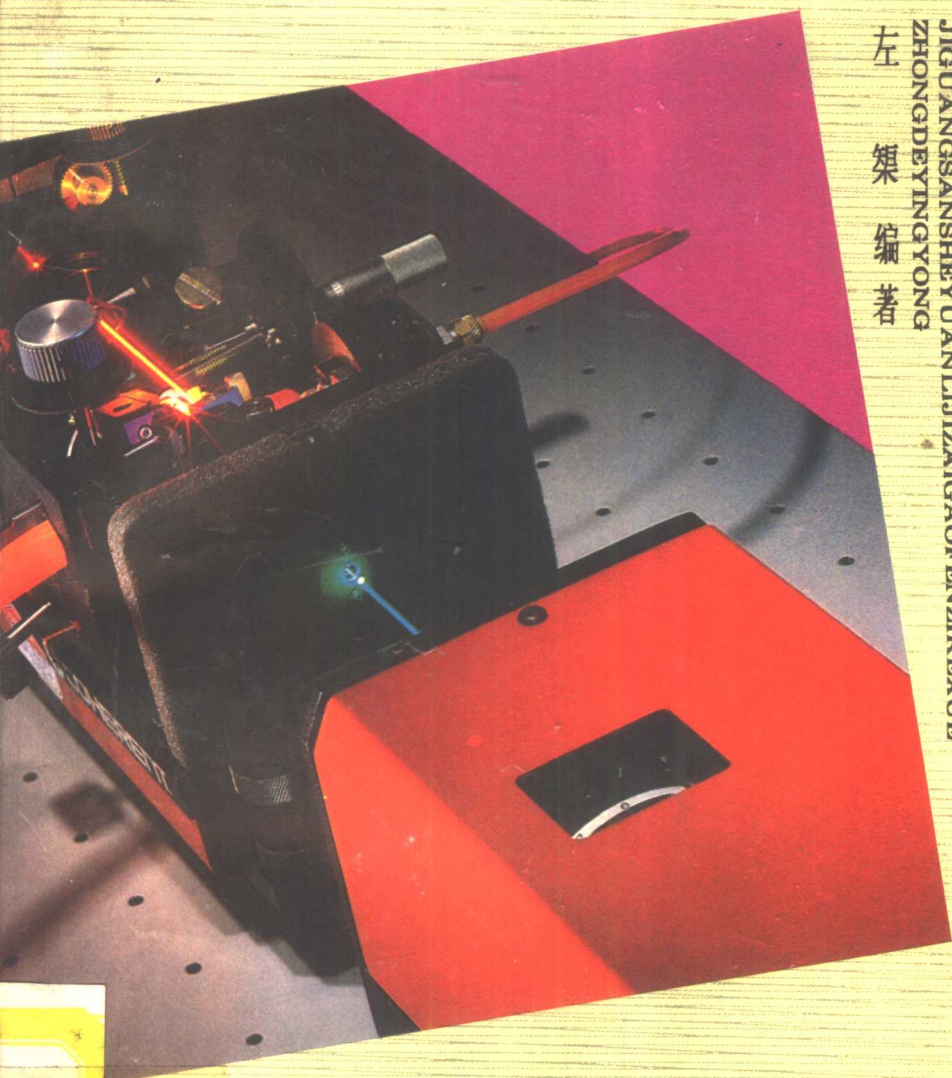


JIGUANGSANSHEYUANLIJIZHIGAOFENZIKEXUE
ZHONGDEYINGYONG
左 桀 编著



激光散射原理及在 高分子科学中的应用

河南科学技术出版社

激光散射原理及在 高分子科学中的应用

左 渠编著

河南科学技术出版社

豫新登字 02 号

激光散射原理及在分子科学中的应用

左 渠编著

责任编辑 韩家显

河南科学技术出版社出版

(郑州市农业路 73 号)

