

光散射技术

赵择卿 陆大年 杨定超 编著



纺织工业出版社

光 散 射 技 术

赵择卿 陆大年 杨定超 编著

纺织工业出版社

内 容 提 要

本书较全面系统地介绍了弹性光散射和准弹性光散射的技术及其应用。在简要论述光散射理论的基础上,着重介绍了各种光散射的特点、仪器设备、操作技术及其在各个领域中的应用等。全书内容包括光散射的基本理论、广角光散射及其应用、小角光散射及其应用、光散射在固体和液晶中的应用及动态光散射等。

本书可供从事有机高分子和生物高分子方面的科技人员特别是从事光散射工作的人员阅读,亦可供高等院校及工矿企业有关专业人员参考。

责任编辑: 胡永梅

光 散 射 技 术

赵择卿 陆大年 杨定超 编著

纺织工业出版社出版

(北京东长安街12号)

纺织工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

787×1092毫米 1/32 印张: 6 12/32 字数: 141千字

1980年1月 第一次印刷

印数: 1— 3,000 定价: 2.15元

ISBN 7-5064-0161-4/TS·0159

序 言

光散射技术是一门多学科的综合性技术。目前它已成为许多科研和生产部门的重要研究工具之一。光散射法不仅可以研究流体的性质,而且可研究晶体、液晶和凝聚态物质的性质。合成高聚物和生物大分子的许多重要性质,主要是由大分子的分子量、分子形状和分子内部的可动性所决定。前者可通过静态光散射来测定,而有关大分子的内部运动和分子质心运动的信息,则可通过动态光散射测得。由于光散射技术涉及面很广,本书着重介绍在高聚物溶液中的应用,同时介绍在高聚物固体和液晶中的应用,并专设一章来介绍动态光散射方面的知识和应用。

鉴于国内还没有这方面的专著,我们将近些年来的研究实践和有关文献资料加以整理汇编,写成本书。在编写过程中,尽量避免繁复的理论推导,着重介绍光散射技术的实际应用,对必要的理论和公式,力求做到深入浅出地在阐明物理概念的前提下进行公式推导,以便能对正在从事或准备从事这方面工作的人员有所帮助。

本书第一章由陆大年、赵择卿编写;第二、第三章由赵择卿编写;第四章由杨定超、赵择卿编写;第五章由陆大年编写。全书由赵择卿统稿。限于我们的学识水平和实践经验,书中谬误之处在所难免,望读者不吝指正。

编者

1987年4月

目 录

第一章 光散射的基本理论	(1)
第一节 引言.....	(1)
第二节 散射光与涨落.....	(5)
第三节 密度涨落和浓度涨落.....	(11)
一、密度涨落.....	(13)
二、浓度涨落.....	(16)
第四节 分子内干涉.....	(20)
一、极化率与光散射.....	(20)
二、静态结构因子 $S(q)$	(24)
第五节 散射因子图.....	(30)
一、Zimm 散射因子图.....	(32)
二、Berry 散射因子图.....	(33)
三、Stockmayer-Casassa 和藤田散射图.....	(35)
第六节 各向异性散射.....	(37)
一、各向异性小分子的散射.....	(39)
二、各向异性大分子线团的散射.....	(41)
三、各向异性球晶的散射.....	(42)
第二章 广角光散射及其应用	(46)
第一节 引言.....	(46)
第二节 广角光散射仪的装置、原理和测量技术...	(48)
一、广角光散射仪的装置和原理.....	(49)
二、广角光散射的测量技术.....	(52)
第三节 示差折光仪的装置、原理和测量技术.....	(58)
一、折射式示差折光仪的装置和原理.....	(59)

二、示差折光仪的测量技术·····	(65)
第四节 高聚物溶液的光散射及其应用·····	(71)
一、用广角光散射测定高聚物的 $\langle M \rangle_w$ 、 A_2 和 $\langle h^2 \rangle_z$ ·····	(71)
二、有色溶液和荧光现象的避免和修正·····	(74)
第五节 多组分体系的光散射及其应用·····	(77)
一、高聚物-混合溶剂体系的光散射及其应用·····	(78)
二、高聚物混合物溶液的光散射及其应用·····	(86)
第六节 共聚物稀溶液的光散射及其应用·····	(87)
一、共聚物平均分子量和组成的测定·····	(88)
二、共聚物结构和分子尺寸的测定·····	(90)
第三章 激光小角光散射及其应用·····	(96)
第一节 引言·····	(96)
第二节 激光小角光散射装置、原理和测量技术·····	(99)
一、激光小角光散射仪的装置和原理·····	(99)
二、激光小角光散射的测量技术·····	(101)
第三节 用激光小角光散射仪测定高聚物 的分子量·····	(110)
第四节 激光小角光散射与凝胶色谱仪联用·····	(112)
一、激光小角光散射与凝胶色谱联用的装置 和原理·····	(114)
二、激光小角光散射与凝胶色谱联用的实例·····	(115)
第五节 微机处理技术在光散射中的应用·····	(119)
一、光散射数据的微机处理举例·····	(119)
二、激光小角光散射仪(LALLS)与凝胶渗透 色谱仪(GPC)联用的数据处理·····	(126)
第四章 光散射在固体和液晶中的应用·····	(131)

