

پراکندگی نور (۱)

Diffusion de la lumière
par Claude STRAZIELLE
Maître de Recherches au Centre de Recherches sur les
Macromolécules de Strasbourg (C. N. R. S.)
et Gilbert WEILL
Professeur à L'Université Louis - Pasteur (Strasbourg L)

ترجمه: دکتر محمد قرظی

واژه‌های کلیدی:

پراکندگی نور، جرم مولکولی، ابعاد، پلیمرهای نیمه بلوری، فلوتورسانس،
نمّ ضریب شکست.

پراکندگی نور یکی از معمولترین روشهای تعیین متوسط وزنی جرم مولکولی است. پدیده پراکندگی نور توسط ذرات ریز بیان علت رنگ آسمان است و یا اثر تیندال Tyndall در یک محلول کلوئیدی در معرض تابش، مثال دیگری از این پدیده است. اصول پراکندگی نور توسط رایلی Rayleigh در سال ۱۸۷۱ میلادی هنگام بررسیهای درباره گازها توصیف گردید و مشخص گردید که ذره در مقایسه با طول موج پرتوهای تابشی کوچک است. نور یک موج الکترومغناطیسی است، که توسط برهم کنش یک میدان الکتریکی و یک میدان مغناطیسی که هر دو حول زاویه‌های قائم نسبت به یکدیگر در جهت انتشار، در حال نوسان می‌باشند، تولید می‌شود. وقتی که یک دسته شعاع نورانی به آنها یا مولکولهای رسانه تصادم می‌کند، الکترونها مختل یا جابهجا می‌شوند و در اطراف مولکولهای تعادلی خردشان با فرکانس یکسان به صورت شعاع تحریک کننده، نوسان می‌کنند. این پدیده، یک حالت دو قطبی گذرا در آنها یا مولکولها، که به صورت مراکز پراکندگی ثانوی با انتشار موجی انرژی جذب شده در تمام راستاها عمل می‌کنند، ایجاد می‌کند. یعنی پراکندگی به وقوع می‌پیوندد. مقاله مذکور به تفصیل پدیده پراکندگی و سپس اندازه گیری جرم و ابعاد مولکولی را مورد بحث قرار می‌دهد.

Key Words:

Light scattering, Molecular weight, Dimensions, Semi - crystalline polymers. Fluorescence, Increment of the refraction index

هر اتم یا مولکول تحت تأثیر تابش نوری و در غیاب هر نوع فرایند جذب، به میدان الکترومغناطیسی با نوسان چگالی الکترونی خود بسا فرکانس نور تابنده پاسخ می‌دهد. بنابراین می‌توان آن را مانند یک دو قطبی الکتریکی نوسانگر دانست که در کل فضا، یک میدان مغناطیسی پخش شده تشعشع می‌کند. از چنین مجموعه دو قطبی دو نتیجه بنیادی به دست می‌آید:

الف - یک قسمت از نور - هر قدر هماهنگی میان اوضاع مختلف دو قطبی‌ها ضعیفتر باشد و نیز هر اندازه تداخل میان دامنه‌های نوری که آنها تشعشع می‌کنند کمتر تخریبی باشد، این قسمت از نور قوی‌تر است. این نور در راستاهای مخالف راستای انتشار پراکنده می‌شود مثلاً ظهور پدیده‌های شناخته شده‌ای از قبیل: گسرد و غبار رقصان در پرتو خورشید، رنگ آبی آسمان (بیناب نور پراکنده شده که نسبت به بیناب خورشید قوی‌تر می‌شود، تشعشعات با کمترین طول موج) و دوده‌هاست.
ب - حتی در راستای انتشار، دامنه امواج پراکنده شده بدون دگر فازی یا یکدیگر جمع می‌شوند. این امر به معنای کند شدن ساده انتشار بوده و با تغییر نماد شکست بیان می‌شود و بدین گونه روشنتر به چگالی آنها یا مولکول‌ها و به قطبش پذیری آنها ارتباط می‌یابد. واضح است که به این طریق می‌توان از سنجش شدت پراکنده شده، نماد شکست، تعداد آنها یا مولکول‌ها را در واحد حجم بدست آورد. این امر اساس یکی از اولین سنجش‌های دقیق عدد آووگادرو به کمک پراکندگی نور در یک گاز است [11].

اگر محلولی را مجموعه‌ای از مولکول‌های حل شده در نظر بگیریم که بدون همبستگی وضعیتی بوده و نسبت به حلال اختلاف قطبش پذیری ناشی از نماد شکست داشته باشند، به آسانی می‌توان فهمید که با شناخت غلظت وزنی و جرم مولکولی ماده حل شده، پراکندگی نور می‌تواند یک روش انتخابی برای سنجش تعداد مولکول‌های محلول باشد [12].

با این همه باید این واقعیت را در نظر داشت که اگر محلول دارای ابعادی غیر قابل چشم‌پوشی نسبت به طول موج باشد، دو قطبی‌های گوناگون شبه نقطه‌ای، که در آنها می‌توان طول موج را تجزیه کرد، دارای همبستگی وضعیتی هستند. نتیجه تداخل آنها، تغییری است که در شدت نور پراکنده شده بر حسب زاویه مشاهده رخ می‌دهد و اطلاعاتی درباره ابعاد و شکل ذرات پراکنده کننده به دست می‌دهد.

وجود همبستگی در محلول‌های رقیق ایجاب می‌کند که سنجش‌ها با برونیایی تا غلظت صفر انجام گیرد، اما با تغییر غلظت اطلاعاتی در مورد برهم کنش ترمودینامیکی در محلول فراهم می‌شود. علاوه بر این پراکندگی نور، با استفاده از تمام امکانات خود، می‌توان اطلاعات دقیقی در مورد چند مولکولی بودن و ناسانگردی نوری مولکول‌ها به دست دهد. با وجود این ضرورت دارد که از اعتبار شرایط اندازه‌گیری، چه از لحاظ نظری (در مورد ذرات درشت با اندازه بسیار متفاوت با محلول و در مورد دستگاه‌های

با بیش از دو مؤلفه و غیره...) و چه از نظر عملی (غبارزدایی از محلول‌ها، جذب و فلوتورسانس انواع محلول‌ها و غیره) مطمئن شد.

