

В. А. Носкин. Лазерная корреляционная спектроскопия квазиупругого рассеяния. Лазерной корреляционной спектроскопией называется изучение корреляционных характеристик интенсивности регистрируемого излучения¹. В отличие от традиционной спектроскопии, в которой измеряется интенсивность спектра излучения, в корреляционной спектроскопии определяется спектр интенсивности, т. е. в конечном счете спектр сигнала фоторегистрирующего устройства. Подобной перестановке квадратирующих и спектроанализирующих элементов соответствует практически неограниченное увеличение разрешения за счет переноса спектрального анализа в радиочастотную область. Это позволяет использовать корреляционную спектроскопию в качестве рэлеевской спектроскопии сверхвысокого разрешения с чрезвычайно широкими приложениями в молекулярной биологии, физике полимеров, биофизике, медицине.

Существует несколько конкретных реализаций корреляционной спектроскопии. Это и непосредственное определение спектра флуктуации интенсивности рассеянного излучения — так называемый метод гомодинирования. (В случае гауссовой статистики излучения гомодинный спектр представляет собой результат самобиений гармоник обычного спектра излучения.) Это и метод гетеродинирования, в котором измеряется спектр биений гармоник рассеянного излучения с опорной монохроматической волной (обычно частью зондирующего излучения), позволяющий определить симметричную относительно частоты опорной волны часть спектра. Это и некоторые варианты негауссовой корреляционной спектроскопии², позволяющие определять другие, вообще, не содержащиеся в обычном спектре излучения, характеристики излучения.

Приложения корреляционной спектроскопии связаны в основном с использованием ее для определения коэффициентов диффузии и скоростей направленных перемещений рассеивателей. Как известно¹, спектр света,

квазиупруго рассеянного раствором малых монодисперсных частиц, описывается лоренцевой кривой:

$$I(\omega) = \frac{A\Gamma}{(\omega - \mathbf{qV})^2 + \Gamma^2}, \quad (1)$$

где $\Gamma = Dq^2$ — диффузионное уширение (D — коэффициент диффузии, $\mathbf{q} \equiv \equiv |\mathbf{q}| = (4\pi n/\lambda) \sin(\theta/2)$ — волновой вектор, θ — угол рассеяния), а \mathbf{qV} — доплеровское смещение (V — скорость направленного движения рассеивателей).

Таким образом, определяя полуширину и смещение спектральной линии, можно узнать скорость движения и коэффициент диффузии (а значит и размер) рассеивателей. Типичные значения доплеровских смещений и диффузионных уширений для макромолекул в растворе лежит в диапазоне $1-10^6$ Гц и, как совершенно ясно, необходимая разрешающая способность на уровне 10^8-10^{14} лежит за пределами возможностей классической интерферометрической спектроскопии.

