

固体的光散射讲座

第六讲 瑞利光散射及溶液中大分子动态性质的研究

戴乐山

(复旦大学物理系)

四十年代以前,人们研究了气体、液体中的瑞利散射,并由散射光的角分布和偏振特性研究了大粒子、大分子的瑞利散射,测定大分子的形状和大小,研究液体的临界乳光现象.由于散射光太弱,当时只研究了完全弹性散射体的瑞利散射.四十到六十年代,研究工作进展不大.七十年代以来,由于激光技术的进步,这方面的工作有了飞跃的发展.1964年, Pecora 证明了由大分子溶液的瑞利散射光的频移特性,可以得出大分子在溶液中的扩散系数,而且还可能研究大分子在溶液中的转动和挠曲.这实际上是准弹性的瑞利散射,称为动态光散射.当然,准弹性瑞利散射的频移是很小的,所以发展了光子相关方法——光子相关光谱学.八十年代,进一步用它来研究流体动力学特性,进行激光多普勒测速.目前,这一领域正方兴未艾.本文只介绍六十年代中期以后飞跃发展起来的动态光散射在大分子溶液中的应用.

光(电磁辐射)与物质相互作用时,分子中的电子在电磁场中的电场作用下发生极化,形成振荡偶极子,成为次级辐射源而辐射电磁场——散射光.散射光的频移、角分布、偏振度及光强与散射体的分子大小、形状及分子间的相互作用有关.瑞利散射是一种干涉现象.散射体积中的每一个散射元(粒子)对入射光都有散射.各个粒子在某一方向上的散射光可以具有不同的位相.散射光的位相与散射粒子的位置以及散射粒子之间的相互位置有关.由于分子热运动,散射粒子的位置有变化,导致散射的总光强有起伏,因此测量散射光的起伏特性就可

探测散射粒子的热运动.动态光散射就是测量散射光的起伏特性,并用电动力学及统计力学等方法,从系统的光散射特性得出散射体的分子构形和动态特性.

动态光散射是目前测量大分子在稀溶液中的扩散系数的最快速的方法.当大分子的大小与光的波长可以比拟时,大分子的内部运动也使散射光有起伏,因此动态光散射又可用来研究大分子的内部运动.对于多元散射系,还可给出大分子的分子量分布特性.动态光散射在液晶、凝胶、生物大分子、微生物的能动性、电泳、分子在生物膜中的扩散等研究课题中得到广泛的应用,尤其在相变系统中,动态光散射更显示出它的优越性.

一、散射光的涨落——自相关函数

在动态光散射实验中,用起偏器选定激光束的偏振方向(\mathbf{n}_i)然后入射到散射体,散射光经分析器(\mathbf{n}_s)检偏后进入探测器.探测器的取向决定散射角 θ 的大小.入射光与散射光相交的体积称为散射体积 V .显然,散射体积应小于激光束的相干体积.在理想的光散射实验中,入射光是一个平面电磁波 $\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t)$:

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}_1, t) = \mathbf{n}_i E_0 \exp i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t),$$

式中的 E_0 为振幅, ω_i 为频率, \mathbf{n}_i 为偏振方向,而波矢 $\mathbf{k}_i = (2\pi n/\lambda_i)\hat{k}_i$, λ_i 为入射光束的波长, \hat{k}_i 为 \mathbf{k}_i 方向上的单位矢量.

在动态光散射中,一般可以认为散射体是没有磁性的,不必考虑电磁场中的磁场分量.这

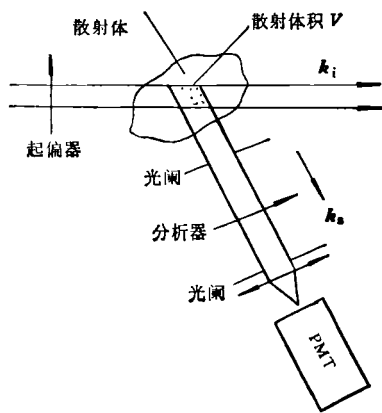


图 1

也由于散射体是不导电的，即麦克斯韦方程组中的 $\sigma = 0$ 。初看起来，这不适用于离子溶液。但是，由于离子的质量大，电荷密度随时间变化缓慢，远低于光频 $\sim 10^{14}$ Hz，因此在动态光散射中可以认为它是不导电的。此外，还要求系统的吸收率等于零，即入射光并不能使系统中的分子产生跃迁。这样，当入射光的光强不很大时，它与物质的相互作用可以看作是一个线性系统，并可证明它在远场 R 处的散射电场强度 E_s 为

