

Наличие линейной памяти и кооперативности в макромолекулярной цепи определяет ее особые свойства в информационном аспекте. Изменение конформации участка цепи влияет на его химическую реактивность и, наоборот, химические воздействия на участок цепи изменяют его конформационное состояние. События, происшедшие в каком-либо участке цепи, вызывают конформационные изменения во всей цепи. Макромолекулярная цепь способна служить каналом для передачи информации о химических событиях в некотором удаленном звене. В свою очередь конформационный сигнал, сообщенный началу цепи, может дойти до любого ее звена и вызвать изменение его химических свойств [50, 51]. Реализуются электронно-конформационные взаимодействия (ЭКВ, см. стр. 110). На языке неравновесной термодинамики сказанное означает сопряжение химических (электронных) процессов с конформационными перестройками, и мы можем написать в линейном приближении

$$\left. \begin{aligned} v_{\text{хим}} &= L_{11}A_{\text{хим}} + L_{12}A_{\text{конф}}, \\ v_{\text{конф}} &= L_{21}A_{\text{хим}} + L_{22}A_{\text{конф}}, \end{aligned} \right\} \quad (3,61)$$

где v — скорость, A — значения сродства для химических и конформационных перестроек. Скорость химической реакции зависит от конформационного сродства и наоборот.

§ 3.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕСОВ МАКРОМОЛЕКУЛ

Исследование макромолекул как синтетических, так и биологических полимеров требует прежде всего определения молекулярных весов (м. в.). Эти определения производятся в растворах полимеров с помощью ряда методов. Методы, основанные на понижении точки замерзания и на повышении точки кипения раствора, — *криоскопия* и *эбуллиоскопия* — пригодны лишь для весьма разбавленных растворов полимера малого молекулярного веса (100—5000). Чувствительность таких методов падает с увеличением м. в., и ими практически не пользуются. Метод *изотермической перегонки*, основанный на понижении давления пара над раствором по сравнению с чистым растворителем, достаточно точен в интервале м. в. 1000—20 000, но связан с большими экспериментальными трудностями [47, 52]. Теоретические основы этого метода в сущности те же, что и метода измерения осмотического давления, *осмометрии*, который весьма широко применяется в физике и физической химии полимеров [47, 52, 53].

Принципиальная схема осмометра показана на рис. 3.13. Мембрана M проницаема для молекул растворителя, но не для макромолекул. Условием равновесия раствора в камере II и чи-

стого растворителя в камере I служит равенство химических потенциалов растворителя в обеих камерах

$$\mu'_1 = \mu''_1, \quad (3,62)$$

причем

$$\mu''_1 = \mu_1 + \int_{p_0}^{p_0+\Pi} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T dp, \quad (3,63)$$

где μ_1 — химический потенциал растворителя в камере II при атмосферном давлении p_0 , Π — осмотическое давление. Но $(\partial \mu_1 / \partial p)_T = \bar{V}_1$ есть парциальный мольный объем растворителя — величина, практически не зависящая от давления. Следовательно,

$$\mu''_1 = \mu_1 + \bar{V}_1 \Pi = \mu'_1. \quad (3,64)$$

В пределе, когда концентрация растворенного вещества c в камере II стремится к нулю, получаем

$$\Pi/c = RT/M. \quad (3,65)$$

Это — закон Вант-Гоффа. Концентрация c выражена в г/см³, M для полидисперсных полимеров имеет смысл среднечисленного м. в.

$$M = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}. \quad (3,66)$$

Закон Вант-Гоффа справедлив для идеальных растворов при любых концентрациях, а не только при $c \rightarrow 0$. Но растворы цепных макромолекул всегда не идеальны по принципиальным причинам (см. [2, 47, 48, 52, 53]). Поэтому выполняется соотношение

$$\Pi = \frac{RT}{M} c + Bc^2 + Cc^3 + \dots; \quad (3,67)$$

B , C и т. д. — второй, третий и т. д. вириальные коэффициенты. Для разбавленных растворов $Cc^3 \ll Bc^2$. Строя график зависимости Π/c от c , мы получаем линию, отсекающую на оси ординат отрезок RT/M , и находим M . Наклон кривой при $c \rightarrow 0$ дает

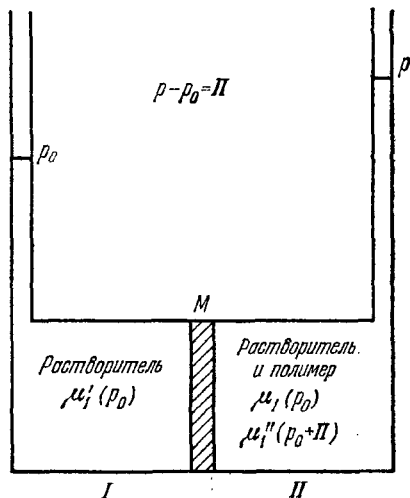


Рис. 3.13. Схема осмометра.