第一节	引言·····	(131)
第二节	固体小角光散射的装置、原理和 测量技术·····	(135)
一、	固体激光小角光散射仪的装置和原理·····	(135)
二、	固体小角光散射的测量技术·····	(139)
第三节	激光小角光散射在结晶高聚物中的应用·····	(141)
一、	结晶动力学方面的研究·····	(142)
二、	拉伸过程中球晶形变的研究·····	(149)
第四节	激光光散射在固体高聚物中的其他应用·····	(152)
一、	用透射光强度的变化测定总结晶速率和高聚 物的熔点及结晶温度·····	(152)
二、	激光大角光散射在高聚物形态研究 中的应用·····	(154)
三、	相分离机理的研究·····	(157)
四、	螺旋纤维的研究·····	(161)
第五节	激光小角光散射在液晶中的应用·····	(162)
一、	在分子尺度上和宏观尺度上取向有 序的测定·····	(164)
二、	用光散射法研究高聚物分子量·····	(166)
三、	用浊度法测定液晶生成的条件·····	(167)
第五章	动态光散射·····	(170)
第一节	引言·····	(170)
第二节	自相关函数与分子的动态性质·····	(171)
第三节	光的混频技术·····	(177)
一、	外差法·····	(177)
二、	自差法·····	(178)
第四节	相关计及其测定原理·····	(181)

一、光子自相关函数	(181)
二、自相关计	(183)
第五节 测量技术和数据处理	(185)
一、实验方法	(185)
二、数据处理	(189)
第六节 动态光散射技术的应用	(192)
一、无限稀释的平动扩散系数 $\bar{D}$ 的测定	(192)
二、粒度分析	(194)
三、分子量及分子量分布	(195)
参考文献	(196)

第一章 光散射的基本理论

第一节 引言

一束光通过介质时，其中一部分光偏离主要的传播方向，这种现象称为光散射。当光束通过均匀的透明（光学空虚）介质时，从侧面看不到光线。如果介质是不均匀的（例如高聚物稀溶液、溶胶、悬浮液等，就可从侧面看到一道清晰的光径，这种现象称为Tyndall现象。这些现象的本质是光波的电磁场与介质分子相互作用的结果。当光波射入介质时，在光波电场的作用下，分子或原子产生诱导极化，并以一定的频率作强迫振动，形成振动的偶极子。这些振动的偶极子就成为二次波源，向各个方向发射出电磁波。在纯净的均匀介质中，这些次波相互干涉的结果，使光线只能在折射方向上传播，而在其他方向上则相互抵消，所以没有散射光出现。但当均匀介质中掺入进行着布朗运动的微粒后，或者体系由于热运动而产生局部的密度涨落或浓度涨落时，就会破坏次波的相干性，而在其他方向上出现散射光。

观察到光散射现象最早可追溯到1802年，当时Richter就曾观察到光束通过金溶胶时的光径。1869年Tyndall重新详细地研究这种现象，并使光线通过一个盛有亚硝酸丁酯和盐酸混合蒸气的管子，制成了模拟的蓝色天空。他还发现在白光照射下，散射光是部分偏振的。1871年Rayleigh详细地研究了Tyndall现象后指出：散射光强度与入射光强度、单位