$$E_s(\mathbf{R}, t) = \frac{E_0}{4\pi R \epsilon_0} e^{i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}} \times \int_V d^3r e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_s t)} \times \{ \mathbf{n}_s \cdot [\mathbf{k}_s \times \mathbf{k}_i \times (\overline{\delta \epsilon}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}_i)] \}, \quad (1)$$

式中的 $\mathbf{n}_s, \mathbf{k}_s$ 分别为散射电场的偏振方向和波矢， $\mathbf{q}_i (= \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s)$ 称为散射波矢， $\overline{\delta \epsilon}(\mathbf{r}, t)$ 是一个二阶张量，它表示在时刻 t 、位置 \mathbf{r} 处的介电系数的涨落量。散射过程中，光的波长变化极小， $|\mathbf{k}_i| \cong |\mathbf{k}_s|$ ，因此

$$q^2 = \mathbf{q} \cdot \mathbf{q} = k_s^2 + k_i^2 - 2\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{k}_i = 4k_i^2 \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right),$$

即

$$q = 2k_i \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) = \left(\frac{4\pi n}{\lambda_i}\right) \sin\left(\frac{\theta}{2}\right),$$

式中的 λ_i 为入射光的波长， n 为散射体的折射率。

我们把坐标空间变换到波矢空间，则有

$$\overline{\delta \epsilon}(\mathbf{q}, t) = \int_V d^3r e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \overline{\delta \epsilon}(\mathbf{r}, t),$$

以此代入(1)式，并令 $\delta \epsilon_{is}(\mathbf{q}, t)$ 为 $\overline{\delta \epsilon}(\mathbf{q}, t)$ 在 $(\mathbf{n}_i, \mathbf{n}_s)$ 方向上的分量，则有

$$E_s(\mathbf{R}, t) = -\frac{k_s^2 E_0}{4\pi R \epsilon_0} e^{i(k_s R - \omega_s t)} \delta \epsilon_{is}(\mathbf{q}, t). \quad (2)$$

由于散射体的运动、热运动、热扰动、电场作用下的运动(电泳)，散射光有起伏。在信息论中，我们常用时间相关函数来表征信号的时间涨落特性。所以，在动态光散射实验中，需要测量散射场强或散射光的时间自相关函数。由(2)式可得散射电场的时间自相关函数为

$$\langle E_s^*(\mathbf{R}, 0) E_s(\mathbf{R}, t) \rangle = \frac{k_s^4 |E_0|^2}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \times \langle \delta \epsilon_{is}(\mathbf{q}, 0) \delta \epsilon_{is}(\mathbf{q}, t) \rangle e^{-i\omega_s t}. \quad (3)$$

它的谱密度 $I_{is}(\mathbf{q}, \omega_s, \mathbf{R})$ 为

$$I_{is}(\mathbf{q}, \omega_s, \mathbf{R}) = \frac{I_0 k_s^4}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \cdot \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \delta \epsilon_{is}(\mathbf{q}, 0) \cdot \delta \epsilon_{is}(\mathbf{q}, t) \rangle e^{i(\omega_s - \omega_s')t}, \quad (4)$$

式中 $I_0 = |E_0|^2$ ，介电系数的起伏量 $\delta \epsilon_{is}$ 的谱密度为

$$I_{is}^e(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle \delta \epsilon_{is}^*(\mathbf{q}, 0) \delta \epsilon_{is}(\mathbf{q}, t) \rangle e^{-i\omega t}, \quad (5)$$

式中 $\omega = \omega_i - \omega_s$ 。以(5)式代入(4)式，得

$$I_{is}(\mathbf{q}, \omega_s, \mathbf{R}) = A \cdot I_{is}^e(\mathbf{q}, \omega), \quad (6)$$

