

УДК 541.64 : 539.199 : 532.72

ДИНАМИЧЕСКОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ТЕПЛОВОЕ ДВИЖЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ

Сказка В. С.

Кратко изложены теория и практика нового метода исследования поступательной и вращательной подвижностей макромолекул в растворе динамического рассеяния света. Описаны экспериментальные установки и приведены результаты, полученные методом динамического рассеяния света для макромолекул различного химического строения. Обсуждены возможности метода и перспективы его дальнейшего развития.

Библиография — 47 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	880
II. Основы теории	880
III. Принципы измерений	885
IV. Некоторые экспериментальные результаты	887
V. Дальнейшее развитие метода	892

I. ВВЕДЕНИЕ

В явлениях диффузии, седиментации и вязкости направленное поступательное и вращательное движения макромолекул в растворе осуществляются за счет воздействия на них внешнего силового поля: в диффузии — поля градиента химического потенциала, в седиментации — центробежного поля и, наконец, в явлении вязкости — поля градиента скорости потока. Наличие указанных внешних по отношению к макромолекуле полей зачастую искажает получаемые результаты. Поэтому в ряде экспериментов возникает необходимость учета этого искажающего влияния, в частности экстраполяции данных к нулевым значениям указанных полей и градиентов.

Однако возможен другой подход к решению задачи изучения подвижности полимерных молекул. Данный подход реализуется в методе динамического рассеяния света, сущность которого заключается в следующем. Макромолекулы в растворе находятся в состоянии непрерывного теплового движения. Движение центра масс макромолекулы, которое характеризует процесс «макроброуновского» движения [1], может быть описано, согласно теории Эйнштейна, с помощью коэффициента поступательной диффузии D . «Микроброуновское» движение отдельных сегментов макромолекулы определяет коэффициент вращательной диффузии D_r и спектр времен релаксации для мелкомасштабных внутримолекулярных движений [2]. Броуновское движение является источником флуктуаций концентрации макромолекул в растворе. При прохождении через раствор световой волны на этих флуктуациях осуществляется рассеяние электромагнитной энергии. Поэтому свет, рассеиваемый раствором полимера, должен в принципе содержать информацию о кинетических характеристиках макромолекул.

II. ОСНОВЫ ТЕОРИИ

В классической теории [3] рассматривается рассеяние света на усредненных по времени флуктуациях концентрации раствора $(\Delta c)^2$. Такое рассмотрение приводит к формулам, позволяющим по интенсивности рассеянного света определять молекулярную массу растворенных макромолекул, их размеры и термодинамические параметры системы раствор — растворитель [3].

Фактически же из-за наличия теплового броуновского движения флуктуации концентрации являются функциями времени, причем временная зависимость флуктуаций определяется кинетическими параметрами макромолекул в растворе. Флуктуации концентрации возникают, растут и исчезают во времени; это приводит к модуляции частоты рассеянного света, т. е. к сдвигу частоты рассеянного излучения по сравнению с падающим. Этот частотный сдвиг можно рассматривать как проявление доплеровского эффекта при рассеянии света на движущихся макромолекулах, скорость движения которых в растворе определяется интенсивностью броуновского движения. При этом свет, рассеянный раствором, будет иметь более или менее широкое распределение по частотам, образующее контур, центрированный относительно частоты падающего излучения. Ширина спектра рассеяния, следовательно, несет информацию о статистическом распределении кинетических параметров макромолекул в растворе.

Молекулярная теория спектрального распределения интенсивности света, рассеянного жидкостями, была сформулирована Комаровым и Фишером [4]. В своей теории они использовали математический аппарат пространственно-временных корреляционных функций, представление о которых было введено в работе [5]. Для любой системы из N частиц можно определить плотность вероятности G_1 того, что данная частица, будучи в момент времени $t=0$ в точке раствора с координатой r_0 , будет при $t>0$ обнаружена в точке r , независимо от положения других частиц. Помимо этого вводится другая характеристическая величина G_2 , определяющая плотность вероятности обнаружения частицы в точке r раствора в момент времени $t>0$ при условии, что другая частица при $t=0$ находилась в точке r_0 .

Функции G_1 и G_2 представляют собой внутреннюю и внешнюю автокорреляционные функции соответственно. Внутренняя автокорреляционная функция G_1 определяет вероятность перемещения в растворе одной и той же частицы, внешняя G_2 — вероятность относительного перемещения в растворе двух частиц, движение которых предполагается взаимно независимым.

Временная автокорреляционная функция $G(\tau)$ для любой функции $x(t)$ определяется следующим соотношением:

$$G(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T x(t) x^*(t + \tau) dt = \langle x(t) x^*(t + \tau) \rangle$$

где $x(t)$ — значение функции в момент времени t , а $x^*(t + \tau)$ — комплексно-сопряженное значение этой функции во время $t + \tau$; угловые скобки означают усреднение по времени. Автокорреляционная функция, в противоположность другим средним величинам, представляет собой функцию независимой переменной τ .

Спектральная плотность интенсивности рассеянного света находится с помощью фурье-преобразования соответствующей пространственно-временной функции рассеивающей системы:

$$\mathcal{I}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau$$

Теория динамического рассеяния света растворами полимеров была развита в серии работ Пекоры [6—8]. Его теория слишком сложна для детального изложения, поэтому мы ограничимся лишь описанием основных физических представлений, на которых она базируется. Пекора рассматривает две независимые корреляционные функции. Первая из них — автокорреляционная функция центра масс макромолекулы $G_c(\tau, r)$ определяется как вероятность того, что если в момент времени $t=0$ центр масс молекулы находится в начале координат, то при $t>0$ центр масс этой молекулы будет находиться в точке r . Вторая корреляционная функция — пространственно-временная корреляционная функция $G_A(\tau, r)$,

которая определяет вероятность того, что, если произвольный сегмент макромолекулы при $t=0$ находится в начале координат, то при $t>0$ в точке r будет находиться другой сегмент этой же макромолекулы. Следовательно, величина $G_A(\tau, r)$ определяет корреляцию между движением сегментов внутри макромолекулы.

Оптический спектр рассеянного излучения находится путем фурье-преобразования корреляционных функций $G_\Phi(\tau, r)$ и $G_A(\tau, r)$ [9]:

$$\mathcal{I}(\omega) = \frac{N}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_A(\tau, r) G_\Phi(\tau, r) \exp[i(\omega - \omega_0)\tau] d\tau$$

где

$$G_A(\tau, r) = \langle A(t) A^*(t + \tau) \rangle$$

$$G_\Phi(\tau, r) = \langle \exp\{-i[\mathbf{q}, \mathbf{r}(t)]\} \exp\{i[\mathbf{q}, \mathbf{r}(t + \tau)]\} \rangle$$

Вектор \mathbf{q} представляет собой разность волновых векторов падающей и рассеянной волн. Численное значение его равно:

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin \frac{\vartheta}{2}$$

Здесь n_0 — показатель преломления среды, λ_0 — длина волны падающего излучения в вакууме, ϑ — угол рассеяния.

Физический смысл величины $A(t)$ может быть раскрыт следующим образом. Световая волна, рассеиваемая каждой j -й частицей (из общего числа частиц N) представляется уравнением:

$$E_j = A_j(t) \exp\{-i[\mathbf{q}, \mathbf{r}_j]\} \exp(i\omega_0 t)$$

где $A_j(t)$ — амплитуда рассеянной волны от j -й частицы.