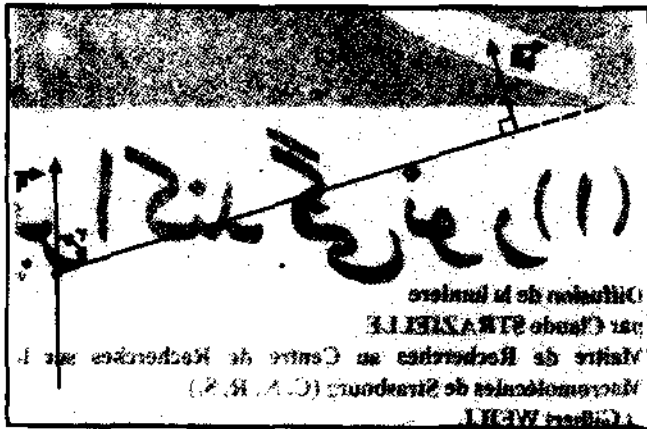
بررسی پدیده پراکندگی نور، در زمینه تعیین ویژگی‌های انواع مولکول‌های درشت مصنوعی یا طبیعی و کلونیدها امروزه به عنوان یک روش تحلیلی به کار گرفته شده و اخیراً کاربردهای وسیعی با پیدایش چشمه‌های نوری همدم، یعنی لیزرها یافته است. سنجش‌های همبستگی زمانی شدت نور پراکنده شده نیز کاربردهای وسیعی پیدا کرده است. بدین ترتیب دسترسی به اطلاعات درباره سرعت‌های ذرات در محلول، چه سرعت‌های اتفاقی مربوط به پخش براونی و چه سرعت‌های جابه‌جایی ناشی از اثر یک میدان خارجی نظیر میدان الکتریکی با استفاده از پدیده الکتروفورز حاصل شده است.

پایه‌های نظری

محاسبات با یکاهای SI انجام گرفته است. اغلب کتابهای مرجع دستگاه c.g.s را به کار برده‌اند. اختلاف حاصل از این بابت در رابطه‌های واسطه‌ای روی نتایج به دست آمده حذف شده است.

گاز کامل یا مولکول‌های هسانگرد

این حالت نظری برای گاز رقیق یا مولکول‌های کوچک نسبت به طول موج به کار می‌رود. از همبستگی‌های وضعیتی در اینجا می‌توان چشم پوشید و ذرات را مشابه با دو قطبی‌های نقطه‌ای در نظر گرفت.



شکل - ۱: میدان تشعشع شده توسط دو قطبی نقطه‌ای در فاصله r

نسبت رایلی در نور قطبیده

دامنه مؤلفه الکتریکی E_{θ} میدان الکترومغناطیسی تشعشع شده توسط یک دو قطبی نوسان کننده «هرتز» با گشتاور \vec{p} ، در یک نقطه مشخص شده با فاصله r و زاویه γ (شکل ۱) از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$E_{\theta} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{d^2 p}{dt^2} \frac{\sin \gamma}{r^2} \quad (۱)$$

C سرعت نور در خلأ و \vec{E}_{θ} عمود بر \vec{p} در صفحه (\vec{p}, \vec{r}) و t زمان e_0

در اینجا دو قطبی در اثر میدان الکتریکی E_0 القای می شود و E_1 میدان الکتریکی موج تابنده روی مولکول با قطبش پذیری α است:

$$P = \alpha \epsilon_0 E_0 \exp(i\omega t) \quad (2)$$

برای یک گاز رقیق شده، میدان مؤثر روی مولکول برابر میدان E_0 با نیمی ω موج تابشی است. میدان تشعشع شده توسط سایر دو دو قطبی های محیط دخالت قابل توجهی ندارد. دامنه میدان پراکنده شده از تلفیق روابط (1) و (2) چنین به دست می آید:

$$E_d = \frac{\omega^2}{4\pi c^2 r} \alpha E_0 \exp[i(\omega t - \phi(r))] \sin \gamma \quad (3)$$

$\phi(r)$ دگرگازی میدان میان ذره و نقطه P است. شدت موج پراکنده شده توسط مجموعه ای از N مولکول، برابر حاصل ضرب مجموع دامنه های میدانهای پراکنده شده در اندازه مختلط همیوخ است.

$$I = \left(\frac{\omega^2}{4\pi c^2 r} \right) \sin^2 \gamma \sum_p \{ \alpha E_0 \exp[i(\omega t - \phi_p)] \} \sum_p \{ \alpha E_0 \exp[-i(\omega t - \phi_p)] \} \quad \text{و یا:}$$

$$I = \frac{\omega^2}{16\pi^2 c^2 r^2} \alpha^2 E_0^2 \sin^2 \gamma \sum_p \sum_p \exp[-i(\phi_p - \phi_p)]$$

در غیاب همبستگیهای میان وضعیت مولکولها، جملات مجموعه $\sum_p \sum_p \exp[-i(\phi_p - \phi_p)]$ صفر می شود مگر برای $a=b$ و شدت موج پراکنده شده مجموع شدتهای امواج پراکنده شده توسط هر کدام از مولکولهاست:

$$I = N \frac{\omega^2}{16\pi^2 c^2 r^2} \alpha^2 E_0^2 \sin^2 \gamma = N \frac{\pi^2}{\lambda_0^2} \alpha^2 E_0^2 \sin^2 \gamma \quad (4)$$

که $\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega}$ طول موج پرتو تابشی در خلأ است.