式中的比例常数 A 为

$$A = k_s^4 I_0 / 16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2. \quad (7)$$

因此，散射电场的自相关函数的谱密度正比于散射体的介电系数的起伏量的谱密度。

二、光散射的分子模型

显然,介电系数的涨落与分子特性有关.当入射光照射到一个各向异性分子时,入射电磁波将使分子感生电偶极矩.设分子的极化张量为 $\bar{\alpha}$, 则感生的偶极矩 $\mu(t)$ 为

$$\mu(t) = \bar{\alpha} \cdot E(t). \quad (8)$$

根据经典辐射理论,这一偶极子将辐射电磁场,在 k_s 方向上的辐射电场分量正比于

$$k_s \times [k_s \times \dot{\mu}(t')],$$

其中 t' 为推迟时间.可以证明,在 k_s 方向上,远场 R 处的散射光的电场强度(偏振方向为 n_s)与 $\alpha_{is}(t) \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(t)$ 成正比, $\alpha_{is}(t)$ 为 $\bar{\alpha}(t)$ 在 (n_i, n_s) 方向上的分量, $\mathbf{r}(t)$ 为 t 时刻分子质心的位置矢量.由于分子的转动和振动, $\alpha_{is}(t)$ 是时间 t 的函数,而位相 $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(t)$ 也反映了分子的平动与时间 t 的依赖关系.

如果散射分子之间是弱电偶合,分子受邻近分子运动的影响很小,则分子的电子态变化甚微,这时可以认为散射体积中各分子的散射电磁场是相互独立的,根据叠加原理,散射场强与 $\sum_j' \alpha_{is}^j(t) \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t)$ 成正比,式中的

\sum_j' 表示对散射体积中的散射元求和.因此,散射场的谱密度为

$$I_{is}^a(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} I_{is}^a(\mathbf{q}, t), \quad (9)$$

式中

$$I_{is}^a(\mathbf{q}, t) = \langle \delta\alpha_{is}^*(\mathbf{q}, 0) \delta\alpha_{is}(\mathbf{q}, t) \rangle, \quad (10)$$

$$\delta\alpha_{is}(\mathbf{q}, t) = \sum_j' \alpha_{is}^j(t) \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t), \quad (11)$$

显然

$$\delta\alpha_{is}(\mathbf{r}, t) = \sum_j' \alpha_{is}^j(t) \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)]. \quad (12)$$

三、动态光散射实验

在动态光散射实验中,常采用滤波法、外差

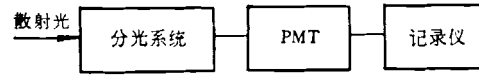


图 2

法和自拍法。

1. 滤波法

滤波法的实验装置如图 2 所示. 散射光经分光系统后即以单频 (ω_s) 输出. 当然, 频率 ω_s 是可以扫描的. 光电倍增管接收来自分光系统的输出, 即散射电场在这一频率 ω_s 上的谱密度为

$$I_E(\omega_s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{i\omega_s t} \langle E_s^*(0) E_s(t) \rangle. \quad (13)$$

将(3),(5)两式代入上式得

$$I_E(\omega_s) = A \cdot I_{is}^a(\mathbf{q}, \omega). \quad (14)$$

因此, PMT 的输出与 I_{is}^a 或 I_{is}^i 成正比, 并且与入射光有一频移 $\omega (= \omega_i - \omega_s)$. 实验中测定 $I_{is}^a(\mathbf{q}, \omega) \sim \omega$, 退卷积后就可求得 $I_{is}^a(\mathbf{q}, t)$ 或 $I_{is}^i(\mathbf{q}, t)$.

对于大约 10^{-10} s 的快速过程, 用衍射光栅作为分光元件; 对于弛豫时间大约 $10^{-6} - 10^{-10}$ s 的过程, 则用 F-P 干涉仪; 弛豫时间大于 10^{-6} s 的过程, 则可用自拍法或外差法。

2. 外差法

实验装置如图 3 所示. PMT 接收的是散射光 $E_s(t)$ 和由入射光分束出来的一小部分 $E_L(t)$, 即 $E_s(t) + E_L(t)$. 由于 PMT 的输出 $i(t)$ 与射入 PMT 的电场强度的平方成正比, 所以 $i(t) \propto |E_L(t) + E_s(t)|^2$.