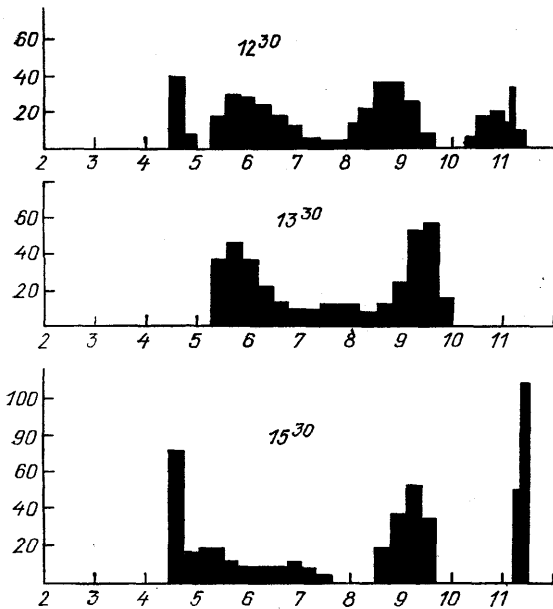


Рис. 1. ММР образцов синтетического каучука на разных стадиях полимеризации

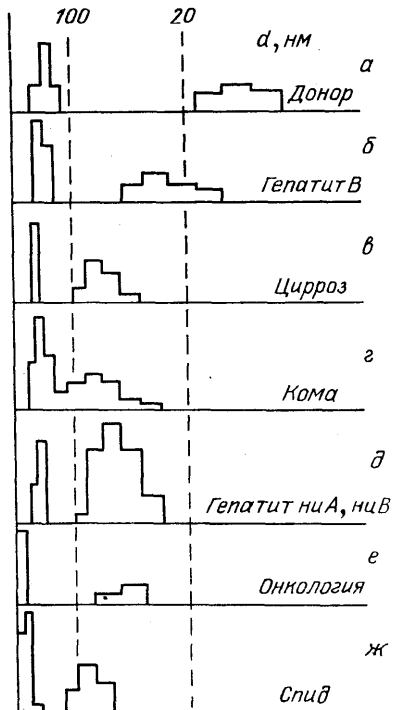


Рис. 2. Типичные распределения рассеивающей способности частиц по размерам в сыворотке крови здоровых людей (а) и больных различными заболеваниями (б—ж)

Невозмущающий характер измерений, экспрессность (5–30 мин), точность (1 %) определения размеров макромолекул создали высокую репутацию лазерной корреляционной спектроскопии. Однако во многих приложениях ситуация значительно осложняется полидисперсностью исследуемых систем. В этом случае

$$I(\omega) = \int \frac{A(\Gamma)\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} d\Gamma, \quad (2)$$

где $A(\Gamma)$ — функция, легко выражающаяся через функцию распределения частиц по размерам. К сожалению, восстановление функции $A(\Gamma)$ по спектру $I(\omega)$, т. е. решение интегрального уравнения (2), является математически некорректной задачей: малые возмущения $I(\omega)$ приводят к большим измене-

ниям решения $A(\Gamma)$. До недавнего времени эту трудность обходили, отыскивая не само $A(\Gamma)$, а его устойчивые характеристики — параметры пробных функций, наилучшим образом аппроксимирующих $A(\Gamma)$ или моменты распределения $A(\Gamma)$ (так называемый метод кумулянтов³). Однако эти подходы не позволяют получить информацию о конкретном виде $A(\Gamma)$, которая часто чрезвычайно важна.

Ситуация в корне изменилась, когда была осознана возможность использования метода регуляризации⁴ для отыскания сглаженного квазирешения уравнения (2). Внедрение таких методов математической обработки результатов чрезвычайно расширило в первую очередь прикладные возможности корреляционной спектроскопии. В настоящем докладе мы ограничимся лишь двумя достаточно яркими примерами.

На рис. 1 показаны молекулярно-массовые распределения в промышленных образцах синтетического каучука на разных стадиях полимеризации, измеренные с помощью лазерной корреляционной спектроскопии. Значение экспрессного определения такого основного параметра, как ММР, для управления процессом полимеризации и контроля качества не нуждается в комментариях.

На рис. 2 показано распределение по размерам частиц в сыворотке крови больных и здоровых людей. У здоровых людей отсутствуют частицы размером от 20 до 100 нм. Вирусные заболевания или носительство, некоторые другие патологии приводят к появлению в сыворотке частиц в этом диапазоне размеров. Этот метод представляется чрезвычайно перспективным способом проведения массовых скринингов с целью выявления групп повышенного риска.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов/Под ред. Т. Камминса, Э. Пайка. — М.: Мир; 1978.
2. Александров Е. Б., Голубев Ю. М., Ломакин А. В., Носкин В. А. //УФН. 1983. Т. 140. С. 547.
3. Koppel D. E. //J. Chem. Phys. 1972. V. 57. P. 4814.
4. Braginskaja T. G., Dobichin P. D., Ivanova M. A., Kapshin Yu. S. Klyubin V. V., Lomakin A. V., Noskin V. A., Shmelev G. E., Tolpina S. P. //Phys. Scripta. 1983. V. 28. P. 73.