Суммарное поле световой волны от N рассеивающих элементов определяется выражением:

$$E_s = \sum_{j=1}^N E_j = \sum_{j=1}^N A_j(t) \exp\{-i[\mathbf{q}, \mathbf{r}_j(t)]\} \exp(i\omega t) \quad (1)$$

Интенсивность рассеянного света пропорциональна квадрату амплитуды световой волны:

$$\mathcal{I}_s = \langle |E_s|^2 \rangle \quad (2)$$

Если считать, что все частицы в растворе рассеивают свет независимо друг от друга, суммирование уравнения (2) при подстановке в него уравнения (1) дает

$$\mathcal{I}_s = \left\langle \sum_{j=1}^N |A_j|^2 \right\rangle = N \langle |A|^2 \rangle$$

Таким образом, величина $A(t)$ представляет собой усредненную амплитуду рассеянной световой волны.

Если не учитывать внутримолекулярного теплового движения в макромолекулах, т. е. не рассматривать их вращательное движение и перемещение сегментов друг относительно друга, то в этом простейшем случае автокорреляционная функция имеет вид

$$G_A(\tau, r) = N |A|^2$$

Оптический спектр представляется уравнением:

$$\mathcal{I}(\omega) = N |A|^2 \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(\omega - \omega_0)\tau] G_\Phi(\tau) d\tau$$

Автокорреляционная функция $G_\Phi(\tau)$ может быть вычислена, если принять во внимание, что временная зависимость $G_\Phi(\tau)$ аналогична временной зависимости поведения большой флуктуации концентрации, искусственно введенной в систему в момент времени $t=0$ [10]. Изменение

концентрации в такой флуктуации подчиняется уравнению Фика, которое для $G_{\varphi}(\tau)$ записывается в виде:

$$\partial G_{\varphi}(\tau)/\partial \tau = D \nabla^2 G_{\varphi}(\tau) \quad (3)$$

где D — коэффициент поступательной диффузии макромолекулы. Решая уравнение (3) с помощью методов пространственных фурье-преобразований, для $G_{\varphi}(\tau)$ получаем:

$$G_{\varphi}(\tau) = \exp(-Dq^2\tau) \quad (3')$$

Тогда:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}(\omega) &= \frac{N|A|^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i(\omega - \omega_0)\tau] \exp(-Dq^2\tau) d\tau = \\ &= \frac{N|A|^2}{2\pi} \frac{q^2 D}{(\omega - \omega_0)^2 + (q^2 D)^2} \end{aligned} \quad (4)$$

Результирующий контур спектральной линии представляет собой лоренциан, центрированный относительно частоты ω_0 . Полуширина лоренцева контура $(\Delta\omega)_{1/2} = (\omega - \omega_0)_{1/2}$ простым соотношением связана с коэффициентом поступательной диффузии:

$$(\Delta\omega)_{1/2} = q^2 D \quad (5)$$

Обычно в экспериментах по динамическому рассеянию света раствор освещается поляризованным светом, имеющим вертикальное направление электрического вектора световой волны, и измеряется интенсивность рассеянного света, имеющего такую же поляризацию. Интенсивность данной компоненты может быть обозначена как \mathcal{J}_{vv} , именно эта величина входит в уравнение (4). Кроме того, возможно определение интенсивности компоненты рассеянного света, имеющей горизонтальное направление световой волны: \mathcal{J}_{hv} .

Формула (4) справедлива, если размеры макромолекулы $(\bar{h}^2)^{1/2}$ достаточно малы по сравнению с длиной волны λ_0 падающего света. Критерии малости макромолекулы в динамическом рассеянии света аналогичны критериям, накладываемым на размеры макромолекулы в классической теории рассеяния света [3]: $(\bar{h}^2)^{1/2} \leq \frac{1}{20} \lambda_0$. При этих условиях функция внутренней интерференции Дебая $P(\theta) = 1$. Для больших молекул, когда $P(\theta) < 1$, интенсивность света, рассеянного изотропными сферически симметричными молекулами, определяется путем умножения правой части уравнения (4) на $P(\theta)$ [8]. Внутримолекулярное движение в данном случае не оказывает влияния на спектр $\mathcal{J}_{vv}(\omega)$.

Если же макромолекула имеет асимметричную форму, то внутримолекулярное тепловое движение (вращение молекулы) вызывает изменение спектра рассеяния. Если считать, что поступательное и вращательное движения макромолекулы совершаются независимо друг от друга, то для спектра рассеянного света можно получить выражение:

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_{vv}(\omega) &= \frac{4NA}{\pi} \alpha^2 \left\{ \left| \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n/2} J_0(qb_j) \right|^2 \frac{q^2 D}{(\omega - \omega_0)^2 + (q^2 D)^2} + \right. \\ &\quad \left. + 5 \left| \frac{1}{n} \sum_{j=1}^{n/2} J_2(qb_j) \right|^2 \frac{q^2 D + 6D_r}{(\omega - \omega_0)^2 (q^2 D + 6D_r)^2} + \dots \right\} \end{aligned} \quad (6)$$

Спектр рассеянного света представляет собой суперпозицию двух лоренцевых кривых, относительный статистический вес которых определяется квадратами сумм, содержащих сферические бесселевы функции J_0 и J_2 нулевого и второго порядков соответственно. В уравнении (6) n — число сегментов, b_j — расстояние j -го сегмента от центра масс макромолекулы, α — ее поляризуемость.

Внутримолекулярное тепловое броуновское движение оказывает влияние на спектральное распределение интенсивности рассеянного све-

га. Учет микроброуновского движения в макромолекулярном клубке произведен автором работы [11], использовавшим модель «субцепей», описанную, например, в работе [12]. В этой модели макромолекула представляется содержащей ряд последовательных свободно-сочлененных сегментов, каждый из которых представляет собой гибкую «субцепь». Гидродинамическое взаимодействие с растворителем осуществляется бусинами, находящимися на концах «субцепей», имеющими некоторую массу и коэффициент трения ξ . Каждая бусина испытывает действие высокоэластических сил со стороны соседних «субцепей». Предполагается, что действие высокоэластических сил подобно действию пружины, имеющей линейные характеристики, а расстояние между концами «субцепей» подчиняется гауссову распределению.

Таким образом, изучение динамики движения сегментов реальной макромолекулы сводится к изучению динамики движения набора бусин, соединенных между собой упругими пружинами и суспендированных в вязкой среде. Движение каждой j -й бусины определяет j -ю моду внутримолекулярного движения и характеризуется временем релаксации τ_j . К сожалению, теория не дает возможности определить значения τ_j при всех j . Теоретически удастся рассчитать только значение τ_1 , характеризующее вращение макромолекулы как целого. В двух предельных случаях пренебрежимо малого (протекаемый клубок) и максимально большого (непротекаемый клубок) гидродинамического взаимодействия в макромолекуле автор работы [11] для τ_1 получил соответственно:

$$\tau_1 = \frac{6M[\eta]\eta_0}{\pi^2 RT} \text{ и } \tau_1 = \frac{0,422M[\eta]\eta_0}{\pi^2 RT}$$

Спектр рассеянного света с учетом внутримолекулярного теплового движения согласно изложенной выше теории Рауза — Зимма представляется уравнением [13]:

$$\mathcal{I}_{vv} = P_0(x) \frac{q^2 D}{(\omega - \omega_0)^2 + (q^2 D)^2} + \sum_{j=2}^{\infty} P_1(x) \frac{q^2 D + 1/\tau_j}{(\omega - \omega_0)^2 + (q^2 D + 1/\tau_j)^2} + \sum_{j=1}^{\infty} P_2(x) \frac{q^2 D + 1/\tau_j}{(\omega - \omega_0)^2 + (q^2 D + 1/\tau_j)^2} \quad (7)$$

Аргумент x амплитуд рассеянного света P_0 , P_1 и P_2 зависит от размеров макромолекулы: $x = q^2 \bar{h}^2 / 6$. При $0 \leq x \leq 1$ вклад в $\mathcal{I}_{vv}(\omega)$ дает только диффузионное движение центра масс макромолекулы, определяемое первым членом правой части уравнения (7). Вклад внутримолекулярного движения в спектральное распределение интенсивности рассеянного света становится заметным лишь при $x \gg 1$. Такие значения x достижимы лишь для макромолекул, имеющих молекулярные массы $> 10^6$ и при проведении измерений под большими углами рассеяния θ [14].