значение B . На рис. 3.14 показаны такие графики для полиметилметакрилата в трех различных растворителях. Чувствительность осмометрического метода тоже падает с ростом M , но он практически применим примерно до м. в. 300 000.

Сравнительно простые измерения вязкости раствора также дают сведения о молекулярном весе макромолекул. Измеряется характеристическая вязкость, определяемая как

$$\frac{\Pi}{c} \cdot 10^{-4}$$

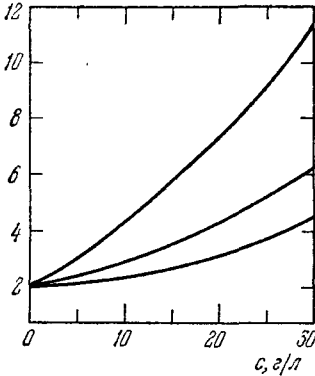


Рис. 3.14. Графики зависимости Π/c от концентрации c для полиметилметакрилата в трех различных растворителях.

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}, \quad (3,68)$$

где η — вязкость раствора, η_0 — вязкость чистого растворителя, c — весовая концентрация полимера, η_{sp} — так называемая удельная вязкость раствора. Величина $[\eta]$ зависит от M .

Вязкость жидкости η характеризует внутреннее трение в ламинарном потоке, скорость диссипации энергии. Наличие растворенных макромолекул искажает поле потока и вызывает увеличение вязкости по сравнению с чистым растворителем. Это увеличение выражает потери энергии, связанные с вращением макромолекул в потоке. Вычисление потерь энергии достаточно сложно. Однако если принять, что поле потока не возмущено, но энергия диссипирует при движении частицы относительно окружающей жидкости, то расчет можно упростить. Эйнштейн [54] получил выражение для вязкости раствора, содержащего любое число частиц, настолько удаленных друг от друга, что возмущения потока, вызываемые отдельными частицами, не взаимодействуют друг с другом. Имеем

$$\eta = \eta_0 (1 + \nu\varphi), \quad (3,69)$$

где ν — коэффициент, φ — отношение суммарного объема всех растворенных или суспендированных частиц к общему объему системы. Если V — объем растворенной макромолекулы и $N_1 = = N_A c / M$ — число частиц в 1 см^3 , то (N_A — число Авогадро)

$$\varphi = N_A c V / M,$$

и характеристическая вязкость $[\eta]$ (3,68) равна

$$[\eta] = \nu \frac{N_A V}{M}. \quad (3,70)$$

Для растворов твердых сферических частиц Эйнштейн получил $\nu = 2,5$. Симха [55] провел расчеты для растворов твердых эллипсоидов вращения и нашел, что ν всегда больше 2,5 и зависит от отношения полуосей. (Подробное изложение теории вязкости применительно к растворам макромолекул см. в [48, 53].)

В случае твердых сфер V пропорционально M , и, следовательно, $[\eta]$ от M не зависит. Это справедливо для любых твердых частиц, если их масса и размеры увеличиваются в некотором гомологическом ряду с сохранением подобия формы. Вместе с тем для растворов жестких палочкообразных частиц, у которых длинная ось растет с M , а поперечные размеры постоянны, ν зависит от M . Можно рассматривать такую частицу как вытянутый эллипсоид вращения с отношением полуосей b . Теория дает для $20 \leq b \leq 300$ значения $38,6 \leq \nu \leq 4278$ и

$$[\eta] = KM^{1,7},$$

где K — константа, характерная для данной системы полимер — растворитель.