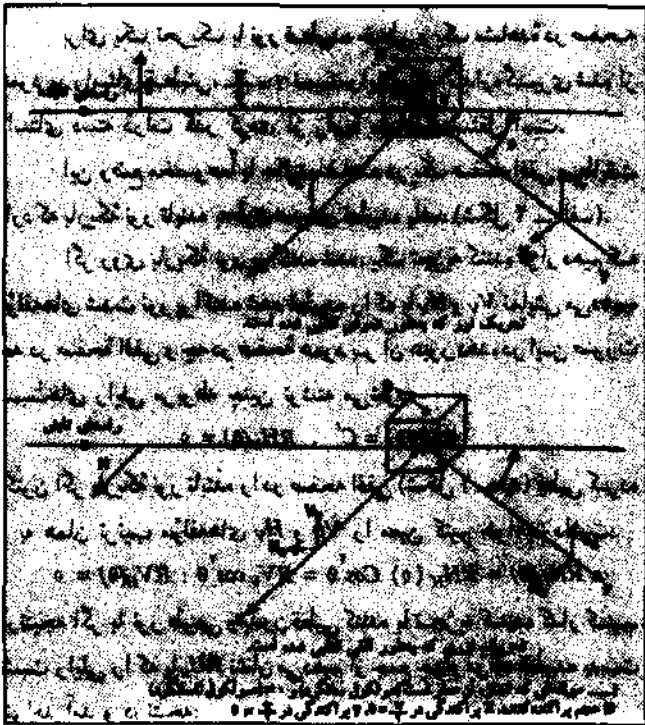
این قانون به شکل λ_0^{-2} جابه جایی بنیابی شدت موج پراکنده شده را به سمت طول موجهای کوتاه تشریح می کند (در مقدمه راجع به رنگ آبی آسمان به آن اشاره شده است).

برای فراتر رفتن از فاصله مشاهده r دیفوزیون (*diffusion*) را با نسبت واپلی R نسبت شدت موج پراکنده شده در یک حجم واحد با روشنایی $\frac{E_0^2}{r^2}$ از محیط پراکنده کننده مشخص می کنند.

$$R = \frac{\pi^2}{\lambda_0} N \alpha^2 \sin^2 \gamma \quad (5)$$

α مربوط به ضریب شکست n گاز است:

$$n^2 - 1 = N \alpha = \frac{N A d}{M} \alpha \quad (6)$$



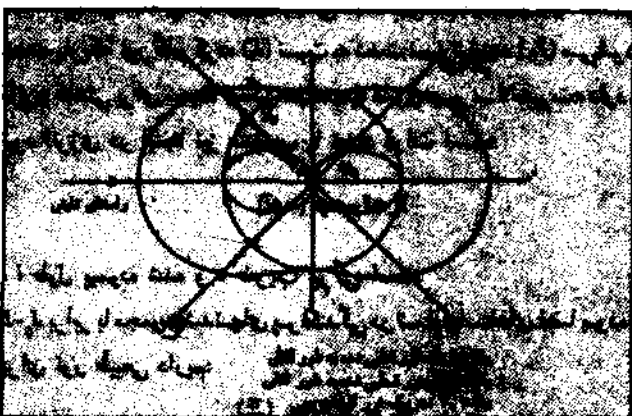
شکل ۲: مولفه های قطبی شده شدت پراکنده شده

d ، جرم حجمی و M جرم مولکولی و N_A عدد آووگادرو است. n و α توابعی از تواتر هستند که دورتر از باندهای جذب با رابطه پاشندگی درود (*Drude*) نمایش داده می شوند:

$$n^2 = n_\infty^2 - \frac{A}{\lambda_0^2}$$

که در آن A ثابت است. با ترکیب روابط (5) و (6) رابطه زیر بدست می آید:

$$R = \frac{\pi^2}{\lambda_0} (n^2 - 1)^2 \frac{M}{N_A d} \sin^2 \gamma \quad (7)$$



شکل ۳: نمودار تشعشع (8): ذرات سانگرو با ابعاد کوچک در قبال طول موج

برای یک تحریک با نور قطبیده خطی و یک مشاهده در صفحه عمود بر راستای قطبش، $\gamma = \frac{\pi}{4}$ نسبت رایلی R، اندازه گیری شده از راستای دسته ذرات گذر کرده، از زاویه مشاهده مستقل است.

این وضع مخصوصاً با حالت مشاهده در یک صفحه افقی مطابقت دارد که باریکه نور تابنده به طور عمودی قطبیده باشد (شکل ۲ - الف).

اگر روی باریکه نور پراکنده شده، یک تجزیه کننده قرار دهیم که مؤلفه‌های شدت نور پراکنده شده قطبیده را که با H_V و V_V نمایش می‌دهیم، چه در صفحه افقی و چه در صفحه عمود بر آن عبور دهد، در این صورت نسبت‌های رایلی مربوطه چنین نوشته می‌شود:

$$RV_V(\theta) = C' \quad , \quad RH_V(\theta) = 0$$

اکنون اگر باریکه نور تابنده را در صفحه افقی (شکل ۲ - ب) قطبی کرده و به همان ترتیب مؤلفه‌های H_V و V_H را معین کنیم خواهیم داشت:

$$RH_H(\theta) = RH_H(0) \cos^2 \theta = RV_V \cos^2 \theta : RV_H(\theta) = 0$$

در نتیجه اگر با نور طبیعی و بدون قطبی کننده یا تجزیه کننده کار کنیم، نسبت رایلی را که با RU_H نشان می‌دهیم از جمع چهار مؤلفه قطبیده بدست خواهد آمد و در نتیجه:

$$RU_H(\theta) = RU_H\left(\frac{\pi}{4}\right) (1 + \cos^2 \theta)$$

برای گاز با ذرات، رابطه γ به رابطه زیر تبدیل می‌شود:

$$RU_H(\theta) = \frac{\pi^2}{2\lambda_0} (n^2 - 1)^2 \frac{M}{N_{Ad}} (1 + \cos^2 \theta) \quad (A)$$

ضریب $\frac{1}{2}$ ناشی از آن است که در نور طبیعی روشنایی دو مرتبه بیشتر از نور قطبیده است. تغییرات زاویه‌ای نسبت‌های رایلی، با نور قطبیده و غیر قطبیده، در دستگاه مختصات قطبی (نماد گسیل) در شکل ۳ بر حسب θ نمایش داده شده است.