Если макромолекула обладает заметной оптической анизотропией, то в этом случае в спектральное распределение интенсивности рассеянного света вносит вклад как трансляционное движение центра масс макромолекулы (D), так и вращение ее как целого, характеризующее коэффициентом вращательной диффузии D_r . Вращение макромолекулы вызывает модуляцию интенсивности рассеянного света с частотой, равной частоте вращения клубка, что непосредственно отражается на спектре рассеяния. При этом для интенсивностей компонент \mathcal{I}_{vv} и \mathcal{I}_{Hv} в рассеянном свете получены следующие выражения:

$$\mathcal{I}_{vv}(\omega) = \frac{NA}{9\pi} (\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp})^2 \frac{q^2 D}{(\omega - \omega_0)^2 + (q^2 D)^2} + \frac{4}{3} \mathcal{I}_{Hv} \quad (8)$$

$$\mathcal{I}_{Hv}(\omega) = \frac{NA}{9\pi} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^2 \frac{q^2 D + 6D_r}{(\omega - \omega_0)^2 + (q^2 D + 6D_r)^2} \quad (9)$$

Здесь α_{\parallel} и α_{\perp} — поляризуемости макромолекулы в параллельном и перпендикулярном направлениях к ее оси.

Уравнения (4), (6), (8) и (9) являются основой всех методов определения D , D_r и τ макромолекул в растворе на основании экспериментальных данных по динамическому рассеянию света.

Теория динамического рассеяния света, развитая к настоящему времени, не учитывает концентрационных эффектов в изучаемой системе, т. е., строго говоря, относится только к бесконечно разбавленным растворам. Тем не менее имеются экспериментальные работы по изучению концентрационной зависимости контура линии рассеяния [15, 16]. (В этих работах в неявном виде предполагается, что уравнения, связывающие форму контура с параметрами молекулярного движения, остаются справедливыми и при конечных концентрациях. Однако это предположение пока теоретически не обосновано.)

III. ПРИНЦИПЫ ИЗМЕРЕНИЙ

При практическом использовании метода динамического рассеяния света следует иметь в виду, что величина частотного сдвига в рассеянном свете для растворов полимеров составляет $\Delta\omega \sim 10^3 \div 10^4$ Гц. Следовательно, для выделения таких частот из оптического спектра ($\omega_0 \sim 10^{15}$ Гц) необходимо спектральное устройство с разрешающей силой $\omega_0/\Delta\omega \sim 10^{11}$ и выше. Разрешающая сила обычных оптических методов для этих щелей недостаточна. Кроме того, ширина спектрального распределения падающего света должна быть менее $\Delta\omega$; этому условию отвечает лазерное излучение.

Для изучения спектрального распределения интенсивности рассеянного света используется методика оптического смещения, которая, в сущности, представляет собой распространение методов, принятых в радиотехническом диапазоне частот, на область оптического диапазона [9, 17]. Передача полезного сигнала в радиотехническом диапазоне производится с помощью волн, имеющих несущую частоту $\omega_0 \sim 10^6$ Гц и модулированных частотами полезного сигнала $\Delta\omega$. В приемнике эти волны смешиваются с опорным сигналом, частота которого сравнима с частотой несущей волны; в результате интерференции опорной и несущей частот выделяется полезный сигнал с частотой $\Delta\omega$. Использование лазера в качестве источника света в сочетании с фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) и спектроанализатором позволяет осуществить подобную процедуру для волн оптического диапазона.

Явление оптического смещения заключается в интерференции световых волн (опорной и несущей полезный сигнал), направляемых на поверхность катода ФЭУ; это приводит к модуляции силы тока, снимаемого с ФЭУ. Частоты модуляции соответствуют частотам полезного сигнала, а сам сигнал оказывается центрированным относительно разностной частоты между частотами опорной волны и волны, несущей полезную информацию. Если частота опорной световой волны сравнима с частотой волны, несущей полезный сигнал (свет, рассеянный раствором полимера), то в токе, снимаемом с ФЭУ, появляются частоты полезного сигнала. Зависимость фототока от $\Delta\omega$ при этом будет определяться формой спектральной линии падающего света, с той существенной разницей по сравнению с оптическими измерениями (например, при работе с интерферометром Фабри—Перо или другими аналогичными устройствами), что область частот изменения фототока находится в звуковом диапазоне, в то время как область изменения частот светового контура центрирована относительно оптической частоты $\omega_0 \sim 10^{15} - 10^{16}$ Гц.

Это можно показать следующим образом [18]. Пусть на рассеивающие частицы 1 и 2, находящиеся в состоянии броуновского движения со скоростями v_1 и v_2 , падает световая волна с амплитудой E_0 и частотой ω_0 . При наблюдении под углом ϕ свет, рассеиваемый этими частицами, испытывает доплеровский частотный сдвиг на $\Delta\omega_1$ и $\Delta\omega_2$ от основной частоты ω_0 . Положим для простоты, что в падающей на фотокатод ФЭУ суммарной рассеянной световой волне компоненты волн, рассеиваемых частицами 1 и 2 (E_1 и E_2), имеют одинаковую амплитуду E . Поскольку

ток на выходе ФЭУ пропорционален квадрату напряженности световой волны, а сам ФЭУ не разрешает частот выше 10^9 Гц, результирующее выражение для силы тока I может быть записано в виде:

$$I = \text{const} + E^2 \cos (\Delta\omega_1 - \Delta\omega_2) t$$

Так как $\Delta\omega_1$ и $\Delta\omega_2$ составляют $\sim 10^3 - 10^4$ Гц, из этого уравнения следует, что фототок на выходе ФЭУ модулирован двумя частотами звукового диапазона. В действительности, конечно, величины сдвиговых частот световой волны $\Delta\omega$ образуют сплошной спектр, который характерен для изучаемой системы и находит свое отражение в частотной зависимости фототока. Поскольку частоты биений фототока находятся в области звуковых частот, для их анализа могут быть использованы стандартные анализаторы спектрально-частотных характеристик, применяемые в радиотехнике. Их разрешающая способность, как правило, не хуже 10 Гц, что на несколько порядков превышает разрешающую способность обычных оптических спектральных приборов.

Для выделения из спектра рассеянного света полезного сигнала, несущего информацию о кинетических параметрах рассеивающих макромолекул, используются две аппаратные схемы [9]. В первой из них, гомодинной, исследуемый пучок рассеянного излучения направляется на поверхность фотокатода, где частоты излучения, расположенные внутри контура спектральной линии рассеяния, интерферируют между собой. Роль опорной волны в этом случае играет волна с частотой, соответствующей частоте максимума спектрального контура линии рассеяния. На выходе ФЭУ возникает сигнал биений, центрированный относительно частоты 0 Гц. Во второй, гетеродинной, схеме одновременно с изучаемым пучком рассеянного света на фотокатод посылается опорный (базовый) пучок света частоты ω_0 , который создается отдельным источником. В этом случае сигнал биений центрирован относительно частоты $\omega_0 - \omega_0 = 0$. Если в качестве базового источника использовать такой же лазер, как и для создания изучаемого сигнала, то $\omega_0 - \omega_0 = 0$, и так же, как и в гомодинном варианте, получается сигнал, центрированный относительно частоты 0 Гц.

