



# پراکندگی نور (۲)

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 صمد فرخی

واژه‌های کلیدی:

پراکندگی نور، جرم مولکولی، ابعاد، پلیمرهای نیمه بلوری، فلوتورسانس.

نمذ ضرب شکست.

پراکندگی نور یکی از معمولترین روشهای تعیین مستوسط وزنی جسم مولکولی است. پدیده پراکندگی نور توسط ذرات ریز بیان علت رنگ آبی آسمان است و با 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 بررسیهایش 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 خودشان با فرکانس یکسان به صورت شعاع تحریک‌کننده، نوسان می‌کنند. این پدیده، یک حالت فوقطبی گذرا در آنها یا مولکولها، که به صورت مراکز پراکندگی ثانوی با انتشار موج‌های انرژي جذب شده در تمام راستاها عمل می‌کنند، ایجاد می‌کند. یعنی پراکندگی به وقوع می‌پیوندد. مقاله مذکور به تفصیل پایه‌های نظری پدیده پراکندگی و سپس اندازه‌گیری 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

سنجش های اجرام و ابعاد مولکولهای درشت یا ذرات کلوئیدی در محلول رقیق و نیز پارامترهای اندرکنش ترمودینامیکی آنها (دومین ضریب ویریل) یک کاربرد ممتاز از پخش نور را تشکیل می دهد. ابتدا به یادآوری روابط استخراج شده از پاراگراف (۱) می پردازیم که غالباً به شکل رایج خود در این کاربرد تحلیلی به کار می روند. پس از آن به تشریح اسباب و راه اندازی و مسایل مطرح شده در عمل برای برخی موارد خاص خواهیم پرداخت.

### یادآوری روابط اصولی

ذرات کوچک، تعیین  $M$  و  $A_p$

اگر مولکولهای محلول در قبال طول موج سانگرد و کوچک فرض شده باشند شدت پراکنده شده از قطبش زدایی نور تصحیح شده (رابطه ۳۷ و ۳۹ با  $n_0 = 0$ ) و مستقل از زاویه مشاهده  $\theta$  است. بدین منظور معمولاً در  $\theta = 90^\circ$  عمل کرده و رابطه ۲۴ را در شکل (معتبر برای نور طبیعی به کار می برند.

$$\frac{KC}{\Delta R(\frac{\pi}{2})} = \frac{1}{M} + 2A_p C \quad (40)$$

$$K = \frac{2\pi^2}{\lambda_0^3 N_A} n_0^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2$$

$N_A$  عدد آووگادرو،  $n_0$  ضریب حلال برای  $n$  در غلظت صفر،  $\frac{dn}{dc}$  ضریب شکست و  $\lambda_0$  طول موج نور تابنده در خلأ است.  $M$  بر حسب  $g/mol$  و  $A_p$  معمولاً بر حسب  $cm^2/g$  داده می شوند. ملاحظه می شود که آسانتر خواهد بود اگر  $\frac{KC}{\Delta R(\frac{\pi}{2})}$  را بر حسب  $C$  برای برون یابی خطی در

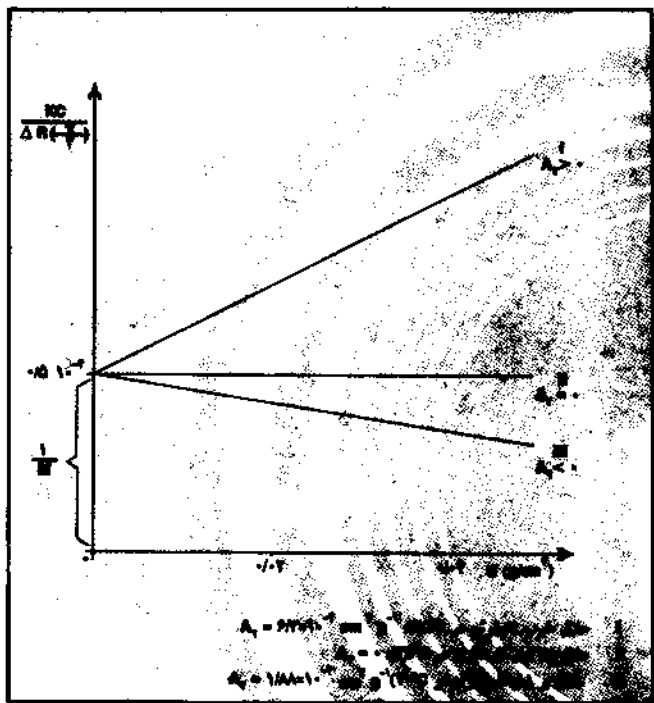
$C = 0$  ترسیم کنیم. مقدار  $\frac{1}{M}$  روی محور عرضها در مبدأ ( $C = 0$ )،  $A_p$  شیب خط خواهد بود (شکل ۶)، (در حالت پاشندگی چندگانه داریم  $M = M_w$ ).