تیرگی

بخش قسمتی از انرژی نورانی تابنده در تمام فضا موجب کاهش شدت باریکه نور گذر کرده (I_1) نسبت به شدت نور تابنده (I_0) می‌شود. قانون کاهش برای محیط همگن شباهت به قانون «بیر - لامبرت» دارد و نبود انرژی در اینجا نیز متناسب با تعداد ذرات است:

$$I_1 = I_0 \exp(-\pi l)$$

l طول پیموده شده و π ضریب تیرگی است.

$I_0 - I_1$ برابر با مجموع شدت‌های پراکندگی در تمام راستاهای فضا بوده و برای نور طبیعی داریم:

$$\pi = \frac{16\pi}{3} RU_H\left(\frac{\pi}{4}\right)$$

گاز چگال یا مایع

دو مورد از فرضیات مبحث نسبت رایلی در نور قطبیده درباره گاز چگال به کار نمی‌رود.

الف) میدان الکتریکی (E_0) که ذره را تحت تأثیر قرار می‌دهد میدان درونی است که مجموع میدان موج تابنده (E_0) و میدان تشعشع شده (E_s) توسط مجموعه دو قطبی هاست. با اعمال تقریب یک توزیع کروی، رابطه ۶ باید با رابطه «لورنتز - لورنتز» جایگزین شود:

$$\frac{3 \epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{3 n^2 - 1}{n^2 + 2} = \alpha \frac{N_{Ad}}{M} \quad (9)$$

که رابطه میان ثابت دی الکتریک نسبی ϵ_r ، ضریب شکست در نواترهای نوری را در نظر می‌گیرد.

ب) همبستگی‌های میان وضعیت‌های ذرات، دیگر اتفاقی نیست بلکه نشان دهنده یک تابع توزیع $g(r)$ می‌باشد که توزیع «مکسول - بولتزمن» «یک پتانسیل اندرکنش» میان مولکولی $U(r)$ را منعکس می‌سازد. یک محاسبه دقیق از تداخل‌ها می‌تواند شدت موج پراکنده شده را بر حسب $g(r)$ تشریح کند [2]. اما ترجیح می‌دهند استدلال ترمودینامیکی را که شدت پراکندگی نور را به مقادیر ماکروسکوپی سنجش پذیر ارتباط می‌دهد به کار ببرند.

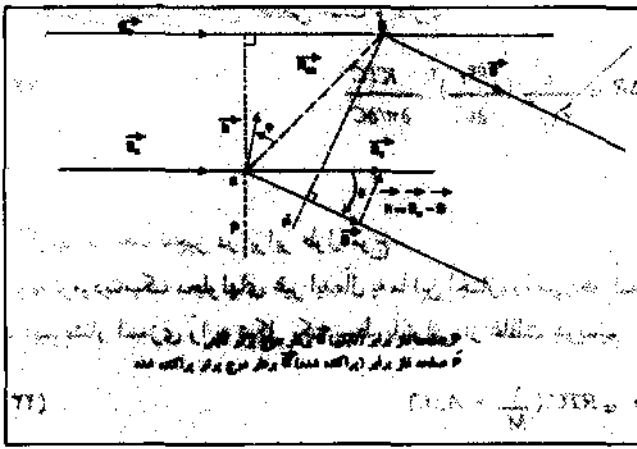
درواقع اگر محیط کاملاً منظم و تراکم ناپذیر بود، می‌توانستیم برای هر راستایی بجز $\theta = 0$ حجم‌های ΔV_a و ΔV_b را که ابعاد آنها در قبال λ_0 قابل چشم‌پوشی است، دو به دو جمع کنیم به نحوی که $\phi_a - \phi_b = \pi$ میدانهای پراکنده شده در این شرایط در تقابل فاز خواهند بود. شدت موج پخش شده برای تمام زاویه‌های $\theta \neq 0$ صفر خواهد شد.

بنابراین اگر چگالی مایع، یعنی تعداد N_1 مولکولها در حجم ΔV از حجمی به حجم دیگر تغییر کند، دامنه پراکنده شده توسط اجسام مختلف نیز تغییر کرده و کسر کوچکی از دامنه‌های پراکنده شده با تداخل جبران نمی‌شود. چون جرم حجمی مایع خیلی بیشتر از گاز است، تغییر اندازه N_1 نسبت به تعداد کل ذرات گاز در حجم معادل، بیشتر خواهد بود. در این حالت شدت پراکنده شده توسط یک مایع نیز بیشتر از یک گاز است.

با توجه به استدلال مبحث «نسبت رایلی» ارزیابی مطلب فوق بسیار آسان است. برای هر ذره حجم ΔV را می‌گذاریم که در برابر λ_0 به مقدار کافی کوچک باشد تا بتوان آن را شبیه یک دو قطبی نقطه‌ای دانست. اما این حجم باید آنقدر مولکول داشته باشد که بتوانیم نتایج ترمودینامیک ماکروسکوپی را در آن اعمال کنیم. با پیش فرض استقلال تغییرات در حجم تنها قسمت دو قطبی القا شده که در پراکندگی دخالت می‌کند $\Delta \vec{p}$ است که با تغییر $\Delta \epsilon_r$ مطابقت دارد.