Заметим, что определение «центрированный» по отношению к сигналу биений употребляется нами условно, так как реальный смысл имеют частоты $\omega > 0$, т. е. сигнал биений имеет лишь одну ветвь. Отметим также, что до настоящего времени нет однозначных названий указанных выше двух методов. В частности, гомодинный метод иногда называют методом самобиений [10].

Гомодинный метод получения сигнала биений в настоящее время получил наибольшее распространение. В гомодинной схеме фототок (за вычетом постоянной составляющей и дробового шума ФЭУ) повторяет контур линии рассеяния, однако при вдвое большей ширине:

$$I(\omega) = C_1 \frac{2q^2 D}{(\Delta\omega)^2 + (2q^2 D)^2} \quad (10)$$

При гетеродинной схеме контур линии фототока в точности повторяет контур спектральной линии рассеяния.

Типичная схема гомодинной установки для измерения \mathcal{J}_{vv} при различных углах рассеяния θ приведена на рис. 1 [19]. Основу ее составляет круговой фотоэлектрический нефелометр, позволяющий измерять интенсивность рассеянного света в интервале углов $\theta = 30 \div 150^\circ$. Исследуемый раствор помещается в цилиндрическую кювету K , куда с помощью диафрагм D_1 и D_2 и линзы L_1 фокусируется свет от He—Ne-лазера ($\lambda_0 = 632,8$ нм). Для увеличения отношения полезного сигнала к шуму необходимо, чтобы рассеивающий объем и его изображение на фотокатоде были возможно меньшими [9]. Фокусировка лазерного излучения позволяет получать диаметр пучка, не превышающий 0,2—0,3 мм. Рассеянный свет линзой L_2 и диафрагмой D_3 направляется на фотокатод ФЭУ. Фокусное расстояние L_2 и диафрагма D_3 подбираются таким образом, чтобы диаметр изображения на фотокатоде не превышал диамет-

ра пучка света в измерительной кювете K . Фототок с выхода ФЭУ подается на усилитель КП, имеющий линейные характеристики по частоте и стабильный коэффициент усиления на частотах звукового диапазона. Постоянная составляющая тока на выходе ФЭУ отсекается конденсатором и в дальнейшем не регистрируется. Ток с выхода КП подается на вход спектроанализатора СА радиотехнического диапазона.

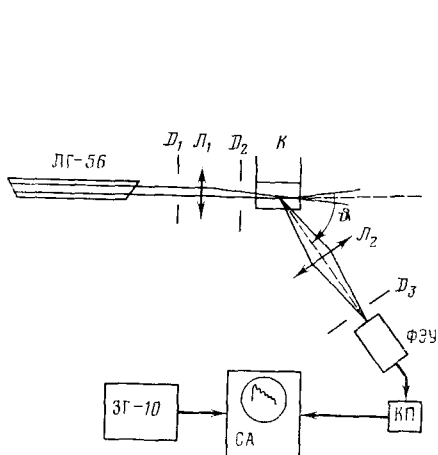


Рис. 1

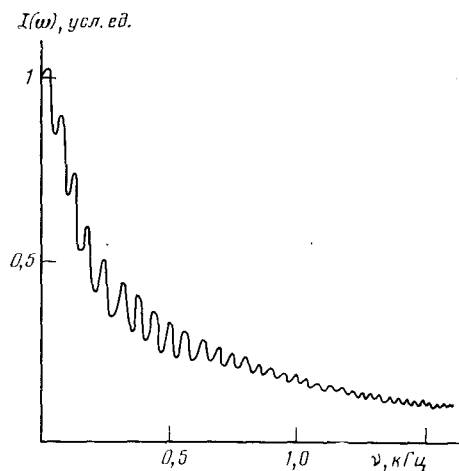


Рис. 2

Рис. 1. Схема гомодинного варианта установки для изучения динамического рассеяния света в растворах полимеров [19]

Рис. 2. Контур линии фототока на экране спектроанализатора для раствора фракции полистирола $M=10^7$ в толуоле; $c=0,05\%$, угол рассеяния $\theta=60^\circ$ [19]

Анализ спектрального распределения интенсивности рассеянного света производится посредством анализа частотной зависимости фототока $I(\omega)$, регистрируемой на выходе СА. В качестве характеристики фототока используется математическое ожидание полезного сигнала и его частотная зависимость. Звуковой генератор ЗГ-10, введенный в схему установки, служит для калибровки по частоте развертки на экране электронно-лучевой трубки СА. Измеряется частота, при которой изменение сигнала составляет 3 дБ по сравнению с сигналом при $\Delta\nu = (\Delta\omega)/2\pi \rightarrow 0$. Эта частота $(\Delta\nu)_{1/2}$ принимается равной полуширине контура линии фототока. В гомодинном варианте величина $(\Delta\nu)_{1/2}$ связана с коэффициентом диффузии уравнением

$$2\pi(\Delta\nu)_{1/2} = (\Delta\omega)_{1/2} = 2q^2D \quad (11)$$

На рис. 2 приведена типичная кривая зависимости фототока от частоты на выходе ФЭУ, сфотографированная с экрана спектроанализатора.

IV. НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты измерения $(\Delta\omega)_{1/2}$ при различных θ для растворов некоторых полимеров приведены на рис. 3. Вычисленные по наклону полученных прямых значения D приведены в табл. 1. Здесь же помещены значения D , полученные независимо, с помощью поляризационного интерферометра. Концентрации исследуемых растворов в обоих случаях были одинаковыми и составляли $\sim 0,05\%$. Как видно из табл. 1, совпадение величин D , измеренных двумя методами, достаточно хорошее.

Следует отметить, что экстраполяция кривой 2 (рис. 3) к углам рассеяния $\theta=0$ не дает нулевых значений $(\Delta\omega)_{1/2}$. В этом проявляется роль анизотропной составляющей в рассеянном свете, которую дают растворы полистирола (ПС). Следовательно, при достаточно больших молекулярных массах амплитудная модуляция света, рассеянного на растворах

Коэффициенты диффузии D для некоторых полимеров, определенные из данных динамического рассеяния света и измерения поступательной диффузии в растворах [19]

Полимер	Растворитель	$10^{-6} M$	$10^{11} D, \text{ м}^2/\text{с}$	
			светорассеяние	поступательная диффузия
Полистирол	толуол	1,0	1,3	1,4
Полистирол	"	13,0	0,6	0,5
Блоксополимер стирол—метилметакрилат	бутилацетат	0,6	1,6	1,8
Поливинилтриметилсилан	циклогексан	0,5	1,0	1,04

ПС, оказывается настолько большой, что проявляется в эксперименте. Амплитудная модуляция рассеянного света возникает в результате вращательного движения макромолекулы, обладающей оптической анизотропией.

Спектр \mathcal{J}_{vv} рассеянного света для анизотропной молекулы, согласно уравнению (8), является суперпозицией по крайней мере двух лоренцевых кривых. Полуширина данного спектра определяется величинами D и D_r , причем вклад в рассеяние, определяемый поступательной диффузией, уменьшается при уменьшении угла рассеяния. Это, в принципе, позволяет выделить из общего спектра компоненту, определяемую вращением молекулы. Если измерять $(\Delta\omega)_{1/2}$ при разных θ и экстраполировать данные к $\theta=0$, то величина отсекаемого на оси ординат отрезка будет определяться соотношением:

$$(\Delta\omega)_{1/2} = 6D_r \quad (12)$$

Подобные эксперименты для F-актина были проведены в работе [20]. Вычисленные по уравнению (12) значения D_r оказались близкими к полученным для этого полимера другими методами.