### مفهوم فیزیکی $A_p$

ضریب ویریل خصائص ترمودینامیکی محلول را بیان می کند:  $A_p < 0$ : حلال نامناسب! اندرکنش های میان مولکولهای حل شده، بطور متوسط، ربایشی هستند.

$A_p = 0$ : حلال بی تفاوت: رفتار محلول مانند یک محلول ایده آل است و میان مولکولهای حل شده اندرکنشی وجود ندارد.

$A_p > 0$ : حلال خوب: اندرکنشهای میان مولکولهای حل شده به طور متوسط رانشی هستند.



شکل - ۶: تعیین جرم مولکولی و ضریب دوم ویریل ذره یا بعد کوچک در قبال طول موج: پلیمر یا  $M = 20000$

ذرات درشت، تعیین  $M$  و  $A_p$  و  $R_G$

در صورتی که ابعاد ذرات در برابر طول موج در محیط قابل چشم پوشی نباشد (بزرگتر از  $N\lambda_0$ ) باید متابعت زاویه ای شدت پراکنده شده را که با تابع  $P(\theta)$  در مبحث «ذرات با ابعاد غیر قابل چشم پوشی» معین شده است در نظر گرفت. به این منظور رابطه ۲۷ را به شکل زیر به کار می برند:

$$\frac{KC(1 + \cos^2 \theta)}{\Delta R(\theta)} = \left( \frac{1}{M} + 2A_p C \right) \left( \frac{1}{P(\theta)} \right) \Big|_{C \rightarrow 0} \quad (41), (42)$$

$$= \frac{1}{MP(\theta)} = \frac{1}{M} \hat{P}^{-1}(\theta)$$

و یا با اعمال بسط محدود  $P(\theta)$  برای زوایای کوچک (رابطه ۲۳) خواهیم داشت:

$$\frac{KC(1 + \cos^2 \theta)}{\Delta R(\theta)} \Big|_{C \rightarrow 0} = \frac{1}{M} \left( 1 + \frac{h R_G^2}{\lambda_0^2} + \dots \right)$$

$$= \frac{1}{M} \left( 1 + \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} R_G^2 \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \right) \quad (43)$$

علاوه بر این با انجام دادن یک برون یابی برای هر غلظت در زاویه صفر، که بر طبق رابطه  $P(\theta)$  باید یک خط بر حسب  $\sin^2 \frac{\theta}{2}$  باشد رابطه زیر حاصل می شود:

$$\frac{KC(1 + \cos^2 \theta)}{\Delta R(\theta)} \Big|_{\theta \rightarrow 0} = \frac{1}{M} + 2A_p C \quad (44)$$

ملاحظه می شود که یک برون یابی مضاعف برای بدست آوردن سه مقدار

● برای یک کره با شعاع  $r$ ،  $(R_G^1 = \frac{2}{3}r^3)$

$$P(\theta) = \left[ \frac{3}{(hr)^2} (\sin hr - hr \cos hr) \right]^2 \quad (47)$$

جالب توجه است که می بینیم در این سه حالت، تابع  $P^{-1}(\theta)$  رفتار مجانبی ساده ای دارد.

● برای چوبدست:

$$P(\theta) \Big|_{hl \rightarrow \infty} = \frac{\pi}{2hl} - \frac{1}{2hl^2} P^{-1}(\theta) \Big|_{hl \rightarrow \infty} \quad (48)$$

$$= \frac{\pi}{2} + \frac{\lambda l}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

● برای زنجیر گوسی:

$$P(\theta) \Big|_{h^2 R_G^1 \rightarrow \infty} = \frac{2}{(h^2 R_G^1)^2} [(h^2 R_G^1)^2 - 1] \quad (49)$$

$$P^{-1}(\theta) \Big|_{h^2 R_G^1 \rightarrow \infty} = \frac{1}{2} + \frac{\lambda \pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

برای کره:

$$P(\theta) \Big|_{hr \rightarrow \infty} = \frac{9}{(hr)^2} (\sin^2 hr - 2hr \cos hr \sin hr + h^2 r^2 \cos^2 hr) \quad (50)$$

و با قرار دادن مقادیر متوسط خطوط مثلثاتی خواهیم داشت:

$$P(\theta) \Big|_{hr \rightarrow \infty} = \frac{-9}{2(hr)^2} + \frac{9}{2(hr)^2}$$

$$P^{-1}(\theta) \Big|_{hr \rightarrow \infty} = \frac{51\pi^2 r^2}{9\lambda} \sin^2 \frac{\theta}{2}$$

بدین ترتیب انحنای نشان داده شده در شکل ۷ تشریح می شود. اگر مولکولها ابعاد بزرگ داشته باشند ( $R_G \approx \frac{\lambda}{4}$ )، می توان از طریق تجزیه به رفتار مجانبی رسید.