ϵ_r میان ثابت دی الکتریک نسبی عنصر حجم و مقدار متوسط آن است. اینک دوباره به رابطه ۲ رجوع کرده و آن را به شکل زیر می‌نویسیم:

$$\Delta \vec{p} = \epsilon_r \Delta \epsilon_r \Delta V E_0 \quad (10)$$



با وارد کردن این مقدار در رابطه تشعشع دوقطبی «هرتز» (معادله ۱) و تعمیم آن روی تمام دوقطبی‌ها مانند قبل، رابطه زیر بدست می‌آید:

$$RU_{\nu}(\pi) = \frac{\pi^2}{2\lambda_0} \sum_{\nu}^N \Delta \epsilon_r^{\nu} \Delta V^{\nu} \quad (11)$$

N ، تعداد احجام جزئی در واحد حجم است. با در نظر گرفتن اینکه، بنا به تعریف $N\Delta V = 1$ ، بنابراین می‌توان داشت:

$$RU_{\nu}(\pi) = \frac{\pi^2}{2\lambda_0} \frac{1}{N} \sum_{\nu}^N \Delta \epsilon_r^{\nu} \Delta V$$

$$= \frac{\pi^2}{2\lambda_0} \overline{\Delta \epsilon_r^{\nu}} \Delta V$$

$\Delta \epsilon_r^{\nu}$ تغییر مربعی میانگین ثابت دی الکتریک نسبی است. البته مستقیماً $\overline{\Delta \epsilon_r^{\nu}}$ را به متناظر چگالی، $\overline{\Delta d^{\nu}}$ و سپس به تغییر $\overline{\Delta V^{\nu}}$ حجمی که شامل N مولکول است ارتباط می‌دهند:

$$\overline{\Delta \epsilon_r^{\nu}} = \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial d} \right)^{\nu} \overline{\Delta d^{\nu}} = \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial d} \right)^{\nu} \frac{d_{\nu}}{V_{\nu}} \overline{\Delta V^{\nu}} \quad (13)$$

مستقیماً از مشتق لگاریتمی رابطه ۹ محاسبه می‌شود:

$$\frac{\partial \epsilon_r}{\partial d} = \frac{1}{d} \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{3} \quad (14)$$

$\overline{\Delta V_{\nu}}$ از نظریه عمومی تغییرات اینشتین - اسمولوکوفسکی محاسبه می‌شود که برای هر تغییر یک متغیر حالت X را بدست می‌دهد [3]:

$$\overline{\Delta X^{\nu}} = \frac{KT}{\partial^2 F / \partial X^2} \quad (15)$$

F انرژی آزاد «هلمولتز» و K ثابت بولتزمن و T دمای مطلق است. از رابطه فوق مستقیماً نتیجه می‌گیریم:

$$\overline{\Delta V^{\nu}} = KT\beta\Delta V$$

β ضریب تراکم‌پذیری تک دما است.

$$RU_{\nu}(\pi) = \frac{\pi^2}{2\lambda_0} \frac{(n^2 - 1)^2 (n^2 + 2)^2}{9} KT\beta \quad (16)$$

در مجاورت نقطه بحرانی، β خیلی بزرگ می‌شود و تغییرات بسیار مهم است. رابطه ۱۶ رنگ شیری بحرانی را به خوبی تشریح می‌کند [5,6]

محلول مولکولها یا تعلیق ذرات سانگرد

تغییرات غلظت:

در مورد یک محلول یا یک تعلیق رقیق، انحراف $\Delta \epsilon_r$ به اختلاف

شکل ۲- دگرگازی میان میدانهای تشعشع شده توسط دو دوقطبی a و b

قطبش ارتباط دارد. این اختلاف ناشی از تغییر تعداد ذرات در حجم ΔV و نیز جا به جایی مولکولهای حلال توسط مولکولهای محلول با قطبش مختلف ناشی می‌شود. بنابراین می‌توان نوشت:

$$\Delta \epsilon_r = \frac{\partial \epsilon_r}{\partial d} \Delta d + \frac{\partial \epsilon_r}{\partial C} \Delta C \quad (17)$$

ΔC تغییر غلظت است. با فرض مستقل بودن تغییرات چگالی و غلظت

داریم:

$$\overline{\Delta d \Delta C} = 0$$

$$\overline{\Delta \epsilon_r^{\nu}} = \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial d} \right)^{\nu} \overline{\Delta d^{\nu}} + \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial C} \right)^{\nu} \overline{\Delta C^{\nu}} \quad (18)$$

می‌توان فرض کرد که در محلول رقیق، تغییرات چگالی ثابت می‌ماند. مازاد شدت پراکنده شده توسط محلول نسبت به حلال فقط ناشی از تغییرات غلظت است. برای افزونی نسبت رایلی در نور طبیعی و در $\theta = \pi$ داریم:

$$\Delta R = R - R = \frac{\pi^2}{2\lambda_0} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial C} \right)^{\nu} \overline{\Delta C^{\nu}} \Delta V \quad (19)$$

حلال محلول

در این معادله و در دنباله متن به منظور سادگی در نگاشتن، ΔR_{μ} با ΔR جایگزین شده است و بر طبق رابطه ۱۵، $\overline{\Delta C^{\nu}}$ مستقیماً به مشتق پتانسیل شیمیایی μ_1 حلال نسبت به غلظت بستگی دارد.

$$\overline{\Delta C^{\nu}} \Delta V = - \frac{KTCV_1}{\partial \mu_1 / \partial C} \quad (20)$$

V_1 حجم مولی جزئی حلال است.

با استفاده از رابطه میان پتانسیل شیمیایی و فشار اسمزی π داریم:

$$\pi \overline{V_1} = - (\mu_1 - \mu_1^0) \quad (21)$$

$$\Delta R = \frac{\pi^2}{\lambda_0^2} \left(\frac{\partial e_f}{\partial c} \right)^2 \frac{KTC}{\partial n / \partial C} \quad (22)$$

مولکولها با ابعاد ناچیز در برابر طول موج

نظریه ترمودینامیک محلولهای غیر ایده آل به ما این اجازه را می دهد که بتوانیم فشار اسمزی را به شکل یک بسط با توانی از غلظت بنویسیم:

$$\pi = RTC \left(\frac{1}{M} + A_2 C \right) \quad (23)$$

A_2 دومین ضریب ویریل و R ثابت گازهای کامل است.