Анализ частотной зависимости \mathcal{J}_{vv} проведен для растворов фракции ПС с $M=10^7$ в бензоле и декалине [21]. При этом для выделения \mathcal{J}_{vv} из общей интенсивности рассеяния на пути рассеянного пучка света в установке, схема которой приведена на рис. 1, была помещена соответствующим образом ориентированная призма Франка—Риттера. Среднеквадратичный радиус инерции молекулы ПС в бензоле оказался (по данным рассеяния света) равным $(\overline{R^2})^{1/2} = 140$ нм. Такая величина $(\overline{R^2})^{1/2}$ обеспечивала для растворов в бензоле изменение $x = q^2 \hbar^2 / 6 = q^2 \overline{R^2}$ в рабочем интервале углов рассеяния от 6 до 1. Интервал изменения x для растворов ПС в декалине был оценен по радиусу инерции макромолекулы ПС, определенному из характеристической вязкости по формуле Флори. Выбор указанных растворителей был обусловлен их разным термодинамическим качеством для ПС и существенной разницей в их вязкостях.

Зависимости $(\Delta\nu)_{1/2}$ от $\sin^2\theta/2$ для растворов ПС в бензоле и в декалине при различных концентрациях приведены на рис. 4 и рис. 5. Контур линии рассеяния для всех изученных концентраций может быть представлен в виде суммы не менее чем двух лоренцевых кривых, о чем свидетельствует нелинейность графиков на рис. 4 и 5. Ширина спектрального распределения интенсивности рассеянного света возрастает с уменьшением концентрации раствора. Поэтому была проведена экстраполяция данных к равной нулю концентрации. На рис. 6 представлена зависимость $(\Delta\nu)_{1/2}$ от концентрации раствора c при угле рассеяния $\theta = 0$. Эта зависимость в пределах погрешности эксперимента представляется прямой линией. Линейная зависимость $(\Delta\nu)_{1/2}$ от c была получена и при других углах рассеяния, отличных от 0. Результат построения зависимости $(\Delta\nu)_{1/2}$ от $\sin^2\theta/2$ при $c=0$ представлен верхними кривыми рис. 4 и 5. Экстраполяция данных рис. 6 к $\theta=0$ позволила получить величины $(\Delta\nu)_{1/2}^0$ — полуширины спектров рассеяния при $\theta=0$ и $c=0$. Значения $(\Delta\nu)_{1/2}^0$ были использованы для вычисления коэффициентов вра-

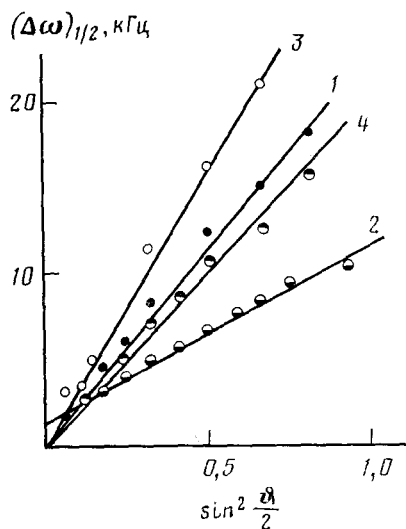


Рис. 3

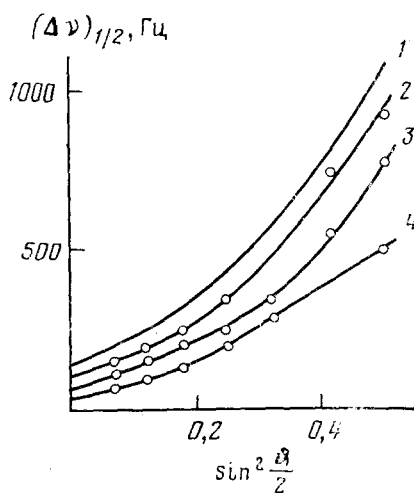


Рис. 4

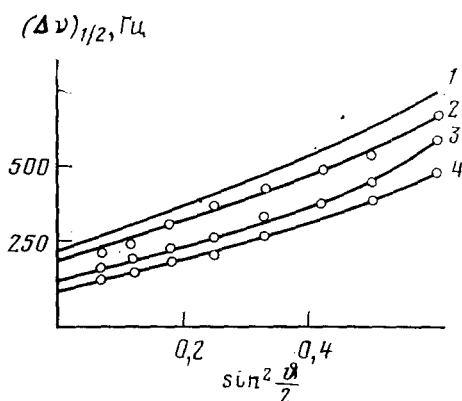


Рис. 5

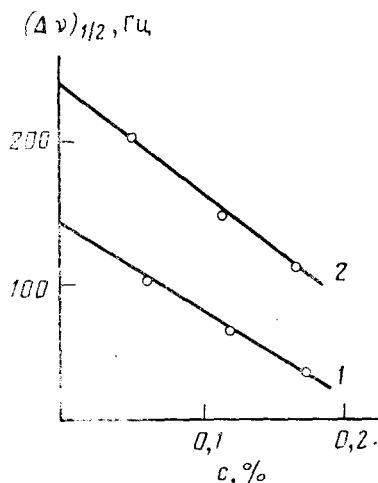


Рис. 6

Рис. 3. Зависимости полуширины линии рассеяния $(\Delta\omega)_{1/2}$ от $\sin^2 \theta/2$ для полистирола (1, 2), блоксополимера стирол—метилметакрилат (3) и поливинилтриметилсилана (4) [19]

Рис. 4. Зависимости полуширины линии рассеяния $(\Delta\nu)_{1/2}$ от $\sin^2 \theta/2$ для растворов фракции полистирола $M=10^7$ в толуоле при различных концентрациях: 1—0, 2—0,06, 3—0,12, 4—0,18 г/100 см³ [21]

Рис. 5. Зависимости полуширины линии рассеяния $(\Delta\nu)_{1/2}$ от $\sin^2 \theta/2$ для раствора фракции полистирола $M=10^7$ в декалине при различных концентрациях: 1—0, 2—0,05, 3—0,12, 4—0,17 г/100 см³ [21]

Рис. 6. Зависимости $(\Delta\nu)_{1/2}$ при угле рассеяния $\theta=0$ от концентрации раствора c для фракции полистирола $M=10^7$ в толуоле (1) и декалине (2) [21]

щательной диффузии молекул ПС в бензоле и декалине согласно уравнению:

$$2\pi (\Delta\nu)_{1/2}^0 = (\Delta\omega)_{1/2}^0 = 2 \cdot 6D_r \quad (13)$$

Величины D_r и некоторые физические свойства растворов ПС приведены в табл. 2.

При малых углах рассеяния θ частотная зависимость величины \mathcal{J}_{vv} определяется первым членом уравнения (8). При этом зависимость $(\Delta\nu)_{1/2}$ от $\sin^2 \theta/2$ изображается прямой, наклон которой пропорционален коэффициенту поступательной диффузии D . При использовании гомодин-

ТАБЛИЦА 2

Физические характеристики растворителей и характеристики растворов фракции полистирола $M=10^7$ [21]

Растворитель	$10^3 \cdot \eta_0$, Па·с	x	D_r , с^{-1}	
			светорас- сеяние	ДЛП
Бензол	0,64	1—6	120	100
Декалин	2,07	0,6—3,4	80	—

ного метода регистрации рассеянного света имеем для малых ϕ :

$$2\pi[(\Delta\nu)_{\frac{1}{2}} - (\Delta\nu)_{\frac{1}{2}}^2] = 2q^2 D \quad (14)$$

Вычисленные по начальным наклонам кривых на рис. 4 и 5 для $c=0$ коэффициенты диффузии фракции ПС оказались равными в бензоле $D=0,4 \cdot 10^{-11}$ $\text{м}^2/\text{с}$ и в декалине $0,2 \cdot 10^{-11}$ $\text{м}^2/\text{с}$.