体积内的微粒数目及微粒的体积平方成正比，而与散射光波长的四次方成反比。这就是著名的Rayleigh定律。^①应用Rayleigh定律就能解释在中午天空呈蓝色而早晚呈红色的现象。大气散射的小部分来自悬浮的尘埃，大部分是由密度涨落引起的分子散射。后者的尺寸比前者要小得多，所以散射光强度与波长四次方成反比的规律更为明显。Mie (1908) 和Debye (1909) 用球形质点为模型详细计算了电磁波的散射。此理论适用于任何大小的球体，并证明：只有当 $2\pi r/\lambda < 0.3$ 时（ r 为球体半径， λ 为入射光波长），Rayleigh的 λ^{-4} 反比定律才是正确的；当 $2\pi r/\lambda$ 值较大时，散射强度与波长的依赖关系就不很明显。Rayleigh散射最初是针对处理一些独立的光学均匀的微粒，即相互距离较远的一些光学各向同性的和比入射光波长要小的微粒。1944年Debye将Rayleigh散射扩展到高分子溶液中去，从而使光散射技术得到了很快的发展。

Rayleigh散射的特点是散射光的频率不变，即，光子的能量不变，所以也称为弹性散射。1914年Brillouin开始对散射光的频谱进行研究，计算出散射体内存在声波引起介质密度涨落时散射光中的频率分布，发现在入射光频率(Rayleigh谱线)附近应对称地分布着分离的谱线，Gross于1930年首先在液体中观察到Brillouin双线。这种由声波引起的光散射称为Brillouin散射。1928年Raman用汞灯照射液体苯时，发现散射光谱中含有比汞灯本身更多的谱线，这种由分子或晶格振动所引起的散射，称为Raman散射。Brillouin散射和Raman散射相对于入射光频率都发生了频移，所以称之为非弹性散射。Brillouin散射的频移约为 $10^{-2} \sim 1\text{cm}^{-1}$ ；Raman散射的频移通常为 $10^2 \sim 10^3\text{cm}^{-1}$ 。散射光的频谱如图1-1所示。本书

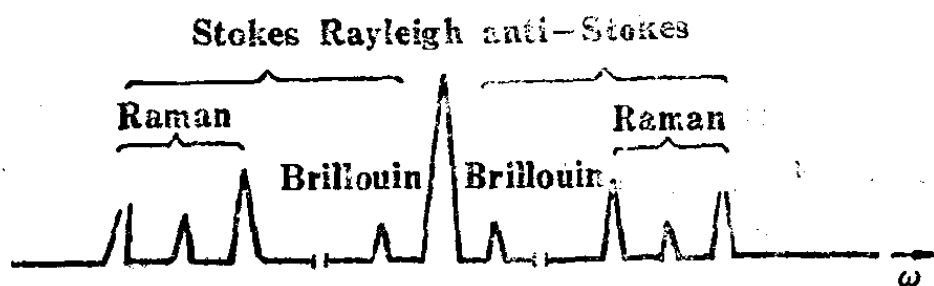


图1-1 散射光的频谱示意图

着重讨论Rayleigh光散射理论及其有关应用。

对Rayleigh散射的理论处理，通常有两种方法：（1）先计算出每个散射光的辐射，再考虑到辐射间的相位差将所有散射元的辐射加和起来，这种处理理论称为干涉理论。由Rayleigh提出的干涉理论，对处理气体和一般溶液中的光散射现象是很成功的，这种处理方法后来被Debye成功地应用到那些没有很强相互作用的高聚物溶液中去；（2）由Einstein、Schmoluchowski、Gans及其他作者提出的涨落理论，即由密度或浓度涨落而产生的介电常数涨落来处理光散射，涨落理论对于处理液体、浓溶液及存在着强相互作用体系的光散射是很有效的。此外，Mei曾对均匀介质中的均匀球形粒子在单色平行光照射下，按Maxwell方程严格求解得出的Mei's理论，可成功地用于研究粒子和介质的折射率相差很大的大粒子体系。这些理论是相关的，在特定条件下可以相互转换。

光散射理论是很复杂的，至今尚有不少问题需要进一步解决。例如对大于 $2\mu\text{m}$ 粒子的光散射理论处理就是一项非常复杂的工作。此外，对于不规则粒子的光散射和多分散性体系的光散射理论都还处在发展之中。本书将对光散射的涨落理论和热力学理论作简要的介绍。

