可用下列复合形式来模拟^[40]:

$$r(r) = fe^{-\frac{r}{a_1}} + (1-f)e^{-\frac{r}{a_2}}$$

前项反映较大角度下的散射,第二项则反映较小角度的散射,系数 f 表明前项所占的比重,相关距离 a_1 和 a_2 分别相应于分散相的平均线大小和分散相间的平均间距。

3. 高分子液晶

液晶中往往存在光波长尺寸范围的有序微区,因此亦可用光散射的方法研究。高浓度的 PPTA 浓硫酸溶液在室温下是向列型液晶。SALS 研究发现,在升温过程中试样转变为各向同性液体前,会出现一个新的有序状况不同的各向异性状态,散射由圆对称的 H_V 图象变成四叶瓣状的 H_V 图象(图 12)^[41]。这一新现象的本质引起了广泛的兴趣。



图 12 PPTA 液晶升温时 H_V 散射的变化

除合成高分子外,生物高分子也能形成液晶态,在生命机体中它们有的就是处于液晶状态的。我们曾观察到脱氧核糖核酸(DNA)的水溶液在浓度大于 1% 时即出现各向异性,浓度进一步增大时则呈现明显的液晶行为,散射图象表明,液晶中存在着各向异性的棒状微区结构(图 13)。DNA 溶液能生成液晶是因为分子链在溶液中形成双分子螺旋构象的缘故,因而电离辐射、加热等破坏双分子螺旋构象的因素均能使液晶的有序程度下降,这一点也可在

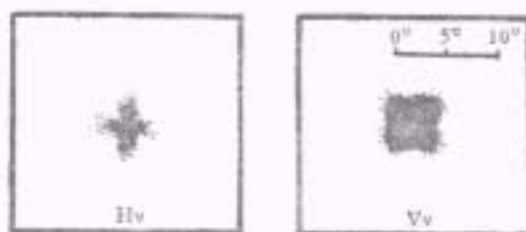


图 13 DNA 液晶的散射图象

散射图象的变化上得到反映。

五、结 语

从上面的介绍可以看到 SALS 方法不断发展并在高分子材料物理研究的许多领域得到了广泛的应用。这个方法运用面广,对光波波长尺度范围的各种结构一般都可应用。设备亦可简可繁,因而是很值得重视和加以发展运用的一种新技术。

参 考 文 献

- [1] A. Plaza, R. S. Stein, *J. Polym. Sci.*, 40(1959), 267.
- [2] P. Debye, A. M. Bueche, *J. Appl. Phys.*, 29(1940), 518.
- [3] R. S. Stein, M. B. Rhodes, *J. Appl. Phys.*, 31(1960), 1873.
- [4] R. J. Samuels, *J. Polym. Sci.*, A2, 9(1971), 2165.
- [5] M. B. Rhodes, R. S. Stein, *J. Polym. Sci.*, A2, 7(1969), 1539.
- [6] R. S. Stein, A. Misra, *Computers in Polymer Science*, Edited by J. S. Mattson, H. B. Mark, Jr., H. C. MacDonald, Jr., Marcel Dekker, New York, (1977), Chap. 10.
- [7] LS-1 型小角光散射仪鉴定会资料,中国科学院化学研究所, (1980).
- [8] A. Wasink, D. Peiffer, R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 14(1976), 381.
- [9] 胡世如,张建国, *塑料*, No. 1(1978), 1.
- [10] P. Van Antwerpen, D. W. Van Krevelen, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 10(1972), 2423.
- [11] 胡世如,吴美斌,徐慧, *高分子通讯*, No. 2(1981), 94.
- [12] V. R. Baranov, A. V. Kenarov, T. I. Volkov, *J. Polym. Sci., Part C*, 30(1970), 271.
- [13] R. S. Stein, P. Erhardt, J. J. Van Aartsen, S. Clough, M. B. Rhodes, *J. Polym. Sci., Part C*, 13(1966), 1.
- [14] 胡世如,徐慧, *高分子通讯*, 1(1980), 35.
- [15] R. J. Samuels, *J. Polym. Sci., Part C*, 13(1966), 37.
- [16] A. Misra, R. S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym.*

Phys Ed, 17(1979), 235.
 [17] E. W. Fischer, J. H. Wendorff, M. Dettenmaier,
J. Macromol Sci, B12(1976), 41.
 [18] M. Moritani, T. Inoue, M. Motegi, H. Kawai,

Macromol., 3(1970), 433.
 [19] 陈寿委、龙程奋、胡世如、徐懋, 科学通报, 2(1979),
 72.

少数原子的激光探测

汤 晓 张 祖 仁

(中国科学院物理研究所)

一、引 言

染料调频激光器的迅速发展,为激光光谱学提供了有力的工具.利用染料调频激光来探测少数原子(以及少数分子或基团)则是激光光谱中近年才形成和发展的一个领域,它在基础研究和应用科学技术方面有着十分广阔的前景.

就传统的光谱分析来说,原子吸收光谱分析法的灵敏度很高,其检测极限可达每立方厘米 10^8 个原子^[1](以下简称 $10^8/\text{cm}^3$ 等).如果在这种传统光谱技术的基础上,引进染料激光器作为光源,采用腔内吸收法,那么检测极限可提高到 $10^7-10^5/\text{cm}^3$ ^[2].这里所说的“少数原子”,实际上是指浓度极低的原子,例如 $1/\text{cm}^3$,或是指流量极低的原子束,例如 $10/\text{sec}$.1970年 Creut 等人^[3]报道了用电子显微镜观察到单个重元素原子的像,此后又有许多类似的报道.尽管这是一个了不起的技术,但它却不能灵敏地识别某一特种原子.我们这里说的用激光探测“少数”或“单个”原子,只要改变调频激光器的波长,在原子数极少的情况下,可以分辨出不同种类的原子或者同类原子的不同能级结构.甚至可以分辨出质量相同、结构不同的原子核.不但如此,这种方法还具有极高的空间和时间的分辨本领.因而,这比电子显微镜观察单个重原子像具有更大的实用价值.

由于这一领域刚刚形成,目前正在发展,综

述性评论文章^[4]不多.本文介绍几种用激光检测少数原子的方法,并将这几种方法的理论依据、技术要点加以比较和评述,并给出经过比较后得出的几点结论.此外还简单地介绍它的应用前景.

二、荧光检测法

用调频激光对准原子的某共振跃迁,于是原子将发射荧光.如果荧光的波长与激光波长一致,这是共振荧光;如果原子激发态的能量通过碰撞或其他机理转移到别的能级,然后再发射荧光,这种荧光的波长与激光不一致,称为非共振荧光.当激光强度足够大时,激发逐渐趋向饱和,荧光的强度正比于原子密度,而与激光强度无关.所以测得荧光强度,即可算出原子密度.下面分别叙述共振与非共振荧光两种情况.

1. 共振荧光

在这种情况下,原子的能级可用一个简化的二能级系统来表示,如图1所示. $|0\rangle$ 和 $|1\rangle$ 分别代表它的基态和激发态.设激发速率为 W ,

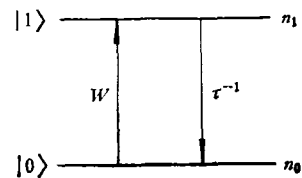


图1 原子的二能级模型