河南第一新华印刷厂印刷

河南省新华书店发行

850×1168 毫米 32 开本 10.25 印张 237 千字

1994 年 3 月第 1 版 1994 年 3 月第 1 次印刷

印数:1—1000 册

ISBN7-5349-1233-4/T·255

定 价:12.00 元

序

光散射技术在高分子科学的发展进程中起着日益重要的作用。早在 40 年代, P. Debye 先后将光散射技术用于在溶液中测定高分子的重均分子量及表征固体材料结构的非均匀性。60 年代初, R. S. Stein 建立了球晶的模型光散射理论。激光问世后, Jr, N. C. Food, G. B. Bonedek 和 H. Z. Cummius 等首先将混频技术用于测量很窄的散射中心成分。70 年代, R. Pecora 和 B. Chu 先后出版了动态光散射方面的专著。80 年代以来, 激光散射技术更加活跃, 现在已成为研究高分子二、三级结构及分子动态行为的重要工具之一, 与小角 X 光散射及中子散射技术一道, 已成为研究高分子材料结构性能关系的典型现代物理新技术。

本书作者从事光散射工作多年, 经验丰富, 较全面地收集整理有关弹性(包括溶液及固体)、准弹性及非弹性光散射技术等方面的理论、实验及应用的文献资料, 同时也介绍了掌握该技术所需的基础知识。这本书的出版对引导科技工作者开阔视野, 入光散射之门, 将起到一定的推动作用。

由于激光散射技术正处在蓬勃发展阶段, 涉及面广, 为适应迅猛发展的需要, 与其它科技书籍一样, 本书亦需要及时补充和更新, 争取每年再版一次, 使本书质量提高到一个新的水平。

徐 僊

1992 年 12 月于成都

69654 69

前 言

激光的问世,迎来了光散射技术的黄金时代。

电子技术的进步,又使激光散射技术异军突起,已在众多学科中发挥着越来越重要的作用。它和 X 光及中子小角散射技术一道,已成为现代物理新技术的重要分支,缺少它们,现代化科学将难以想象。

高分子工作者偏爱激光散射技术,这是因为该技术在亚微观水平,独特地提供着高分子材料的丰富及重要的结构信息。但是,由于该技术涉及较多数学及物理知识,往往使化学家、生物学家望而生畏,难以涉足,以致错失良机。

笔者作为一个化学工作者,在激光散射领域辛勤耕耘 10 余年,特别是近年来,在多次讲授研究生课的基础上,先将激光散射技术编成讲义,后修改而成本书。目的是借本人的经验及体会,引导化学及生物工作者沿捷径,步入这陌生而又极有应用前景的领域。

本书由基础知识入手(第一章),然后系统地介绍了弹性光散射(第二、三章)、准弹性光散射(第四章)及非弹性光散射(第五章)的理论基础、实验和应用技术,第五章还介绍了 X 光及中子小角散射,一些有趣的应用技术也列入了该章。

在本书的编写过程中,既考虑知识的系统性、全面性,又力图反映最新的国内外研究成果。它将是联系国外有关专著、大量文献

与有志致力于该领域的人们的一个桥梁,从而大大缩短这一艰苦攀登的历程。

中国科学院学部委员、成都科技大学徐僖教授对本书的编写给予了具体指导,提出许多宝贵意见,并热情作序。在本书出版之际,向徐教授致以衷心的感谢。

作者在激光散射领域的工作中得到中国科学院学部委员、南开大学何炳林教授的热情支持、鼓励,谨向他致以最诚挚的感谢。在编写讲义及成书过程中又得到众多老师及学生的鼓励,不再一一列举,借此也向他们一并致谢。另外,研究生王志刚、陈天红、冉少锋校阅了全部书稿并帮助打印、抄写,作者深深地感谢他们付出的辛勤劳动和所做的贡献。