با جایگزینی $\frac{dn}{dC} = \gamma n \frac{dn}{dC}$ به جای $\frac{\partial e_f}{\partial C}$ خواهیم داشت:

$$\Delta R(\theta) = \frac{\gamma \pi^2}{\lambda_0^2} n^2 \left(\frac{dn}{dC} \right)^2 \frac{C}{N_A \left(\frac{1}{M} + \gamma A_2 C + \dots \right)} (1 + \cos^2 \theta) \quad (24)$$

مشاهده می شود که اگر $A_2 C$ کوچک باشد شناخت $\frac{\Delta R}{C}$ و نمو ضریب شکست $\frac{dn}{dC}$ موجب شناخت M می شود. اگر محلول را به مانند گاز ذرات بررسی می کردیم و مازاد $\Delta \alpha$ قطبش پذیری نسبت به حلال را به جای قطبش پذیری می گذاشتیم می توانستیم به همین نتیجه برسیم:

$$N \Delta \alpha = n^2 - n_0^2 \quad (25)$$

n ضریب شکست محلول با غلظت C و n_0 ضریب شکست حلال است. با منظور کردن $N = N_A C M$ حد رابطه ۲۴ را برای غلظت صفر از روی رابطه ۲۵ بدست می آوریم ولی در عین حال مفهوم آثار غلظت را که حاصل همبستگیهای وضعیتی مربوط به وجود اندرکنش میان مولکولهای حل شده است از دست می دهیم.

ذرات با ابعاد غیر قابل چشم پوشی در برابر طول موج فرمول بندی کلی:

اگر ذرات دارای ابعادی برابر یا بیشتر از حدود $\frac{\lambda}{4}$ (با $\lambda = \frac{c}{\nu}$ طول موج در محلول) باشند دیگر نمی توان آنها را همانند دو قطبی های نقطه ای دانست. در صورتیکه در این شرایط بتوان پذیرفت که میدان E_f روی مجموعه ذره یکنواخت است (تقریب رایلی - جین) می توان آن را به N_f دو قطبی نقطه ای تجزیه کرد و اثر تداخلها میان دامنه های پخش شده توسط قسمتهای مختلف a و b را در یک مولکول حساب کرد. این دگر فازی از اختلاف راه نوری پرتوهای گذرنده از a و b نتیجه می شود که شکل ۴ نشان

دهنده آن است. در صورتیکه \vec{S}_0 و \vec{S} بردارهای موجی با اندازه $\frac{\gamma \pi}{\lambda}$ باشند که در راستای تابش و در راستای پخش شده هستند، خواهیم داشت:

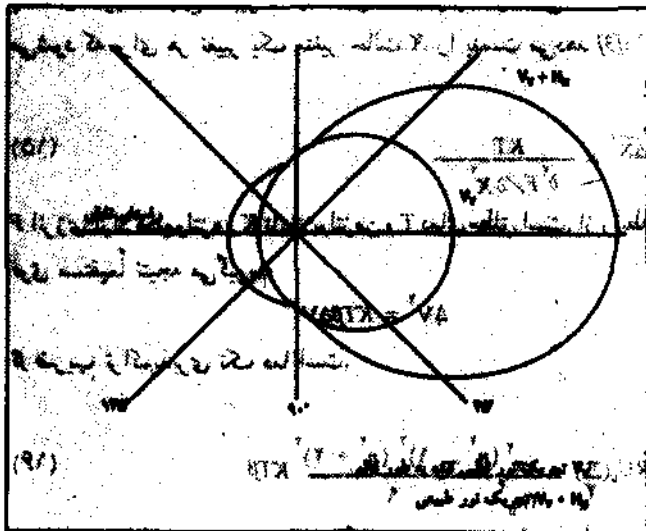
$$\Phi_a - \Phi_b = (\vec{R}_a - \vec{R}_b) \cdot (\vec{S}_0 - \vec{S}) = \vec{R}_{ab} \cdot \vec{h} = h R_{ab} \cos \phi \quad (26)$$

$$\text{و } h = \frac{e \pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \text{ است.}$$

بنابر این ملاحظه می کنیم که در رابطه بالا دگر فازی همواره در راستای انتشار صفر است. مازاد نسبت رایلی برون یابی شده در زاویه صفر همیشه به همان نتیجه ای می انجامد که درباره مولکولها با ابعاد ناچیز در برابر λ منجر می شود. اثر تداخل در $\theta = 0$ به کمک یک تابع $P(\theta) < 1$ مشخص می شود. این تابع منحصرأ از هندسه ذره متابعت می کند. بنابر این برای نور طبیعی رابطه زیر را می توان نوشت:

$$\frac{\Delta R(\theta)}{C} = \frac{\gamma \pi^2}{\lambda_0^2} n^2 \left(\frac{dn}{dC} \right)^2 \frac{1}{N_A} \left(\frac{1}{M} + \gamma A_2 C + \dots \right)^{-1} (1 + \cos^2 \theta) P(\theta) \quad (27)$$

تأثیر $P(\theta)$ روی نمادگر گسیل در نور طبیعی به اجمال در شکل (۵) دیده می شود. به گونه ای یکنواخت میان $\theta = 0$ و $\theta = \pi$ نزول می کنند. سازه $(1 + \cos^2 \theta)$ یک بازافزونی شدت پخش شده را میان $\frac{\pi}{2}$ و π موجب می شود.