最早光散射的应用仅限于对诸如天空为什么是蓝的，旭日和夕阳为什么是红的，云为什么是白的等一些自然现象的解释，和用来作为测定Avogadro常数的一种手段。随着研究范围的扩大和实验手段的改进，光散射技术的应用范围也不断扩大。特别是60年代中后期激光技术出现以后，由于激光的亮度高，单色性、相干性和准直性好，因而为光散射实验研究提供了优良的光源。与此同时，计算技术的发展大大提高了光散射数据处理的自动化；再加上在小角范围测量散射光强度等一系列先进仪器的设计和分光技术的改进，使光散射技术得到了迅速发展。就物质的聚集状态来说，光散射技术目前可用于对气体（如大气微粒、烟、星际间尘埃等）、液体、溶液（如胶体溶液、悬浮液、乳状液及各种天然和合成的高分子溶液等）、固体、晶体及液晶的研究。就所涉及的工业和科学领域来说，光散射技术目前已成为石油化工、纺织纤维工业、橡胶、塑料工业、无机工业，以及材料科学、矿物学、生物学、医学、固体物理学、半导体物理学、地球物理学及宇宙空间等方面研究的一种不可缺少的实验手段。例如，光散射技术已用于人造卫星传感测向，航空、航天的光学环境监测，宇宙尘埃及南极大气尘埃形状和浓度对气候的影响等方面的研究^[1]。又如，利用激光束照射单细胞悬浮液流程时，由于细胞中DNA、RNA和细胞体积的不同，悬浮液流程发射出的散射光强度、去偏振性和角度分布就不相同，根据此原理而设计的流式激光光散射细胞分析仪（若结合荧光染色同时测定荧光强度，则效果更好），可作为癌症早期诊断和研究放射治疗和化疗药物作用机制的一种重要工具。

本书着重介绍光散射技术在高聚物研究方面的应用。由

于散射光的性质是由产生散射光物质的分子物理参数所决定的。因此研究散射光的强度分布和偏振状态，也就成为研究大分子（包括小分子）结构和形状的一种有力工具。又因为散射光对大分子形状和尺寸变化具有瞬时响应的特点，因此可用光散射技术来获得用其他方法难以得到的动态信息。

第二节 散射光与涨落

如果仅考虑不导电、非磁性的介质作为研究体系，并以一束角频率为 ω_i 的单色平面偏振光作为入射光源，沿X轴方向射入介质（见图1-2）。如果把坐标原点置于散射介质中的某基准微粒上，并在R方向观察散射光的强度，则R和X轴的夹角 θ 称为散射角。 k_i 和 k_r 分别为入射光和散射光的波矢量，其模 $|k| = 2\pi n/\lambda$ 。

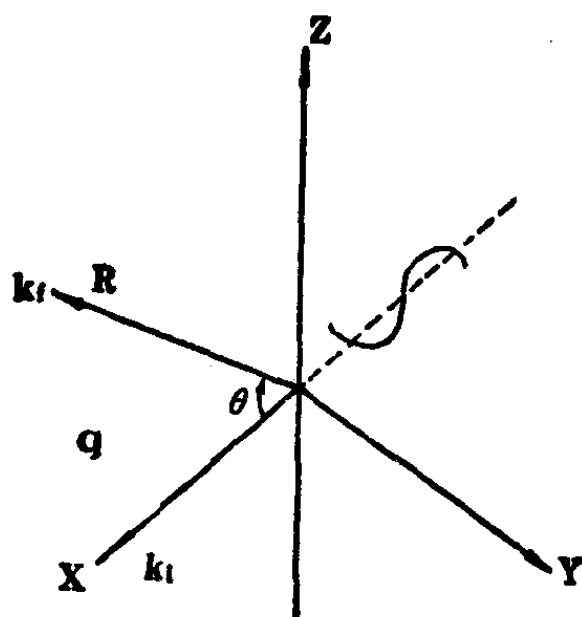


图1-2 入射光和散射光方向示意图

式中 n 为介质的折射率； λ 为入射光或散射光的波长。而 $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_r$ ，称为散射矢量。其模

$$|\mathbf{q}| = \sqrt{|\mathbf{k}_i|^2 + |\mathbf{k}_r|^2 - 2|\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{k}_r| \cos \theta}, \text{ 因为 } |\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_r|,$$

所以

$$q = |\mathbf{q}| = \sqrt{2k^2 - 2k^2 \cos \theta} = \sqrt{4k^2 \sin^2 \frac{\theta}{2}}$$

$$= 2k_i \sin \frac{\theta}{2} = \frac{4\pi n}{\lambda_i} \sin \frac{\theta}{2} \quad (1-1)$$

当体系和光源确定后， q 就只与散射角 θ 有关。

角频率为 ω_i 的单色平面偏振光的电场强度 E_i 可表示为：

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = n_i E_0 \exp i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \quad (1-2)$$