作者在激光散射的研究工作中多次得到国家自然科学基金的资助。

限于水平,书中难免会有一些疏漏甚至错误,如蒙不吝指正,将十分感谢。

编 者

1993年1月于南开大学

重要符号表

A_2	第二维利系数	(散射光)
A_3	第三维利系数	m 电子质量、通道数
C, c	光速、浓度、常数	M 分子量、偶极矩
D_T	平移扩散系数	n 折光指数
D_S	自扩散系数	N 阿佛加德罗常数
D_C	协同扩散系数	$P(\theta)$ 散射函数
E	入射光电场(外加电场)	R 旋转半径
E_s	散射电场	γ 选择吸收系数
E_0	入射光电场的振幅	$R(\theta), R_\theta$ 瑞利比
F	结构因子	R_g^2 均方旋转半径
$F(r)$	取向相关函数	R_s 球半径
$f(r)$	矢量相关函数	$\gamma(r)$ 密度相关函数
h	普朗克常数	S_0 入射光方向单位矢量
$\overline{h^2}$	均方末端距	S_1 散射光方向单位矢量
I_0	入射光强度	U 形状因子
I_θ	自然光入射下散射强度	V, v 散射体积、速度
I_s	散射光强度	V_s 球体积
$I(k)$	散射光强度	α 极化率
k	传播数	a_r 相关距离
K	散射矢量、常数、削波水平	Γ 线宽
k_b	玻尔兹曼常数	η 剪切粘度
k_s	绝热压缩系数、传播矢量	η' 压缩粘度
		$\overline{\eta^2}$ 均方介电常数涨落

θ	散射角	Φ	仪器常数
i_e	电子汤姆森散射因子	Φ_s	圆球的散射函数
κ	力常数、热传导系数	ϕ	相位、倾斜角、体积分数
λ	波长	χ	还原剩余化学位
Δ	热传导性	χ_s	还原剩余偏摩尔熵
μ	化学位、散射图形的方位角	χ^2	Chi 方法
ξ_T	温度泡屏长	ψ	体积元
ξ_P	浓度泡屏长	Ω	特征衰减速率、样品的方位角
ρ	密度	ω	外加电场频率
ρ_e	电子密度	ω_0	共振频率



作者简介

左桀 1939年9月生,1962年大学毕业,1965年获硕士学位。1985-1987年在美国纽约州立大学石溪分校化学系、世界著名的激光散射实验室作访问学者,从事研究工作。现在南开大学化学系、国家重点实验室工作,副教授。

1978年以来开始激光散射的科研、教学工作,长期致力于以激光散射探针技术在分子水平探讨高分子材料结构性能关系的研究。开设三门课,编写讲义70余万字。研制仪器两台,一台获国家专利,另一台获国家教委优秀成果奖。两项成果已用于生产。主要论著有《凝胶化反应的激光散射研究方法》 Laser Light Scattering of Epoxy Polymerization、《快速光敏聚合的激光散射研究方法》等。

内 容 提 要

本书由基础知识入手,系统地介绍了弹性、准弹性及非弹性激光光散射的理论基础、实验和应用技术,对与该技术联系密切的 X 光和中子散射以及一些有趣的应用领域也作了简单介绍。

本书适合作为高等学校高分子化学、生物化学及胶体化学专业研究生课的教材,也可供高等学校、科研及生产单位的有关专业的教师、研究生及工程技术人员参考。

目 录

第一章 基础知识	(1)
第一节 概论	(1)
1.1.1 光散射现象和类型	(1)
1.1.2 光散射技术发展简史	(6)
第二节 光学	(8)
1.2.1 波动方程	(8)
1.2.2 光	(10)
1.2.3 自然光和偏振光	(13)
1.2.4 光率体	(15)
第三节 激光	(17)
1.3.1 一般特性	(17)
1.3.2 激光的产生	(19)
1.3.3 氦-氖激光及氩离子激光	(22)
第四节 拍和多普勒效应	(27)
1.4.1 拍	(27)
1.4.2 多普勒效应	(31)
第五节 相关函数和倒易空间	(33)
1.5.1 相关函数	(33)
1.5.2 倒易空间	(36)
参考文献	(39)
第二章 弹性光散射 I	(40)