شکل - ۵: نمودار تشعشع (Q)؛ مولکولهای سانگرد با ابعاد کوچک در قبال طول موج

«محاسبه $P(\theta)$ »

$P(\theta)$ را با تجزیه مولکول به N_f نوسانگر شبه نقطه ای محاسبه می کنند و در

$$P(\theta) = 1 - \frac{16\pi^2 \eta^2}{3\lambda_0^2} R_G^2 \sin^2 \frac{\theta}{\gamma} \quad (23)$$

مولکولهای ناسانگرد

تاکنون فرض کرده ایم که گشتاور القا شده در یک مولکول، هم خط با \vec{E}_i^0 است. در واقع، قطبش پذیری α در حالت کلی یک تانسور است (تقارن در غیاب فعالیت نوری) و اگر \vec{E}_i^0 در طول یکی از امتدادهای اصلی نباشد گشتاور القا شده \vec{P} زاویه ای با \vec{E}_i^0 خواهد ساخت.

یک پدیده مشابه در مورد یک مایع با مولکولهای مستقارن (مانند CCl₄) از ناسانگردی میدان درونی \vec{E}_i^0 که راستای آن می تواند با \vec{E}_i^0 متفاوت باشد دیده خواهد شد.

با تصویر کردن گشتاور القایی در راستاهای مختلف قطبش پذیری، فوراً محقق می شود که مؤلفه های H_V و V_H نور پراکنده شده در $\theta = 0$ صفر نبوده بلکه با یکدیگر برابرند.

● گاز ذرات کوچک

یک محاسبه کامل تناسب های زیر نشان می دهد:

$$V_V = 1 + \frac{2}{5} \delta^2 \quad H_V = \frac{3}{5} \delta^2 \quad (24)$$

δ^2 ناسانگردی نوری است. δ^2 بر حسب مقادیر اصلی α ، β و γ تانسور قطبش پذیری بیان می شود:

$$\delta^2 = \frac{(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2}{2(\alpha + \beta + \gamma)^2} \quad (25)$$

که در حالت $\beta = \alpha$ به صورت زیر در می آید:

$$\delta^2 = \frac{(\alpha - \beta)^2}{(\alpha + 2\beta)^2}$$

می توان δ^2 را مستقیماً از نسبت ρ قطبش زدایی محاسبه کرد که سنجش آن در $\theta = \frac{\pi}{4}$ و با نور قطبیده قائم یا طبیعی انجام شده باشد.

$$\rho_V = \frac{H_V}{V_V} = \frac{3\delta^2}{5 + 2\delta^2} \Rightarrow \delta^2 = \frac{5\rho_V}{2 - 2\rho_V} \quad (26)$$

$$\rho_H = \frac{H_V + H_H}{V_V + V_H} = \frac{6\delta^2}{5 + 7\delta^2} \Rightarrow \delta^2 = \frac{5\rho_H}{6 - 7\rho_H}$$

بنابراین تابعیت زاویه ای نسبت را یلی چنین می شود:

$$RU_U(\theta) = RU_U\left(\frac{\pi}{4}\right) \left(1 + \frac{1 - \rho_H}{1 + \rho_H} \cos^2 \theta\right) \quad (27)$$

رابطه اخیر برای مایعات معتبر است اما سازه قطبش زدایی ρ_H راهی را برای محاسبه δ^2 نشان نمی دهد، زیرا مؤلفه V_V به شدت در اثر هم

محاسبه شدت جمله مربوط به حاصل ضرب مجموع دگر فازیها را جدا می کنند:

$$P(\theta) = \frac{1}{N_i} \sum_{a=1}^M \exp(-i\Phi) \sum_{b=1}^M \exp(i\Phi) \quad (28)$$

$$= \text{Re} \left[\frac{1}{N_i} \sum_a \sum_b \exp - [i(\Phi_a - \Phi_b)] \right]$$

قسمت حقیقی داخل کروشه است.

در صورتی که به جای $(\Phi_a - \Phi_b)$ مقدار آن را از رابطه ۲۶ می گذاریم و داریم:

$$P(\theta) = \frac{1}{N_i} \sum_a \sum_b \cos(h Rab \cos \theta) \quad (29)$$

اگر محلول سانگرد باشد مولکولها سمتگیریهای اتفاقی خواهند داشت و اندازه $P(\theta)$ برای مجموعه ذرات، با میانگین گرفتن روی تمام مقادیر Φ به دست می آید. بنابراین:

$$P(\theta) = \frac{1}{N_i} \sum_a \sum_b \frac{(\sin h Rab)}{h Rab} \quad (30)$$

تبصره: در صورتی که به جای جمع در رابطه ۲۸ انتگرال روی یک توزیع پیوسته ماده بگیریم که می تواند از نقطه نظر خصوصیت های پراکندگی متناسب با یک قطبش پذیری α ناهمگن باشد رابطه زیر به دست می آید:

$$P(\theta) = \int \int \alpha(\vec{r}) \alpha(\vec{r} - \vec{R}) \exp - i\vec{h} \cdot \vec{r} dV_r dV_R \quad (31)$$

$P(\theta)$ همانند «ترادیس فوریه» برای تابع

$$P(R) = \int_V \alpha(\vec{r}) \alpha(\vec{r} - \vec{R}) dV_r$$

است که در واقع به منزله اطلاعات قابل حصول در غیاب هر گونه الگو است. این فرمول بندی کلی همان است که در مجموعه فنون پراش (نور، الکترونها، پرتوهای X، نوترونها) به کار رفته است [2].