式中 n_i 为入射光电场方向的单位矢量； E_0 为电场振幅。当此交变电场（假定 n_i 与Y轴一致）沿X轴方向进入介质时，则处在光路上的微粒在电场 E_i 的作用下，产生诱导极化，其偶极矩 $\mu = \alpha E_i$ 。而交变的偶极子即成为二次光源，向四周发射出球面电磁波。由于介质内部分子的热运动，致使体系内局部介电常数 ϵ 发生涨落，即存在一个随空间、时间而改变的局部介电常数张量 $\epsilon(\mathbf{r}, t)$ ，从而使体系内所有微粒所产生的散射光不能相互抵消而被观察到。从电磁理论可知，在散射介质中，所有坐标为 $\mathbf{r}$ 的微粒在观察点D的散射光电场强度（见图1-3）的迭加量 E_s 可表示为：

$$E_s(\mathbf{R}, t) = \frac{E_0}{4\pi R \epsilon_0} \exp i k_r R \int d\mathbf{r} \exp i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega_i t) \{ n_r [\mathbf{k}_r \times \mathbf{k}_r \times (\delta \epsilon(\mathbf{r}, t) \cdot n_i)] \} \quad (1-3)$$

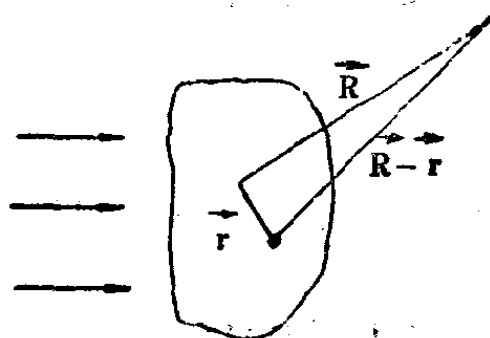


图1-3 观测点D与距照射中心为 r 的微体积元 d^3r 间的距离矢量关系示意图

式中 ϵ_0 为平均介电常数； $\mathbf{n}_r$ 为散射光电场方向（假定为 y 轴方向）的单位矢量； $\delta\epsilon(\mathbf{r}, t)$ 为在位置为 $\mathbf{r}$ 和时间为 t 时的介电常数张量的涨落。

因为散射矢量为 $\mathbf{q}$ 和时间为 t 时的介电常数张量涨落
 $\delta\epsilon(\mathbf{q}, t) = \int d\mathbf{r} \cdot \exp i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \cdot \delta\epsilon(\mathbf{r}, t)$ ，所以式 (1-3) 可写成：

$$E_s(\mathbf{R}, t) = \frac{E_0}{4\pi R \epsilon_0} \exp i(k_r R - \omega_r t) \{ \mathbf{n}_r [\mathbf{k}_r \times \mathbf{k}_r \times \delta\epsilon(\mathbf{q}, t) \cdot \mathbf{n}_r] \} \quad (1-4)$$

由图1-2可知， $\mathbf{k}_r$ 和 $\mathbf{n}_r$ 间的夹角为 γ ，所以 $\mathbf{R}$ 方向散射光的电场强度为：

$$E_s(\mathbf{R}, t) = - \frac{k_r^2 E_0}{4\pi R \epsilon_0} (\sin \gamma) \exp i(k_r R - \omega_r t) \delta\epsilon_{rr}(\mathbf{q}, t) \quad (1-5)$$

假设 $I_{rr}(\mathbf{q}, t, \mathbf{R}) = \langle E_s^*(\mathbf{R}, 0) E_s(\mathbf{R}, t) \rangle$

$$= \frac{k_r^4 |E_0|^2 \sin^2 \gamma}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \langle \delta\epsilon_{rr}(\mathbf{q}, 0) \delta\epsilon_{rr}(\mathbf{q}, t) \rangle e^{-i\omega_r t} \quad (1-6)$$

那么, 把式 (1-6) 经傅里叶变换即可得散射光的频谱密度为:

$$\begin{aligned}
 I_{if}(\mathbf{q}, \omega_f, \mathbf{R}) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle E_i^*(\mathbf{R}, 0) E_s(\mathbf{R}, t) \rangle e^{i\omega_f t} dt \\
 &= \left[\frac{I_0 k_i^4 \sin^2 \gamma}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2} \right] \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \delta \epsilon_{if}(\mathbf{q}, 0) \delta \epsilon_{if}(\mathbf{q}, t) \rangle e^{i(\omega_f - \omega_i) t} dt
 \end{aligned} \quad (1-7)$$