第一节 辐射与物质的相互作用	(41)
2.1.1 外电场作用下电子的运动	(41)
2.1.2 相位因子、散射光的干涉和结构因子	(45)
第二节 高分子稀溶液的弹性光散射理论	(48)
2.2.1 小粒子的弹性光散射	(48)
2.2.2 大粒子的弹性光散射	(58)
第三节 高分子稀溶液光散射实验及数据处理	(68)
2.3.1 溶液的制备	(68)
2.3.2 光散射实验及仪器	(70)
2.3.3 数据处理	(75)
第四节 高分子稀溶液弹性光散射技术的应用	(78)
2.4.1 分子旋转半径与形状	(79)
2.4.2 高分子形状、尺寸及变化的动力学测量	(81)
2.4.3 多组分高聚物的研究	(93)
2.4.4 其它应用	(101)
参考文献	(102)
第三章 弹性光散射 II	(105)
第一节 弹性光散射的统计理论	(105)
3.1.1 德拜-比谢非均匀固体光散射理论	(105)
3.1.2 德拜-比谢理论的扩充	(110)
3.1.3 各向异性体系光散射的统计理论	(116)
3.1.4 取向体系光散射的统计理论	(120)
第二节 弹性光散射的模型理论	(122)
3.2.1 球晶的模型光散射理论	(123)
3.2.2 对球晶模型光散射理论的进一步考虑	(134)
3.2.3 形变、取向球晶的光散射理论	(139)
3.2.4 棒状晶模型及取向的光散射理论	(145)

第三节	固体弹性光散射实验及仪器	(150)
3.3.1	实验方法	(150)
3.3.2	仪器	(152)
第四节	固体弹性光散射技术的应用	(154)
3.4.1	高分子材料聚集态结构剖析	(154)
3.4.2	高分子液晶结构的剖析	(162)
3.4.3	网状高分子材料结构的剖析	(166)
3.4.4	高分子共混物结构表征及相分离行为研究	(171)
参考文献		(180)
第四章	准弹性光散射	(185)
第一节	准弹性光散射的基本原理	(185)
4.1.1	散射光的频率位移	(185)
4.1.2	散射光频率位移的计算	(186)
4.1.3	散射光频率位移的检测原理	(191)
第二节	光子相关谱仪、实验及数据处理	(203)
4.2.1	光子相关谱仪	(203)
4.2.2	实验方法	(212)
4.2.3	数据处理	(219)
第三节	光子相关光谱技术在高分子科学中的应用	(228)
4.3.1	动态行为基本参数测定及稀溶液行为研究	(229)
4.3.2	半稀溶液行为研究	(234)
4.3.3	本体高聚物的动态光散射	(239)
4.3.4	光散射技术在生物高分子中的应用	(243)
4.3.5	其它方面的应用	(248)
参考文献		(255)
第五章	非弹性光散射及其它散射	(259)

第一节 布里渊散射	(259)
5.1.1 布里渊散射的基本原理	(259)
5.1.2 布里渊散射的实验测定	(261)
5.1.3 布里渊散射在分子科学中的应用	(263)
第二节 拉曼散射	(266)
5.2.1 拉曼散射的基本原理	(266)
5.2.2 拉曼散射的实验测定	(269)
5.2.3 拉曼散射在分子科学中的应用	(271)
第三节 小角 X 光散射和小角中子散射	(275)
5.3.1 小角 X 光散射	(275)
5.3.2 小角中子散射	(287)
第四节 其它应用	(297)
5.4.1 电泳光散射	(297)
5.4.2 流变光学	(302)
参考文献	(304)
索引(中英文对照)	(306)

第一章 基础知识

第一节 概 论

1.1.1 光散射现象和类型

所谓散射就是一束光在通过介质时，在入射光方向以外的各个方向也能观察到光强的现象(图 1—1)。从光的电磁波本质不难了解这现象中

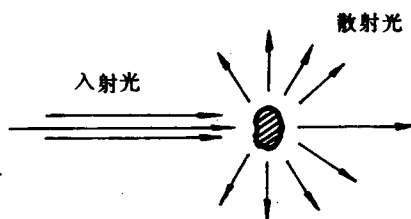


图 1—1 光散射基本现象图解

光波的电磁场与介质中分子相互作用的过程。因为介质的分子都由电子和原子核所组成，所以光波的电场振动使分子中的电子产生强迫振动，成为二次波源，向各个方向发射电磁波，就是散射波。