Гибкие макромолекулы образуют в растворе клубки, частично или полностью проницаемые для растворителя. $[\eta]$ оказывается зависящей от молекулярного веса

$$[\eta] = KM^a, \tag{3,71}$$

причем $0,5 \leq a \leq 1,0$ в зависимости от гидродинамической проницаемости клубка, т. е. от того, в какой мере проходит через него растворитель. Для полностью проницаемого клубка $a = 1,0$. Напротив, для непроницаемого клубка $a = 0,5$. В последнем легко убедиться путем грубого расчета. Непроницаемый клубок можно рассматривать как сферу радиуса

$$r = \sqrt{\bar{h}^2/6} = \gamma M^{0,5},$$

где \bar{h}^2 — средний квадрат расстояния между концами цепи, т. е. величина, пропорциональная M (см. стр. 129). Согласно закону Эйнштейна (3,70) имеем

$$[\eta] = \nu \frac{N_A 4\pi r^3}{3M} = 2,5 \frac{N_A 4\pi \gamma^3 M^{3/2}}{3M} = KM^{0,5},$$

или

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M}. \tag{3,72}$$

Это формула Флори — Фокса [56], справедливая для любого полимера в θ -точке (см. стр. 143). Порядок величины константы Φ легко найти из приведенного расчета. Если концентрация выражена в граммах на децилитр, то $\Phi \sim 10^{21}$. Опыт дает для большинства изученных полимеров $\Phi = 2,2 \cdot 10^{21}$. Как показали

Птицын и Эйзнер [57], при температуре, отличной от θ -точки, в хорошем растворителе, в котором существенны объемные эффекты,

$$[\eta] = KM^{0,5+\varepsilon}, \quad (3,73)$$

причем ε обычно варьирует от 0,2 до 0,3, но может достигать и 0,5. В θ -точке $\varepsilon = 0$.

Очевидно, что формула (3,71) универсальна — она применима как к жестким, так и к гибким частицам. Для жестких сфер $a = 0$, для длинных жестких стержней $a = 1,7$, для гибких макромолекул, как уже сказано, $0,5 \leq a \leq 1,0$.

Соотношение $[\eta] = KM^{1,7}$, полученное для жестких длинных частиц, оказалось справедливым для растворов вируса табачной мозаики, а также для сравнительно коротких полипептидных цепей.

Формулу (3,71) можно применить для определения м. в. полимера, если из независимых данных известны K и a .

Наилучшим абсолютным методом измерения м. в. и молекулярно-весовых распределений, особенно широко применяемым в биофизике, биохимии и молекулярной биологии, является *седиментационный*. Метод состоит в осаждении макромолекул под действием центробежной силы в ультрацентрифуге, вращающейся со скоростью порядка $10^4 - 10^5$ об/мин. Центробежное ускорение при этом во много раз превышает ускорение силы тяжести g . В современных ультрацентрифугах оно доходит до 350 000 g (число оборотов в минуту 70 000). Кювета с раствором полимера помещается в ротор центрифуги. Кювета представляет собой цилиндр с прозрачными окнами из кристаллического кварца. Через кювету проходит пучок света, и наблюдение за седиментацией производится оптическими методами. Впервые седиментация в ультрацентрифуге была применена к изучению полимеров Сведбергом в 1925 г. Подробное описание экспериментальных методов приведено в [48, 58].

Если скорость седиментаций значительно превосходит скорость диффузии макромолекул, то они осаждаются. В первоначально гомогенном растворе образуются две области — чистый растворитель и раствор. Между ними находится переходная зона, в которой концентрация полимера меняется от нулевого до некоторого максимального значения. По мере седиментации эта зона и ее граница перемещаются. Измеряется скорость движения границы по направлению к дну кюветы, т. е. от оси вращения ротора.

На макромолекулу действует центробежная сила $V\rho_M\omega^2x$, где V — объем макромолекулы, ρ_M — ее плотность, ω — угловая скорость ротора, x — расстояние до оси вращения. Но макромолекула находится в растворе. Следовательно, на нее действует ар-

химедова сила, и эффективная центробежная сила равна $V(\rho_M - \rho_0)\omega^2 x$, где ρ_0 — плотность растворителя. Эта сила уравновешивается силой трения при поступательном перемещении $x \dot{x}$ (κ — коэффициент трения). Тогда в расчете на 1 моль получим

$$N_A V \rho_M (1 - \bar{V} \rho_0) \omega^2 x = \kappa \frac{dx}{dt},$$

где $\bar{V} = \rho_M^{-1}$ — удельный парциальный объем макромолекулы. Но

$$N_A V \rho_M = M,$$

и для разбавленных растворов κ выражается через коэффициент диффузии D (формула Эйнштейна) следующим образом:

$$\kappa = \frac{RT}{D}. \quad (3,74)$$

Итак, мы получили формулу, названную именем Сведберга:

$$M = \frac{RTs}{(1 - \bar{V} \rho_0) D}, \quad (3,75)$$

где s — коэффициент седиментации

$$s = \frac{1}{\omega^2 x} \frac{dx}{dt} \equiv \frac{1}{\omega^2} \frac{d \ln x}{dt}. \quad (3,76)$$

Размерность s — сек, единица коэффициента седиментации — сведберг, $1 S = 10^{-13}$ сек.