Представляет интерес сравнить полученные значения D_r с данными двойного лучепреломления (ДЛП) в потоке. Коэффициенты вращательной диффузии молекул ПС в бензоле методом ДЛП были определены в работе [22]. Основываясь на результатах этой работы, для полистирола $M=10^7$ получаем $D_r=100$ с^{-1} . Эта величина сравнима со значением $D_r=120$ с^{-1} , полученным методом динамического рассеяния света (см. табл. 2). Некоторое различие может быть обусловлено как различием в методах определения D_r , так и влиянием полидисперсности образца на величину \mathcal{J}_{vv} . Эффективное спектральное уширение и, следовательно, величина D_r при $x < 10$ больше для полидисперсных образцов, чем для монодисперсных [23].

С увеличением анизотропии макромолекулы существенно возрастает роль второго члена в уравнении (8), который, согласно уравнению (9), пропорционален $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^2$. Появляется принципиальная возможность измерения анизотропной составляющей \mathcal{J}_{Hv} при угле рассеяния $\phi=0$. Это позволяет полностью исключить влияние на спектральное распределение доплеровских эффектов, обусловленных трансляционным движением макромолекул [24, 25]. Из уравнения (9) при $\phi=0$ следует:

$$\mathcal{J}_{Hv} = \frac{NA}{9\pi} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})^2 \frac{6D_r}{(\Delta\omega)^2 + (6D_r)^2}$$

Спектр рассеяния представляет собой при этом простой лоренцев контур. Полуширина спектра рассеяния определяется уравнением (12). Следовательно, имеется по крайней мере две возможности выделения из спектра рассеяния компоненты, обусловленной вращением анизотропной молекулы: экстраполяция данных, полученных при измерении \mathcal{J}_{vv} , к нулевому углу рассеяния и прямые измерения \mathcal{J}_{Hv} при $\phi=0$.

Параллельные измерения угловой зависимости \mathcal{J}_{vv} и величины \mathcal{J}_{Hv} при $\phi=0$ проведены для растворов трех образцов поли- γ -бензил- L -глутамата (ПБГ) в диметилформамиде (ДМФА) [21]. Молекулы указанного полимера в силу своей значительной жесткости имеют большую сегментную анизотропию: $(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) = 400 \cdot 10^{-23}$ [26]. Это значение почти на два порядка больше, чем для полимеров с гибкими цепями. Поэтому для растворов ПБГ в ДМФА можно с достаточной надежностью выделить из общего спектра компоненту анизотропного рассеяния.

Измерения \mathcal{J}_{vv} при разных углах рассеяния для растворов ПБГ в ДМФА проводились с помощью установки, описанной выше. Для измерения же \mathcal{J}_{Hv} при $\phi=0$ применялась следующая оптическая схема. Исследуемый раствор помещался в стеклянную кювету, имеющую вид трубки диаметром 15 мм и длиной по ходу луча света 10 см. Кювета располагалась между скрещенными призмами Франка—Риттера, одна из которых — на входе пучка в кювету — поляризовала свет лазера в вертикальном направлении, другая — после кюветы — выделяла компоненту \mathcal{J}_{Hv} рассеянного света. При этом из-за несовершенства поляризацион-

Экспериментальные данные для растворов ПБГ в ДМФА [21]

Образец	$10[\eta]$, м ³ /кг	$10^{13}s$, с	$10^{-3}M_{\eta}$	$10^{-3}M_{s\eta}$	$10^{11}D$, м ² /с	$10^{-3}M_{sD}$	D_r , с ⁻¹		
							из \mathcal{J}_{Hv}	из \mathcal{J}_{vv}	из ДПЛ
1	8,2	3,5	370	330	0,84	360	630	570	580
2	3,7	3,0	220	180	1,30	220	1160	1400	1350
3	0,8	2,2	83	70	—	—	5900	—	6600

Обозначения: $[\eta]$ — характеристическая вязкость; s — коэффициент седиментации; M_{η} — молекулярная масса ПБГ, вычисленная из значений $[\eta]$ по уравнению Марка—Куна; $M_{s\eta}$ — то же из значений $[\eta]$ и s с использованием гидродинамической постоянной A_0 ; M_{sD} — то же по данным седиментации и диффузии.

ных призм часть первичного пучка света попадала на фотокатод ФЭУ. Горизонтальная составляющая этого первичного пучка, имеющего эллиптическую поляризацию, играла роль опорного пучка в гетеродинном методе. Ток с выхода ФЭУ подавался на специально сконструированный усилитель на микромодулях, имеющий коррекции по высоким и низким частотам и большой коэффициент усиления на частотах звукового диапазона; затем сигнал поступал на вход спектроанализатора. Спектральное распределение фототока, наблюдаемое на экране СА, имело такую же ширину, как и распределение спектра рассеяния [9]. Регистрируемые спектрограммы были аналогичны спектрограммам, приведенным на рис. 5.

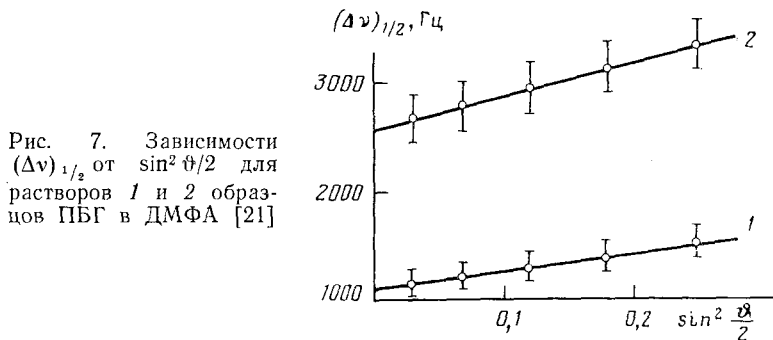


Рис. 7. Зависимости $(\Delta\nu)_{1/2}$ от $\sin^2 \theta/2$ для растворов 1 и 2 образцов ПБГ в ДМФА [21]

На рис. 7 представлены зависимости $(\Delta\nu)_{1/2}$ от $\sin^2 \theta/2$ для образцов 1 и 2 ПБГ, полученные из измерений угловой зависимости спектра \mathcal{J}_{vv} . Характерной особенностью этих зависимостей является то, что кривые не идут в начало координат. Большой уровень шумов и значительная ширина спектра не позволили получить подобную зависимость для образца 3. Кривые рис. 7 были использованы для определения коэффициентов поступательной диффузии D образцов 1 и 2 по формуле (14). Полученные значения D приведены в табл. 3; в ней же помещены значения молекулярных масс образцов ПБГ. Значения M определялись различными способами — по данным характеристической вязкости $[\eta]$ с последующим вычислением M из уравнений Марка—Куна [26], по седиментационным и вискозиметрическим данным с использованием гидродинамической постоянной $A_0 = 4,1 \cdot 10^{-17}$ Дж/К и для образцов 1 и 2 — по измеренным значениям D и s , где s — коэффициент седиментации [26]. Близкие значения M , полученные разными способами, свидетельствуют о том, что полидисперсность образцов ПБГ была сравнительно невелика.

Коэффициент вращательной диффузии D_r определяется из величины отрезка, отсекаемого на оси ординат графиком в координатах $(\Delta\nu)_{1/2} - \sin^2 \theta/2$ (рис. 7). В гомодинном варианте установки величины $(\Delta\nu)_{1/2}^0$ и D_r связаны соотношением (13). Из рис. 7 следует, что для 1 и 2 образ-

цов ПБГ значения $(\Delta\nu)_{1/2}^0$ равны соответственно 1100 ± 100 и 2600 ± 200 Гц. Вычисленные из этих данных по формуле (13) значения D , приведены в табл. 3 [21].