自相关器测得的是 PMT 输出的时间自相关函数:

$$\langle i(0)i(t) \rangle = B \langle |E_L(0) + E_s(0)|^2 \cdot |E_L(t) + E_s(t)|^2 \rangle. \quad (15)$$

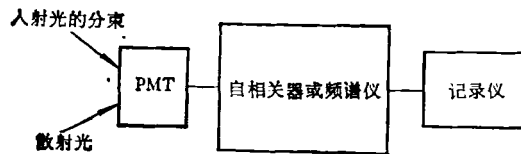


图 3

当 $|E_L(t)| \gg |E_s(t)|$, 并且 $E_L(t)$ 和 $E_s(t)$ 是相互独立, 则在 $E_L(t)$ 的涨落可以忽略时, 上式可简化为

$$\langle i(0)i(t) \rangle \cong B[I_L^2 + 2I_L \operatorname{Re} I_1(t)],$$

式中的 $I_L \equiv \langle |E_L|^2 \rangle$, $I_1(t) = \langle E_s^*(0)E_s(t) \rangle$, $\operatorname{Re} I_1(t)$ 为 $I_1(t)$ 的实数部分.

由于 $E_s(t)$ 正比于 $\overline{\delta\varepsilon_{is}(\mathbf{q}, t)}$ 或 $\overline{\delta\alpha_{is}(\mathbf{q}, t)}$, 因此

$$I_1(t) = AI_{is}^{(1)}(\mathbf{q}, t) = A \langle \delta\varepsilon_{is}^*(\mathbf{q}, 0) \cdot \delta\varepsilon_{is}(\mathbf{q}, t) \rangle. \quad (16)$$

在频谱法中测得的是 $I_{is}^{(1)}(\mathbf{q}, \omega)$, 它与外差法测得的 $I_{is}^{(1)}(\mathbf{q}, t)$ 之间的关系为

$$I_{is}^{(1)}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \operatorname{Re} I_{is}^{(1)}(\mathbf{q}, t).$$

3. 自拍法

实验装置如图 4 所示. PMT 的输出为 $i(t) \propto |E_s(t)|^2$, 自相关器的输出为

$$\begin{aligned} \langle i(0)i(t) \rangle &= B \langle |E_s(0)|^2 |E_s(t)|^2 \rangle \\ &= BI_2(t), \end{aligned} \quad (17)$$

式中

$$\begin{aligned} I_2(t) &= A^2 I_{is}^{(2)}(\mathbf{q}, t) \\ &= A^2 \langle |\overline{\delta\varepsilon_{is}(\mathbf{q}, 0)}|^2 |\overline{\delta\varepsilon_{is}(\mathbf{q}, t)}|^2 \rangle. \end{aligned} \quad (18)$$

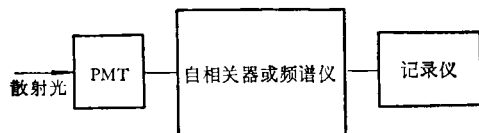


图 4

在动态光散射中, 我们经常遇到下列两种情形:

(1) 散射体积 V 可以分成很多小区间, 每一个区间的线度都小于入射光的波长. 这样, 散射电场 E_s 是每一区间的散射场的叠加, 即 $E_s = \sum_i E_s^{(i)}$. 散射粒子运动时, $E_s^{(i)}$ 有涨落. 如果相邻区间之间的粒子运动是相互独立的, 则可以认为 E_s 是一组相互独立的随机变量 $E_s^{(i)}$ 的和. 根据统计理论中的中心极限定理, E_s 也

物理

是一个随机变量, 而且服从正态分布. 由此可以证明,

$$I_2(t) = |I_1(0)|^2 + |I_1(t)|^2.$$

$I_1(t)$ 可由外差法测得. 因此, 对于高斯型随机变量, 外差法和自拍法的结果是相同的.