На ультрацентрифуге измеряется коэффициент седиментации, определяющий скорость перемещения седиментационной границы. На рис. 3.15 показана седиментационная диаграмма для белка β -лактоглобулина. В ультрафиолетовом свете сфотографированы последовательные во времени положения седиментирующей границы. Измерив s , коэффициент диффузии D , а также ρ_M и ρ_0 , можно определить M . Величина s зависит от концентрации раствора вследствие гидродинамического взаимодействия макромолекул. Значение s , экстраполированное к нулевой концентрации,

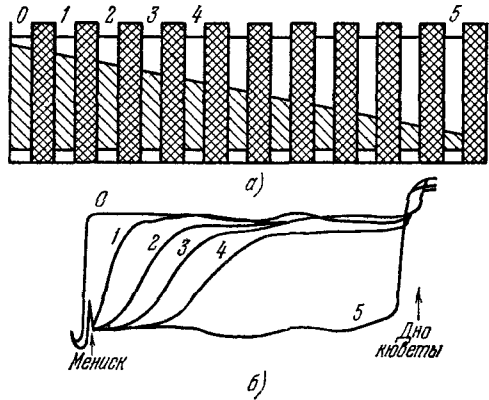


Рис. 3.15. Седиментационная диаграмма для β -лактоглобулина.

а) Фотографии седиментирующей границы в последовательные моменты; б) результаты фотометрирования.

$$s_0 = \lim_{c \rightarrow 0} s, \quad (3,77)$$

называется *константой седиментации*. Значения M и s_0 зачастую симпатны, хотя и не пропорциональны. В табл. 3.2 приведены некоторые значения M и s_0 для белков.

Таблица 3.2

Значения M и s_0 (в сведбергах) для некоторых белков

Название белка	M	s_0	Название белка	M	s_0
Рибоуклеаза	13 700	1,64	Глицеральдегидфосфатдегидрогеназа	122 000	7,0
Лизоцим	14 100	1,9	γ -глобулин человека	185 000	7,4
Миоглобин	17 600	2,04	Фибриноген человека	450 000	9,0
Цитохром c	22 400	2,5	Каталаза	240 000	11,0
Трипсин	23 800	2,5	Фикоэритрин	290 000	12,0
Пепсин	35 000	3,3	Уреаза	630 000	18,6
Сывороточный альбумин человека	65 000	4,3	Актомиозин кролика	$5 \cdot 10^6$	35,0
Гемоглобин	68 000	4,5	Гемоцианин	$9 \cdot 10^6$	103,0

При меньших числах оборотов ультрацентрифуги может установиться равновесие вследствие равенства встречных седиментационного и диффузионного потоков. Если коэффициент диффузии D достаточно велик, то равновесие устанавливается достаточно быстро и наблюдается равновесное распределение вещества.

Если c — концентрация растворенного вещества на расстоянии x от оси вращения, зависящая от времени, то число молекул, седиментирующих за время dt через единицу поверхности, перпендикулярной x , равно

$$c \frac{dx}{dt} dt,$$

где dx/dt — скорость седиментации на расстоянии x . За то же время dt количество диффундирующего через то же сечение растворенного вещества равно

$$D \frac{dc}{dx} dt.$$

В равновесии

$$c \frac{dx}{dt} = D \frac{dc}{dx}. \quad (3,78)$$

Но, согласно (3,75) и (3,76),

$$\frac{dx}{dt} = s\omega^2 x = \frac{M(1 - \bar{V}\rho_0)}{RT} D\omega^2 x,$$

и мы получаем для молекулярного веса второе уравнение Сведберга, уже не содержащее коэффициента диффузии,

$$M = \frac{RT}{(1 - \bar{V}\rho_0) \omega^2 x} \frac{d \ln c}{dx}. \quad (3,79)$$

Интегрируя это уравнение в интервале между двумя точками, находящимися на расстояниях x_1 и x_2 от оси вращения, имеем

$$M = \frac{2RT}{(1 - \bar{V}\rho_0) \omega^2} \frac{\ln (c_2/c_1)}{x_2^2 - x_1^2}. \quad (3,80)$$