برای مقادیر $h \cdot R \ll 1$ یعنی برای مقادیری از θ که هر قدر ابعاد ذره بزرگتر باشد، کوچکتر خواهد بود می توان رابطه ۳۰ را یک بسط محدود داد:

$$P(\theta) = \frac{1}{N_i} \sum_{a=1}^M \sum_{b=1}^M \left[1 - \frac{h^2 R^2 ab}{2} \right] \quad (32)$$

$$= 1 - \frac{h^2}{2N_i} \left[\frac{1}{N_i} \sum_{a=1}^M \sum_{b=1}^M Rab \right]$$

شکل ذره هر چه باشد، جمله وسط کروشه، مجذور شعاع چرخش R_G^2 را نشان می دهد و (یا مقدار میانگین مجنوری $\overline{R_G^2}$ برای حالتی که مولکول دارای چندین شکل بندی باشد، مانند مولکولهای زنجیری). برای مقادیر کوچک θ ، $P(\theta)$ یک تابع خطی از $\sin^2 \frac{\theta}{\gamma}$ و R_G^2 است:

مجموعه کتب و بحثهای شفاهی در مورد پراکندگی نور:

- [7]. KERKER (M.). - Electromagnetic scattering (Diffusion du rayonnement électromagnétique). 1963 Pergamon Press.
- [8]. McINTYRE (D.) et GORNICK (D.). - Light scattering from dilute polymer solutions (Diffusion de la lumière par les solutions diluées de polymère). 1964 Gordon and Breach.
- [9]. ROWELL (R.L.) et STEIN (R.S.). - Electromagnetic scattering (Diffusion du rayonnement électromagnétique). 1967 Gordon and Breach.
- [10]. HUGLIN (M.B.). - Light scattering from polymer solutions (Diffusion de la lumière par les solutions de polymère). 1972 Academic Press. (Cet ouvrage est particulièrement riche en données directement utilisables.)
سایر مقالات و کتبی که مقاله به آنها اشاره کرده است:
- [11]. STRUTT (J.W.) (Lord Rayleigh). - On the transmission of light through an atmosphere containing small particles or suspensions (Sur la transmission de la lumière à travers une atmosphère renfermant des petites particules ou suspensions). Phil. Mag. (GB) 47 1899 p. 375.
- [12]. DEBYE (P.). - Light scattering in solutions (Diffusion de la lumière par les solutions). J. Appl. Phys. (USA) 15 1944 p. 338.
- [13]. DEBYE (P.). - Molecular weight determination by light scattering (Mesure des masses moléculaires par diffusion de la lumière). J. Phys. and Colloid Sci. (USA) 51 1947 p. 18.
- [14]. HORN (P.). - Contribution à l'étude de la diffusion de la lumière par des solutions de macromolécules anisotropes. Ann. de Phys. (F) 10 1955 p. 386.
- [15]. UTIYAMA (H.). - Physicochemical studies on isotactic polystyrene (Etudes physicochimiques sur le polystyrène isotactique). J. Phys. Chem. (USA) 69 1965 p. 413.
- [16]. PICOT (C.), WEILL (G.) et BENOIT (H.). - Light scattering by anisotropic disc (Diffusion de la lumière par des disques anisotropes). J. Coll. Interface Sci. (USA) 27 1968 p. 360.

بستگی وضعیت کاسته شده است؛ در حالی که مؤلفه‌های قطبش‌زدایی بر حسب وجود هم بستگی‌هایی در سمتگیری افزایش یافته‌اند.

در مورد یک محلول از مولکولهای کوچک، برای مازاد شدت پخش شده برای یک گاز، می‌توان فرمولهای معتبری را به کار برد. اما δ^2 تنها به کمک مازاد قطبش پذیری مولکول ($\Delta\alpha$) نسبت به حلال، در یک حجم معادل، محاسبه می‌شود.

$$\delta^2 = \frac{(\alpha - \beta)^2}{\Delta\alpha^2} \quad (38)$$

$$\Delta\alpha = \frac{\gamma n_0 \frac{dn}{dc}}{n_0 + \gamma} \frac{M}{N_A}$$

اگر نسبت $\frac{dn}{dc}$ کوچک شود δ^2 می‌تواند بسیار بزرگ باشد (بزرگتر از ۱).

نیل به یک جرم مولکولی صحیح مستلزم تصحیح اندازه نسبت رایلی است که در $\theta = \frac{\pi}{2}$ اندازه‌گیری شده و نیز ضریب کسایان در غلظت صفر برون‌یابی شود یعنی در مقادیر زیر ضرب شود:

$$\frac{\rho - \rho_u}{\rho + \rho_u} \quad \text{در نور طبیعی} \quad (39)$$

$$\text{یا} \quad \frac{\rho - \rho_v}{\rho + \rho_v} \quad \text{در نور عموداً قطبیده}$$

● مولکولها با اندازه غیر قابل چشم‌پوشی در برابر طول موج

در حقیقت ناسانگردی نوری جز برای مولکولهای نسبتاً سخت نقشی ندارد. این امر در مورد پلیمرهای زیستی مانند اسیدهای نوکلئیک، پلی‌نوکلئوتیدها و پلیمرهای مصنوعی از نوع آمیدهای حلقوی بسیار صورت می‌گیرد [14, 15, 16]. ادامه دارد...

REFERENCES

کتب عمومی در مورد پراکندگی نور و پرتو الکترومغناطیک:

- [1]. CABANNES (J.) - La diffusion moléculaire de la lumière. 1929 Presses Univ. France.
- [2]. GUINIER (A.) et FOURNET (G.). - Small angle X-ray scattering (Diffusion des rayons X aux petits angles). 1955 John Wiley.
- [3]. STACEY (K. A.). - Light scattering in physical chemistry (La diffusion de la lumière en chimie physique). 1956 Butterworth.
- [4]. HULST (H. C. van der). - Light scattering by small particles (Diffusion de la lumière par de petites particules). 1957 John Wiley.
- [5]. FABELINSKII (I. L.). - Molecular scattering of light (Diffusion moléculaire de la lumière). 1968 Plenum Press.
- [6]. KERKER (M.). - Scattering of light and other electromagnetic radiation (Diffusion de la lumière et d'autres rayonnements électromagnétiques). 1969 Academic Press.