(2) 大分子稀溶液或细菌液的光散射. 散射光是由相互独立的每一个大分子(或细菌)的散射光的叠加, 当散射体积足够大, 具有很多的粒子数, 并且有一平均值 \bar{N} 时, 根据中心极限定理, 上式也成立. 上式中的 $|I_1(0)|^2$ 是“直流项”, $I_1(t)$ 一般是指数量, 即

$$I_1(t) = \sum_i a_i e^{-t/\tau_i}.$$

与此相应的 $I_2(t)$ 为

$$I_2(t) = \sum_{i,j} a_i a_j [1 + e^{-t(1/\tau_i + 1/\tau_j)}].$$

如果用频谱法, 则谱密度 $I_2(\omega)$ 为

$$\begin{aligned} I_2(\omega) &= \sum_{i,j} a_i a_j \\ &\times \left\{ \delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \frac{\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j}}{\omega^2 + \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_j}\right)^2} \right\}. \end{aligned}$$

$I_2(\omega)$ 是 Lorentz 型谱线. 当 $I_1(t)$ 是单指数项, 则 $I_2(t)$ 也是单指数项. 这时, 自拍法的时间常数是外差法的一倍, 即分别为 τ 和 $\tau/2$.

四、光子计数的统计理论

由于散射光很弱, 而且采样时间短, 所以在动态光散射实验中常用光子计数法, 即把 PMT 作为量子计数器来探测光强. 所以, 我们还要研究光子计数的统计涨落特性. 产生这一涨落的原因有两个: (1) 由于光电效应的量子特性, 用光电探测器探测弱光强时, 有统计涨落, 这是基本的. (2) 辐射场本身的起伏及它的量子效应, 导致光子计数率的涨落. Mandel 等首先研究了在短时间间隔 $(T, T + \Delta T)$ 内记录到一个脉冲的概率 P 的大小. 他们证明, 当 ΔT 满足

条件 $\frac{1}{\Delta\omega} > T > \frac{1}{\bar{\omega}}$ 时, 则概率值与时间间隔 ΔT 、光强 $I(T)$ 及探测器的效率成正比. 式中的 $\bar{\omega}$ 是准单色光的平均频率 ($\sim 10^{14}$ Hz), $\Delta\omega$ 是带宽.

对于一个理想的光电探测器来说, 产生光电子的原子数可以认为是无穷多个, 所以概率 P 的大小与总计数率无关. 设在 ΔT 间隔内探测到一个光子的概率为 $\alpha I(T)\Delta T$, 在时间间隔 $(0, T + \Delta T)$ 内探测到 m 个光子的概率为 $P(m, T + \Delta T)$, 则有

$$P(m, T + \Delta T) = \alpha I(T)\Delta T P(m-1, T) + [1 - \alpha I(T)\Delta T]P(m, T),$$

即

$$\frac{\partial}{\partial T} P(m, T) = \alpha I(T)[P(m-1, T) - P(m, T)], \quad (19)$$

为了解这一方程, 我们利用概率论中常用的母函数方法, 令母函数 $G(\lambda, T)$ 为

$$G(\lambda, T) = \sum_{m=0}^{\infty} (1-\lambda)^m P(m, T), \quad (20)$$

则有

$$\left. \begin{aligned} \frac{d}{dT} G(\lambda, T) &= -\alpha I(T)\lambda G(\lambda, T), \\ G(\lambda, T) &= \exp\left[-\lambda\alpha \int_0^T I(t') dt'\right], \\ P(m, T) &= \left[\frac{1}{m!} \left(-\frac{\partial}{\partial \lambda}\right)^m G(\lambda, T)\right]_{\lambda=1}. \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

由于 $I(t)$ 是一个随机过程, 所以

$$W(T) = \int_0^T I(t) dt$$

也是一个随机过程. 以此代入(21)式, 即得

$$\left. \begin{aligned} G(\lambda, T) &= \exp[-\lambda\alpha W(T)], \\ P(m, T) &= \frac{1}{m!} [\alpha W(T)]^m e^{-\alpha W(T)}, \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

由于 $W(T)$ 是一个随机过程, 我们可以定义它的分布函数为 $P(W)dW$. 这样, $P(m, T)$ 的系综平均值为

$$P(m, T) = \int P(W)dW \cdot \frac{1}{m!} [\alpha W(T)]^m e^{-\alpha W(T)}. \quad (23)$$