Для определения M обычно применяется метод Арчибалда [48, 58, 59], требующий гораздо меньшего времени, чем описанные выше методы, и малых количеств вещества. Исследуется не само равновесие, но приближение к нему. Поток вещества через мениск и дно кюветы равен нулю независимо от достижения равновесия. Следовательно,

$$\frac{1}{x_m} \frac{1}{c_m} \left(\frac{dc}{dx} \right)_m = \frac{1}{x_b} \frac{1}{c_b} \left(\frac{dc}{dx} \right)_b = \frac{s\omega^2}{D}.$$

Индекс m относится к мениску, b — к дну кюветы. Находим отсюда

$$\left. \begin{aligned} M &= \frac{RT}{(1 - \bar{V}\rho_0) \omega^2} \frac{(dc/dx)_m}{x_m c_m}, \\ M &= \frac{RT}{(1 - \bar{V}\rho_0) \omega^2} \frac{(dc/dx)_b}{x_b c_b}. \end{aligned} \right\} \quad (3,81)$$

Для гомогенного полимера эти две величины M совпадают друг с другом.

В 1957 г. был предложен новый метод седиментационного анализа, нашедший широкое применение в молекулярной биологии и биофизике, в частности при исследовании нуклеиновых кислот (см. ниже гл. 8) — *метод седиментации в градиенте плотности* [60].

В концентрированном растворе низкомолекулярного вещества, в частности в солевом растворе, при длительном ультрацентрифугировании устанавливается градиент концентрации, или, что то же самое, градиент плотности $d\rho_0/dx$. Если поместить в такой раствор, служащий здесь растворителем, макромолекулы, то в силу пропорциональности s и $(1 - \bar{V}\rho_0)$, где ρ_0 — по-прежнему плотность растворителя, они будут располагаться в той части кюветы, в которой $s = 0$, т. е. $\bar{V}\rho_0 = 1$, или $\rho_0 = \rho_M$. Иными словами, макромолекулы локализируются в той области кюветы, где плотность концентрированного солевого раствора совпадает с плотностью макромолекул и, значит, плотность ρ_M можно измерить непосредственно. Гетерогенная смесь макромолекул

разделяется, и при использовании этого метода наблюдается целый спектр плотностей. Полоса в таком спектре несколько размазана вследствие диффузии. Распределение концентраций в полосе, т. е. в зоне локализации макромолекул, становится гауссовым:

$$c = c_0 \exp(-x^2/2\sigma^2), \quad (3,82)$$

где c_0 — концентрация, отвечающая центру полосы. Дисперсия гауссова распределения σ характеризует ширину полосы. Расчет показывает, что

$$\sigma^2 = RT\rho_0 / \left(M \frac{d\rho}{dx} \omega^2 x \right), \quad (3,83)$$

где ρ_0 — плотность в центре полосы. Из определения зависимости $\ln c$ от x^2 находим σ^2 и, следовательно, молекулярный вес M (подробное описание метода см. в [48, 58, 61]).

Мы видим, что диффузия служит одним из определяющих факторов в седиментационных процессах. В методе, основанном на измерении скорости седиментации, необходимы прямые определения коэффициента диффузии D . Диффузия создает возможность определения M в методе седиментации в градиенте плотности. Вместе с тем изучение диффузии дает информацию о подвижности макромолекул и, тем самым, об их геометрических и гидродинамических свойствах.

Диффузия возникает вследствие градиента концентрации. Диффузионный поток в направлении x равен (первое уравнение Фика)

$$J = -D \frac{dc}{dx}. \quad (3,84)$$

Но в нестационарных условиях концентрация изменяется вследствие диффузии, т. е. меняется и поток. Имеем

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}.$$

Отсюда получаем второе уравнение Фика

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (3,85)$$

и, если D не зависит от x ,

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (3,86)$$

Экспериментальная задача состоит в измерении D . Для этого оптическими методами определяется градиент концентрации. В специальной кювете осторожно наслаивают друг на друга раствор и чистый растворитель и исследуют преломление или интерференцию света. Принципы действия и устройство современных диффузометров описаны в [48].

Формула Эйнштейна (3,74) справедлива для идеального раствора. Растворы полимеров далеко не идеальны. Уравнение Эйнштейна следует из закона Вант-Гоффа для осмотического давления (3,65). Из реального соотношения (3,67) получается

$$D = \frac{1}{f} (kT + 2VMc + 3CMc^2 + \dots) \quad (3,87)$$

и, значит, D зависит от концентрации.