Второй способ определения D , заключается в нахождении $(\Delta\nu)_{1/2}$ при угле рассеяния $\Phi=0$ для спектра $\mathcal{I}_{H\nu}$ [24]. В гетеродинном варианте регистрации величина $(\Delta\nu)_{1/2}$ связана с коэффициентом вращательной диффузии соотношением:

$$2\pi(\Delta\nu)_{1/2} = (\Delta\omega)_{1/2} = 6D, \quad (15)$$

Из спектров фототока для трех образцов ПБГ были определены значения $(\Delta\nu)_{1/2}$ при $\Phi=0$, оказавшиеся равными 600 ± 50 , 1100 ± 100 и 5600 ± 500 Гц соответственно для образцов 1, 2 и 3. Эти значения $(\Delta\nu)_{1/2}$ были использованы для вычисления коэффициентов вращательной диффузии D , которые также приведены в табл. 3 [21]. Из приведенных данных видно, что два описанных способа нахождения D , дают близкие значения.

Полученные данные можно сравнить с результатами работы [26], где коэффициенты вращательной диффузии ПБГ в ДМФА определялись методом динамического двойного лучепреломления в потоке. Вычисленные по результатам этой работы значения D , для молекулярных масс ПБГ, соответствующих образцам 1, 2, 3, приведены также в табл. 3. Видно, что значения D , определенные из динамического двойного лучепреломления в потоке, близки к величинам, полученным методом динамического рассеяния света.

Использование метода динамического рассеяния света для определения D имеет заметные преимущества по сравнению с обычно применяемыми для этих целей рефрактометрическими методами. Прежде всего отличается сам принцип измерений — ведется наблюдение «самодиффузии», а не диффузии через границу. Поэтому отпадает необходимость в создании диффузионной границы растворитель — растворитель. Эксперименты по определению D проводятся в истинно термодинамически равновесных условиях. Существенно сокращается время измерений: измерение угловой зависимости $\mathcal{I}_{H\nu}$ и определение величины D может быть проведено за 15—20 мин, в то время как определение D рефрактометрическими методами обычно занимает не менее суток. Вследствие существенного сокращения времени эксперимента понижаются требования к термостатированию рабочей кюветы. С другой стороны, конечно, необходимы все подготовительные мероприятия по очистке растворов и кювет, которые требуются для экспериментов по светорассеянию [3].

В. ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ МЕТОДА

Метод динамического рассеяния света в настоящее время используется не только для определения гидродинамических характеристик макромолекул (D [27, 28] и D_r [29], параметров внутримолекулярного движения и релаксационных процессов в полимерных цепях [30, 31]); с его помощью изучаются кооперативные диффузионные процессы в концентрированных растворах полимеров [32], подвижность цепей в полимерных гелях [33], исследуется динамика образования критических флуктуаций в растворах полимеров [34], молекулярное движение в полимерных сетках [16] и полимерных пленках, адсорбированных на поверхности другого полимера [35]; имеются попытки применить методику динамического рассеяния света к изучению кинетики химических реакций [8, 17, 18, 36].

Большое распространение получили установки динамического рассеяния света, содержащие электронно-вычислительные машины (коррелометры), предназначенные для непосредственного вычисления автокорреляционной функции $G_e(\tau)$ [9, 37]. Для гомодинной схемы регистрации фототока автокорреляционная функция $G_e(\tau)$ простым соотношением связана с автокорреляционной функцией фототока $G_I(\tau)$ [37]:

$$G_I(\tau) \approx 1 + f |G_e(\tau)|^2 \quad (16)$$

где постоянная $f \leq 1$ представляет собой поправочный коэффициент, учитывающий некогерентные эффекты и конечное время пролета электронов. Подставляя в уравнение (16) выражение (3') для $G_\varphi(\tau)$ получаем

$$G_I(\tau) = 1 + f \exp(-2q^2 D \tau) \quad (17)$$

Это уравнение справедливо для малых изотропных частиц при $x < 1$. Для анизотропных молекул спектр рассеянного света $\mathcal{J}_{\text{вв}}$ дается уравнением (8). Автокорреляционная функция фототока $G_I(\tau)$ в этом случае в первом приближении представляется уравнением:

$$G_I(\tau) = 1 + C_1 \exp(-2q^2 D \tau) + C_2 \exp[-(q^2 D + 6D_r) \tau] \quad (18)$$

где C_1 и C_2 — постоянные. Формулы (17) и (18) показывают, что автокорреляционная функция фототока представляет собой простую экспоненту или сумму двух экспонент. Это значительно облегчает интерпретацию получаемых результатов и вычисление D и D_r .

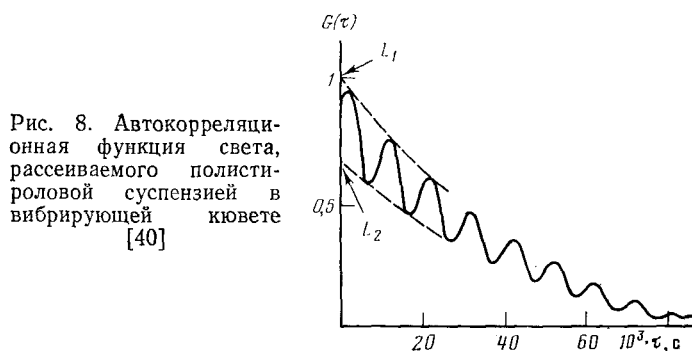


Рис. 8. Автокорреляционная функция света, рассеиваемого полистироловой суспензией в вибрирующей кювете [40]

Из приборов, разработанных для анализа спектрального распределения света, можно указать на спектрометр квадратичного детектирования, описанный в работе [38]. Этот прибор производит анализ спектрального распределения интенсивности в спектре рассеяния. Для получения автокорреляционной функции $G_\varphi(\tau)$ разработана специальная аппаратура, описанная в работе [39].

Отметим еще одну возможность использования динамического рассеяния света. Японскими авторами [40] предложен новый метод определения коэффициента седиментации растворенных частиц. В этом методе раствор полимера подвергается воздействию вибрационного ускорения, для чего кювета с раствором приводится в колебательное движение с некоторой частотой ω_b и амплитудой колебаний a_b . Автокорреляционная функция фототока в этом случае представляет собой экспоненту (определяемую, например, уравнением (17)) с наложенными на нее синусоидальными осцилляциями частоты ω_b , обусловленными седиментационным движением частиц (рис. 8). Амплитуда указанных осцилляций пропорциональна амплитудам относительного смещения a_i частиц в растворе. На кривой спектрального распределения фототока такой автокорреляционной функции соответствуют два максимума, имеющих лоренцеву форму и центрированных относительно частот $\omega = 0$ и $\omega = \omega_b$. Величина a_i может быть определена по отношению высот этих максимумов. Средний коэффициент седиментации дается выражением:

$$(\bar{s}^2)^{1/2} = \frac{1}{a_b \omega_b} \left(\sum A_i a_i^2 \right)^{1/2} \quad (19)$$

где A_i — относительная интенсивность света, рассеиваемого i -й частицей. Формула (19) справедлива при гетеродинном варианте регистрации рассеянного света. При использовании гомодинного варианта установки может быть определена степень полидисперсности растворенных частиц.