(23)式称为 Mandel 公式, 由它可求得 $G(\lambda, T)$ 的系综平均值为

$$G(\lambda, T) = \langle e^{-\alpha\lambda W(T)} \rangle \quad (24)$$

由(19), (20)两式得计数 n 的 k 次阶乘矩 $n^{[k]}$ 为

$$\begin{aligned} n^{[k]} &= \langle n(n-1)\cdots(n-k+1) \rangle \\ &= (-1)^k \frac{\partial^k}{\partial \lambda^k} G(\lambda, T) \Big|_{\lambda=1} \\ &= \langle [\alpha W(T)]^k \rangle. \end{aligned} \quad (25)$$

因此,

$$\left. \begin{aligned} n^{[1]} &= \langle n \rangle = \langle \alpha W(T) \rangle = \alpha \int_0^T \langle I(t') \rangle dt' \\ &= \alpha T \langle I \rangle, \\ n^{[2]} &= \langle n(n-1) \rangle \\ &= \alpha^2 \int_0^T dt_1 \int_0^T dt_2 \langle I(t_1)I(t_2) \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

我们定义 $g^{(2)}(\tau)$ 为光强 $I(t)$ 的归一化的自相关函数, 则有

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(0)I(\tau) \rangle}{\langle I \rangle^2}.$$

由于 $I(t)$ 是一个随机过程, 令 $\tau = |t_1 - t_2|$, 则有

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(t_1)I(t_2) \rangle}{\langle I \rangle^2},$$

及

$$\begin{aligned} \frac{\langle n(n-1) \rangle}{\langle n \rangle^2} &= \frac{1}{T^2} \int_0^T dt_1 \int_0^T dt_2 g^{(2)}(t_1, t_2) \\ &= \frac{2}{T^2} \int_0^T dt (T-\tau) g^{(2)}(\tau). \end{aligned}$$

设 $g^{(2)}(\tau)$ 为单指数型, $g^{(2)}(\tau) = 1 + e^{-2\gamma|\tau|}$, 则有

$$\begin{aligned} \frac{\langle n(n-1) \rangle}{\langle n \rangle^2} &= \frac{2}{T^2} \int_0^T (T-\tau)(1 + e^{-2\gamma|\tau|}) d\tau \\ &= 1 + \frac{1}{\gamma} - \frac{1}{2\gamma^2} + \frac{1}{2\gamma^2} e^{-2\gamma T}, \end{aligned}$$

式中的 $\gamma = \Gamma\tau$. $\langle n(n-1) \rangle / \langle n \rangle^2$ 是可以测得的, 由上式即可求得 γ 值, 并由此求出弛豫时间 $1/\Gamma$, 它与散射体的动态特性有关.

五、散射函数

散射体积内介电常数有涨落时, 可以由散射光的时间自相关函数求得散射体的动态特性. 介电常数的起伏也就说明偶极矩有起伏. 偶极矩直接与分子的构形有关, 所以常用偶极矩的起伏来表示散射电场的自相关函数. 为了简单起见, 我们讨论各向同性的散射元, 例如球形大分子, 它的极化矩张量 $\bar{\alpha}$ 为

$$\alpha_{ij} = \begin{cases} \alpha & (i = j); \\ 0 & (i \neq j). \end{cases}$$

在 $(\mathbf{n}_i, \mathbf{n}_s)$ 方向上的分量 α_{is} 为

$$\alpha_{is} = \mathbf{n}_i \cdot \bar{\alpha} \cdot \mathbf{n}_s = (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_s) \alpha.$$

由(10)式得

$$\delta\alpha_{is}(\mathbf{q}, t) = (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_s) \alpha \sum_j' \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t),$$

式中的 Σ' 表示对散射体积中的散射元求和, 不是对试样中的全体散射元求和. 为了更清楚地表达这一点, 我们引进函数 $b_j(t)$:

$$b_j(t) = \begin{cases} 1 & j \in V \\ 0 & j \notin V, \end{cases}$$

则有

$$\left. \begin{aligned} \delta\alpha_{is}(\mathbf{q}, t) &= (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_s) \alpha \sum_{j=1}^N b_j(t) \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t) \\ I_{is}^{(a)}(\mathbf{q}, t) &= \langle \delta\alpha_{is}^*(\mathbf{q}, 0) \delta\alpha_{is}(\mathbf{q}, t) \rangle \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