Коэффициент трения κ зависит от формы макромолекулы и ее проницаемости для растворителя. Для твердых сфер справедлив закон Стокса (r — радиус сферы)

$$\kappa_{сф} = 6\pi\eta_0 r. \quad (3,88)$$

В случае твердых эллипсоидов вращения коэффициенты трения при движении частицы в направлении, параллельном (κ_{\parallel}) и перпендикулярном (κ_{\perp}) оси эллипсоида, различны. Обе величины κ_{\parallel} и κ_{\perp} зависят от отношения осей b . Так, для весьма вытянутого эллипсоида ($b > 10$)

$$\kappa_{\parallel} = \frac{4\pi\eta_0 L}{2 \ln 2b - 1}, \quad \kappa_{\perp} = \frac{8\pi\eta_0 L}{2 \ln 2b + 1},$$

где L — длина главной оси эллипсоида. Практически наблюдаемое среднее значение дается выражением

$$1/\kappa = 1/3 (1/\kappa_{\parallel} + 2/\kappa_{\perp}),$$

и при $b > 10$

$$\kappa = \frac{3\pi\eta_0 L}{\ln 2b}. \quad (3,89)$$

Коэффициент трения для эллипсоида больше, чем для сферы того же объема.

Формулу (3,88) можно переписать в виде

$$\kappa_{сф} = 6\pi\eta_0 (3V/4\pi)^{1/3},$$

где V — объем сферы. Для эллипсоида

$$\kappa = 6\pi\eta_0 (3V/4\pi)^{1/3} \kappa/\kappa_{сф}. \quad (3,90)$$

Отношения $\kappa/\kappa_{сф}$ для частиц равного объема известны (см. [43]). Они зависят только от b . Следовательно, зная V , т. е. M и плотность, можно определить b по измерениям κ , т. е. D . Так как макромолекулы белков в нативном состоянии являются твердыми частицами (см. ниже гл. 4), изучение диффузии служит прямым методом определения их формы.

Теория поступательного трения гибких цепных макромолекул, естественно, более сложна. Она строится на тех же основаниях, что и теория вязкости, — в обоих случаях речь идет о гидродинамике. Измерения диффузии позволяют найти статистические линейные размеры макромолекул [48].

§ 3.7. ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ

Богатую информацию о макромолекулах — об их молекулярном весе, размерах и форме — дает исследование *рассеяния света*. Рассеяние света — важнейшее явление молекулярной оптики, изучение которого позволяет получать ценные и разнообразные сведения о строении и свойствах молекул, жидкостей и твердых тел [62, 63].

Совершенно однородная среда не должна рассеивать света — вторичные световые волны, излучаемые электронами молекул, возбужденными падающей волной, когерентны и гасят друг друга по всем направлениям, кроме разрешенных законами геометрической оптики. Однако в любой среде всегда имеются флуктуации — отклонения от равномерного распределения положений и ориентаций молекул. Свет рассеивается на флуктуациях плотности и флуктуациях ориентаций в газах и жидкостях, на флуктуациях концентраций в растворе.

Под действием электрического поля световой волны E_0 в объеме вещества \tilde{V} , малом по сравнению с λ^3 , где λ — длина световой волны, индуцируется диполь, излучающий вторичные волны. Электрическое поле вторичной волны в точке, находящейся на расстоянии r от диполя, выражается формулой

$$E_{\theta} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2 r} \rho \sin \theta, \quad (3,91)$$

где $\rho = |\mathbf{p}|$ — величина индуцированного дипольного момента, θ — угол между векторами \mathbf{r} и \mathbf{p} (т. е. E_0). Дипольный момент объема \tilde{V} равен

$$\mathbf{p} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \tilde{V} E_0, \quad (3,92)$$

где $\varepsilon = n^2$ — квадрат показателя преломления вещества. При наличии флуктуаций

$$\varepsilon = \bar{\varepsilon} + \Delta\varepsilon \quad (3,93)$$

и

$$\mathbf{p} = \bar{\mathbf{p}} + \Delta\mathbf{p} = \frac{\bar{\varepsilon} - 1}{4\pi} \tilde{V} E_0 + \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} \tilde{V} E_0. \quad (3,94)$$

Так как рассеяние определяется только флуктуациями, величина напряженности электрического поля световой волны, рассеянной объемом \tilde{V} , равна

$$E_{\theta}^s = \frac{4\pi^2}{\lambda^2 r} \frac{\Delta\varepsilon}{4\pi} E_0 \tilde{V} \sin \theta \quad (3,95)$$