式中 $I_0 \equiv |E_0|^2$ 为入射光强度。令 $A \equiv \frac{k_i^4 I_0}{16\pi^2 R^2 \epsilon_0^2}$ 和 $\omega \equiv \omega_f - \omega_i$,

$$\begin{aligned}
 \text{则得: } I_{if}(\mathbf{q}, \omega_f, \mathbf{R}) &= A \sin^2 \gamma \cdot \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \delta \epsilon_{if}(\mathbf{q}, 0) \delta \epsilon_{if}(\mathbf{q}, t) \rangle e^{i\omega t} dt
 \end{aligned} \quad (1-8)$$

由式 (1-8) 可见, 散射光频率在入射光频率附近存在一个分布, 这种频率变化称为 Doppler 频移。Doppler 频移与散射质点的运动有关, 通常把散射质点平动所引起 Doppler 频移的散射称为准弹性散射。式 (1-8) 的 $I_{if}(\mathbf{q}, \omega_f, \mathbf{R})$ 随时间 t 而变, 故又称为动态光散射。Doppler 频移量 ω 约为 $\pm 0.1 \text{ nm}$ 。如果把 $I_{if}(\mathbf{q}, \omega_f, \mathbf{R})$ 对 ω 求积, 即

$$\begin{aligned}
 I_{if}(\mathbf{q}, \mathbf{R}) &= \int_{-\infty}^{\infty} I_{if}(\mathbf{q}, \omega_f, \mathbf{R}) d\omega = A \sin^2 \gamma \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \delta \epsilon_{if}(\mathbf{q}, 0) \delta \epsilon_{if}(\mathbf{q}, t) \rangle e^{i\omega t} dt d\omega
 \end{aligned}$$

令 $\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} d\omega = \delta(t)$, $\delta(t)$ 称为 delta 函数, 此函数仅当自变量为 t 时其值为 1, 其余均为零。因此上述积分为:

$$\begin{aligned}
 I_{if}(\mathbf{q}, \mathbf{R}) &= A \sin^2 \gamma \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(t) \langle \delta \epsilon_{if}(\mathbf{q}, 0) \delta \epsilon_{if}(\mathbf{q}, t) \rangle dt \\
 &= A \sin^2 \gamma \langle |\delta \epsilon_{if}(\mathbf{q})|^2 \rangle \quad (1-9)
 \end{aligned}$$

式中 $\delta \epsilon_{if}(\mathbf{q}) = \mathbf{n}_i \cdot \delta \epsilon(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{n}_f$ 。式 (1-9) 的 $I_{if}(\mathbf{q}, \mathbf{R})$ 已与时间无关, 相应地称之为静态光散射。在推导式 (1-9) 时, 实际上是假定散射光频率等于入射光频率, 这种散射称为弹性光散射, 习惯上又称 Rayleigh-Debye 散射。

当入射光为自然光时, 它可看成两束相互垂直而无固定位相关系的偏振光 (令其电场方向为 Y 和 Z 轴方向)。现在考虑入射偏振光的电场方向在 Z 轴方向的散射光强。如图 1-2 所示, 设 $\mathbf{k}_i$ 和 Z 轴的夹角为 α , 则相应的 $I'_{if}(\mathbf{q}, \mathbf{R})$ 为:

$$I'_{if}(\mathbf{q}, \mathbf{R}) = A \sin^2 \alpha \langle |\delta \epsilon_{if}(\mathbf{q})|^2 \rangle \quad (1-10)$$

如果自然入射光也是沿 X 轴方向射入时, 则其电场方向在 YZ 平面内的指向是随机的。因此, 自然入射光在某散射方向上的光强 I_0 将等于两束相互垂直的偏振入射光在该散射方向上总光强的平均值, 即

$$\begin{aligned}
 I_0 &= \frac{1}{2} [I_{if} + I'_{if}] \\
 &= \frac{1}{2} A (\sin^2 \gamma + \sin^2 \alpha) \langle |\delta \epsilon_{if}(\mathbf{q})|^2 \rangle
 \end{aligned}$$

由图 1-2 可知 $\cos^2 \alpha + \cos^2 \gamma + \cos^2 \theta = 1$

或 $(1 - \sin^2 \alpha) + (1 - \sin^2 \gamma) + \cos^2 \theta = 1$

即 $\sin^2 \alpha + \sin^2 \gamma = 1 + \cos^2 \theta$

$$\text{因此 } I_0 = A \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \langle |\delta \epsilon_{if}(\mathbf{q})|^2 \rangle \quad (1-11)$$