(27) 式中的右边求和项可写成如下的积分形式:

$$\int_V d^3r \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)) \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t).$$

显然, $\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)]$ 为时刻 t 时在 \mathbf{r} 邻域内的分子数, 即分子密度. 它包括两项, 即

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \rho_0 + \delta\rho(\mathbf{r}, t).$$

物理

ρ_0 为平均分子密度, $\delta\rho(\mathbf{r}, t)$ 为涨落部分. 这样,

$$\left. \begin{aligned} \delta\rho(\mathbf{q}, t) &= \sum_{j=1}^N b_j(t) \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t) \\ &= \int_V d^3r \cdot \delta\rho(\mathbf{r}, t) \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j(t), \\ I_{is}^a(\mathbf{q}, t) &= \langle \delta\alpha_{is}^*(\mathbf{q}, 0) \delta\alpha_{is}(\mathbf{q}, t) \rangle \\ &= (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_s) \alpha^2 \langle \delta\rho^*(\mathbf{q}, 0) \delta\rho(\mathbf{q}, t) \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

令

$$\left. \begin{aligned} F_1(\mathbf{q}, t) &= \langle \delta\rho^*(\mathbf{q}, 0) \delta\rho(\mathbf{q}, t) \rangle, \\ F_2(\mathbf{q}, t) &= \langle |\delta\rho(\mathbf{q}, 0)|^2 \cdot |\delta\rho(\mathbf{q}, t)|^2 \rangle. \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

则外差、自拍法的自相关函数分别为

$$\left. \begin{aligned} I_{is}^{(1)}(\mathbf{q}, t) &= (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_s)^2 \alpha^2 F_1(\mathbf{q}, t), \\ I_{is}^{(2)}(\mathbf{q}, t) &= (\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_s)^4 \alpha^4 F_2(\mathbf{q}, t). \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

以上是用散射体积中的密度涨落表示自相关函数的方法.

以后我们还要用到下式表示的散射函数,

$$F_s(\mathbf{q}, t) \equiv \langle \exp i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)] \rangle. \quad (31)$$

六、动态光散射的应用

动态光散射广泛地应用在大分子的研究工作中, 它是一种测量大分子的扩散系数的最快速的方法. 大分子溶液一般具有两个特点: (1) 大分子的极化率远大于溶剂分子的极化率; (2) 大分子的运动速度远小于溶剂分子. 因此, 在大分子溶液中, 散射光主要由大分子产生, 而且, 大分子运动所引起的散射场的涨落比溶剂分子运动所引起的要慢得多.

对于大分子溶液来说, 散射元“i”、“j”可以是同一大分子上的两个散射元. 设 \mathbf{R} 为大分子中的某一点(例如阻力中心)的位置矢量, \mathbf{l}_i 为 i 散射元相对于 \mathbf{R} 的位置矢量, 则有

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0) &= [\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)] \\ &+ [\mathbf{l}_i(t) - \mathbf{l}_i(0)]. \end{aligned}$$

以此代入(31)式, 得

$$\begin{aligned} F_s(\mathbf{q}, t) &= \langle \exp i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)] \\ &\cdot \exp i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{l}_i(t) - \mathbf{l}_i(0)] \rangle, \end{aligned} \quad (32)$$

上式右边第一个指数项表示大分子的整体平移运动,第二个指数项则与各散射元的相对位置有关.当大分子的特征长度 L 满足 $qL \ll 1$,则第二个指数项等于 1,这时,

$$\begin{aligned} F_s(\mathbf{q}, t) &= \langle \exp i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{R}(t) - \mathbf{R}(0)] \rangle, \\ F_1(\mathbf{q}, t) &= \langle N \rangle F_s(\mathbf{q}, t) \\ &= \langle N \rangle \exp(-q^2 D |t|) \\ F_2(\mathbf{q}, t) &= \langle N \rangle^2 [1 + \exp(-2q^2 D |t|)] \\ &\quad + \langle \delta N(0) \delta N(t) \rangle \end{aligned}$$

式中的 D 是大分子在溶剂中的自扩散系数.