Решая уравнение движения для i -й частицы, находящейся в растворе, расположенном в вибрирующей кювете, в терминах автокорреляции

онной функции $G_I(\tau)$ и усредняя по всем частицам, авторы [40] преобразуют уравнение (19) к виду:

$$s = \frac{1}{a_B \omega_B} \frac{L_1 - L_2}{L_1} \quad (20)$$

где L_1 и L_2 — ординаты точек пересечения с осью ординат кривых, экстраполирующих огибающие синусоидального графика автокорреляционной функции $G_I(\tau)$, изображенной на рис. 8. Формула (20) справедлива при малых значениях амплитуды вибрации a_B и дает практический способ определения s из данных по динамическому рассеянию света. Критерием малости амплитуды вибрации кюветы является требование, чтобы смещение частицы a_i за период колебаний не превышало длину волны лазерного излучения.

Одновременно с s по верхней огибающей графика автокорреляционной функции $G_I(\tau)$ может быть определен и коэффициент поступательной диффузии D , исходя, например, из уравнения (17). Естественно, что эта же величина может быть определена и из изучения рассеяния света в отсутствие вибрации кюветы.

В оригинальной работе [40] этим методом изучена седиментация суспензии полистирольного латекса в воде. Коэффициент седиментации латекса, измеренный на ультрацентрифуге, был равен $s = 2,81 \cdot 10^{-7}$ с, а вычисленный по уравнению (20) из автокорреляционной функции рассеянного света оказался равным $s = 3,0 \cdot 10^{-7}$ с. Таким образом, была доказана работоспособность развитого выше метода определения s из измерений динамического рассеяния света. Пока еще неясно, получит ли предложенный метод распространение. Однако в любом случае попытки разработки новых методов определения коэффициента седиментации, отличных от традиционных (с использованием ультрацентрифуги), несомненно, заслуживают внимания.

В заключение упомянем еще об одной методике, развитие которой началось всего 2—3 года назад. В работе [41] описывается использование в динамическом рассеянии света голографических методов. Сконструированный авторами работы [41] голографический коррелометр с фазовой модуляцией хорошо показал себя при исследовании сверхмедленных молекулярных движений в высоковязких рассеивающих средах.

Метод динамического рассеяния света имеет определенные преимущества по сравнению с традиционными методами изучения поступательной и вращательной подвижности макромолекул; эти преимущества отмечены выше. Однако применение метода предполагает использование достаточно сложной аппаратуры, используемой для анализа частотного распределения фототока. Исследователь должен иметь определенные навыки работы со спектроанализаторами, владеть современными методами корреляционного анализа. Последнее предполагает использование коррелометров, которые, в сущности, представляют собой узкоспециализированные электронно-вычислительные машины.

В последние годы наметились новые направления в использовании метода динамического рассеяния света. Наряду с уже ставшими обычными исследованиями подвижности полимерных молекул [42] появились исследования свойств растворов полиэлектролитов при различной ионной силе [43, 44]. Изучается динамическое рассеяние света в концентрированных растворах и гелях [45], проводятся исследования температурных переходов в макромолекулярных системах: полистироле [46], полиметилметакрилате [47]. Перечисление изучаемых систем можно было бы легко продолжить. Все это говорит о том, что метод динамического рассеяния света успешно развивается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алфрей Т. Механические свойства высокополимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1952.
2. Мидлман С. Течение полимеров. М.: Мир, 1971.
3. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973.

4. Комаров Л. И., Фишер И. З. Ж. эксперим. и теор. физики, 1962, т. 43, с. 1927.
5. Van Hove L. Phys. Rev., 1954, v. 95, p. 249.
6. Pecora R. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 1604.
7. Pecora R. Ibid., 1965, v. 43, p. 1562.
8. Pecora R. Disc. Faraday Soc., 1970, v. 49, p. 222.
9. Cummins H. Z., Swinney H. L. Progress in Optics, v. 8, Amsterdam — London: North-Holland Publ. Co., 1970, p. 135.
10. Ford N. C., Gabler R., Karasz F. E. Adv. Chem. Series, 1973, v. 4, № 125, p. 25.
11. Zimm B. H. J. Chem. Phys., 1956, v. 34, p. 269.
12. Rouse P. E. Ibid., 1953, v. 21, p. 1272.
13. McAdam J. D. G., King T. A. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 28, p. 90.
14. King T. A., Knox A., McAdam J. D. G., Ibid., 1973, v. 19, p. 351.
15. Johnsen R. M. Chem. Scripta, 1972, v. 2, p. 31.
16. McAdam J. D. G., King T. A., Knox A. Chem. Phys. Letters, 1974, v. 26, p. 84.
17. Бенедек Дж. Успехи физ. наук, 1972, т. 106, с. 481.
18. Ford N. C. (Jr.). Chem. Scripta, 1972, v. 2, p. 193.
19. Сказка В. С. Высокомолек. соед., 1975, т. 17А, с. 2507.
20. Fujime S. J. Phys. Soc. Japan, 1970, v. 29, p. 751.
21. Сказка В. С. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. Сыктывкар: Сыктывкарский гос. ун-т, 1978.
22. Цветков В. Н., Саввон С. М. Ж. техн. физики, 1956, т. 26, с. 348.
23. Saleh B. E. A., Hendrix J. Chem. Phys., 1976, v. 12, p. 25.
24. Wada A., Suda W., Tsuda T., Soda K. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 31.
25. Han C. C.-C., Yu H. Ibid., 1974, v. 61, p. 2650.
26. Tsvetkov V. N., Stennikova I. N., Skazka V. S., Rjuntsev E. I. J. Polym. Sci., 1968, C, p. 3205.
27. McDonnel M. E., Jamieson A. M. J. Macromol. Sci.-Phys., B, 1977, v. 13, p. 67.
28. Sellen D. B. Polymer, 1975, v. 16, p. 561.
29. Wada A., Ford N. C. (Jr.), Karasz F. E. J. Chem. Phys., 1971, v. 11, p. 1798.
30. Huang Wu-Nan, Frederick J. E. Macromolecules, 1974, v. 7, p. 34.
31. Bauer D. R., Brauman J. I., Pecora R. Ibid., 1975, v. 8, p. 443.
32. Adam M., Delsanti M., Jannink G. J. phys. Letters, 1976, v. 37, p. 53.
33. Wun K. L., Carlson F. D. Amer. Chem. Soc. Polym. Preprints, 1975, v. 16, p. 303.
34. Lao Q. H., Chu B. J. Chem. Phys, 1975, v. 62, p. 2039.
35. Uzgiris E. E., Fromageot H. P. M. Biopolymers, 1976, v. 15, p. 257.
36. Soda A., Wada A. Int. J. Quant. Chem., 1969, v. 3, p. 153.
37. McAdam J. D. G., King T. A. Chem. Phys., 1974, v. 6, p. 109.
38. Гурапи М. Л., Лущиков И. И., Рукман Г. И., Сахаров В. К. Метрология, 1975, с. 29.
39. Юдин И. К. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: ВНИИМ, 1978.
40. Wada A., Nishio I., Soda K. Rev. Sci. Instr., 1979, v. 50, p. 458.
41. Гурапи М. Л., Магомедов А. А., Сахаров В. К., Давыдова А. Б., Бельговский И. М., Ениколопан Н. С. Высокомолек. соед., 1980, т. 22А, с. 1900.
42. Kranbuehl D. E., Verdier P. H. Polymer, 1983, v. 24, p. 383.
43. Koene R. S., Mandel M. Macromolecules, 1983, v. 16, p. 231.
44. Koene R. S., Nicolai T., Mandel M. Ibid., 1983, v. 16, p. 227.
45. Amis E. J., Janney P. A., Ferry J. D., Yu Hyuk. Ibid., 1983, v. 16, p. 441.
46. Patterson G. D., Carroll P. J., Stevens J. R. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 1983, v. 21, p. 605.
47. Patterson G. D., Carroll P. J., Stevens J. B. Ibid., 1983, v. 21, p. 613.

Сыктывкарский государственный
университет им. 50-летия СССР