光散射现象普遍存在于宇宙之中，它无时无刻不在与人们的日常生活相遇，例如蔚蓝的天空、日落的红霞都是大气中气体分子散射太阳光的现象，再有南海的青色、冰川洞穴神秘的光彩也是光散射现象给人类带来的美景。当然，光散射现象不仅给人类带来了美的享受，而更重要的是研究光散射现象，可以使我们得到关于物质结构的丰富知识。

在均匀介质中,光只能沿着折射光线方向传播,在这种情形下,光朝各方向散射是不可能的。这是因为当光通过光学均匀的(即折射率到处都一样的)介质时,介质中偶极子发出的次波具有与入射光相同的频率,并且偶极子之间有一定的位相关系,它们是相干光,在跟折射光不同的一切方向上,它们互相抵消。因此,均匀介质是不能散射光的。为了能散射光,就必须有能够破坏二次波干涉的不均匀结构。各种不均匀结构,按其性质与物理意义来说可以是不同的,但其存在却总会引起光的散射。混浊介质就是一个最简单的例子,这种介质含有许多大质点,它们的数量级等于光波的波长,它们的折射率跟周围的均匀介质的折射率不同。乳状液、悬浮液、胶体溶液等等,都是这样的系统。具有上述性质的质点的无规则排布所引起的光的散射称丁达尔(Tyndall)散射。

在表面上看来是均匀纯净的介质中亦能观察到散射光,当然它远不如混浊介质所引起的散射那么厉害,这种散射称为分子散射。所以散射有两类,一是丁达尔散射,一是分子散射^[1]。

一般光源(汞弧灯)的散射实验是借测定散射光强的角度不对称性、偏振性来确定物质的静态行为的,如颗粒的重量、尺寸和形状等。

激光(Laser*)散射与上述散射在原理上虽然相同,但由于这种光源的强度高,单色性和方向性好,所以,说它的出现给光散射技术带来了革命性的变化并不过分,它不仅使仪器大为简化,而且检测的精度达到了新的水平。在激光光散射实验中,是通过测量入射光与散射光中光子数目(强度)、方向(动量)和频率(能量)的变

* Laser:是取下列英文名词头一个字母的缩写词:light amplification by stimulated emission radiation

化来研究电磁波与物质的相互作用,因此不仅对散射信号更弱的体系能提供上述同样的静态行为信息,而且还可研究分子的动态行为,如扩散系数等。这样就大大扩展了研究领域,可提供关于物质结构的更丰富的知识。它已在物理、化学、生物及流体力学等领域得到越来越广泛的应用^[2]。

在散射中没有频率位移(无能量变化)的称为弹性光散射(elastic light scattering),即仅测定散射光强及角度依赖性的光散射,也常称为经典光散射(classical light scattering)、静态光散射(static light scattering);测定由分子跃迁〔拉曼散射(Raman scattering),荧光〕、热声波〔布里渊散射(Brillouin scattering)〕而引起散射光频率位移(能量变化)的称非弹性光散射(inelastic light scattering);而测定由多普勒(doppler)效应引起散射光频率微小位移及其角度依赖性的称准弹性光散射(quasi-elastic light scattering)或动态光散射(dynamic light scattering)。图 1—2 是这几种散射的示意图。其实,在散射成分中,虽然弹性光散射占绝大部分,但各种类型都同时存在,不可分割,只是要求用不同的检测手段来测定。显然,由于信号的微弱,后两种类型的散射也只有在激光问世后,才有可能成为探索亚微观世界奥秘的有力工具^[3]。

表 1—1 是不同电磁辐射的波长和能量。只有在电磁辐射的波长与凝聚态物质原子间距离,能量的分辨率与凝聚态物质能级的宽度和级差都在同一数量级时方可得到正确的结构信息。因此,在散射实验中光源类型的选择十分重要。

图 1—3 是不同电磁辐射所覆盖的动量和能量转移范围。由图可见,用可见光时,各类光散射实验沿能量轴方向发展,动量转移范围很小,即使扩展到紫外区,也只能涉及到有限的范围。另一方面,光学混频光谱能使我们观察到散射光中微小的能量变化,比其