当 $qL \geq 3$ 时, (32) 式中的第二个指数项不等于 1, 这时

$$\begin{aligned} F_s(\mathbf{q}, t) &= \exp(-q^2 D |t|) \left\{ F_0(qL) \right. \\ &\quad + \sum_{n=1}^{\infty} F_n(qL) \\ &\quad \left. \times \exp[-2n(2n+1)D_R |t|] \right\}, \end{aligned} \quad (33)$$

式中的 D_R 称为转动扩散系数, $F_n(qL)$ 为无量纲参数 qL 的函数. 当 $3 \leq qL \leq 8$ 时, 只要计及 $F_1(qL)$ 项. 由于 q 值的大小与散射角 θ 有关, 因此可以先用小角散射测得大分子的自扩散系数 D , 然后用大角散射测得转动扩散系数 D_R . D_R 值的大小与大分子的构形有关.

动力型微生物的运动形态比大分子的要复杂得多, 例如大肠杆菌是在它的鞭毛作用下运动的, 有平移, 有晃动. 但是, 不管怎样复杂, 大肠杆菌的运动有这样的特点, 它的“平均自由程”大于 q^{-1} , 即在 q^{-1} 的路程内没有碰撞, 以匀速 v 运动, 因此

$$\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0) = \mathbf{v}_i t.$$

以此式代入(31)式, 得

$$\begin{aligned} F_s(\mathbf{q}, t) &= \langle \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}_i t \rangle \\ &= \int d^3r P(\mathbf{v}) \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{v} t, \end{aligned}$$

式中的 $P(\mathbf{v})$ 为大肠菌的速度分布函数. 因此, 用动态光散射方法可测定大肠杆菌的速度分布函数, 研究它的运动形态的变化.

在电泳光散射中, 大分子不仅有自扩散, 而且在电场的作用下迁移. 设迁移速度为 \mathbf{v} , 则有

$$\mathbf{v} = \mu \mathbf{E}, \quad \mu = \frac{Q}{\zeta},$$

式中的 Q 为大分子离子所带的电量, ζ 为阻力系数. 可以证明, 散射函数 $F_s(\mathbf{q}, t)$ 为

$$\begin{aligned} F_1(\mathbf{q}, t) &= \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{v} t \exp(-q^2 D |t|), \\ S_1(\mathbf{q}) &= \frac{1}{2\pi} \left[\frac{q^2 D}{(\omega - \mathbf{q} \cdot \mathbf{v})^2 + (q^2 D)^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{q^2 D}{(\omega + \mathbf{q} \cdot \mathbf{v})^2 + (q^2 D)^2} \right], \\ F_2(\mathbf{q}, t) &= \langle N \rangle^2 [1 + \exp(-2q^2 D |t|)] \\ &\quad + \langle \delta N(0) \delta N(t) \rangle. \end{aligned}$$

因此, 在外差法功率谱中的频移 $\omega(\mathbf{q})$ 为 $l\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}$, 当 $\mathbf{q} \parallel \mathbf{v}$ 时, 频移最大, 等于 qv . 当阻力系数 ρ 已知时, 即可由 $\omega(\mathbf{q})$ 求得电量 Q . 在自拍法中可测得自扩散系数 D , 然而 $D = k_B T / \zeta$, 所以阻力系数可以由自扩散系数 D 求得. 当斯托克斯定理成立时, $\zeta = 6\pi\eta a$, 因此由 η , ζ 值可求得大分子的半径 a .

参 考 文 献

- [1] H. Z. Cummins and E. R. Pike, Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry, Plenum Press, (1977).
- [2] S. H. Chen et al., Scattering Techniques Applied to Supramolecular and Nonequilibrium Systems, Plenum Press, (1981).
- [3] B. J. Berne and R. Pecora, Dynamic Light Scattering, John Wiley, (1976).
- [4] B. Chu, Laser Light Scattering, Academic Press, (1974).