پس الگوی که بهتر ذره را نشان می دهد با تحقیق اینکه کدام یک از سه حاصلضرب  $(\sin \frac{\theta}{4} I(\theta))$ ،  $(\sin \frac{\theta}{2} I(\theta))$  و  $(\sin^2 \frac{\theta}{4} I(\theta))$  به سمت یک مقدار ثابت می گراوند تعیین می شود.  $I(\theta)$  شدت اندازه گیری شده صحیح آثار حجم و قطبش پذیری است. (رجوع شود به مبحث زینه بندی که خواهد آمد).

در این حالات می توان از دیگرام «زیم» نتایج جالب توجهی درباره توزیع اجرام مولکولی بدست آورد که در پاراگراف بعدی به آن اشاره می شود.

آثار چند پراشی

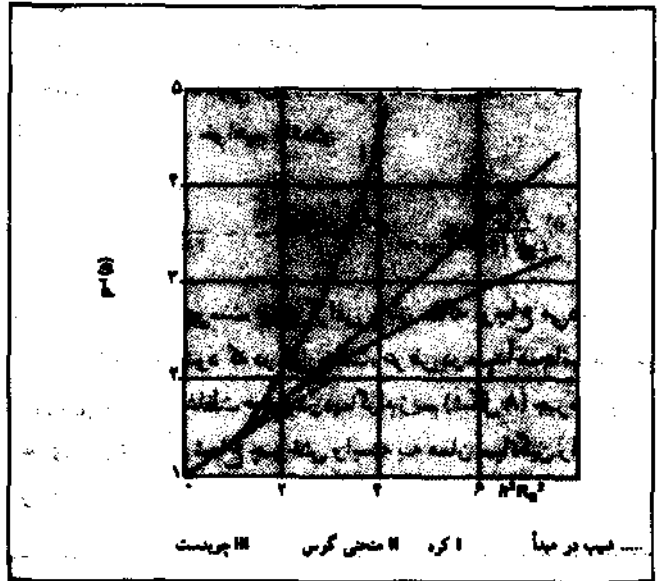
تا اینجا فرض بر این بوده است که یک نوع محلول با جرم  $M$  و

$M$  و  $R_G^1$  و  $A_p$  ضرورت دارد. شیوه ترمیمی به کار رفته (دیگرام زیم) در مبحث «آثار چند پراشی» تشریح شده است.

تعیین شکل -

برای مقادیر نسبتاً بزرگ  $R_G$  اولین جمله بسط محدود  $P(\theta)$  برای نمایش بازه وصول پذیر به روش تجربی کافی نیست. در نمایش تخمینی به کمک رابطه ۴۱ تابع  $P^{-1}(\theta)$  دیگر یک تابع خطی از  $h^2 R_G^1$  نبوده بلکه انحنایی به سمت بالا و یا پایین دارد. (شکل ۷).

می توان با بررسی انحنای  $P(\theta)$  در قیاس منحنی تجربی با منحنی های محاسبه شده برای الگوهای خاص درباره شکل مولکول، اطلاعاتی بدست آورد. در این مورد می توان از رایج ترین ها که چوب دست، گلوله گوسی (نمایش یک مولکول درشت انحنای پذیر در حلال بی تفاوت) و کره است نام برد که برای آنها فرمولهای تحلیلی دقیق ساخته شده است. برای الگوهای آماده تر فرمولهای تقریبی وجود دارد.



شکل ۷: تعیین شکل مولکولها

(زنجیره ها با حجم ممنوع [17]، زنجیره ها با طول دائم [18] و دیسکها [16]).

● برای یک چوب دست به طول  $2l$  و ضخامت ناچیز ( $R_G = \frac{l}{\sqrt{3}}$ ):

$$P(\theta) = \frac{1}{hl} \int_0^{hl} \frac{\sin X}{X} dX - \frac{\sin^2 hl}{h^2 l^2} \quad (45)$$

● برای یک گلوله گوسی با شعاع چرخش مجنوی  $\overline{R_G^1}$ :

$$P(\theta) = \frac{2}{(h \overline{R_G^1})^2} [h^2 \overline{R_G^1}^2 - 1 + \exp(-h^2 \overline{R_G^1}^2)] \quad (46)$$

شعاع چرخش  $R_G$  وجود داشته باشد. در واقع همیشه یک توزیع انواع شیمیایی با جرم و ابعاد مختلف وجود دارد. بنابراین باید دید که رابطه ۲۳ به چه صورت در می آید؟ می توان پیش بینی کرد که این رابطه مستقار متوسط  $M$  و  $R_G$  را معین خواهد کرد که در این صورت می توانیم طبیعت آن محلول را معین کنیم.

در صورتی که  $n(M)$  توزیع عددی و  $C(M) = Mn(M)$  توزیع وزنی مولکولهای با جرم  $M$  باشد، می توان عددی از اجرام متوسط را همانند نسبت گشتاورهای  $M_x$  از رتبه  $K$  در این توزیع معین کرد.

$$M_x = \int_0^{\infty} n(M) M^x dM$$

بدین ترتیب خواهیم داشت:

- جرم رتبه ۱ یا جرم عددی:  $M_n$
- جرم رتبه ۲ یا جرم وزنی:  $M_w$
- جرم رتبه ۳ یا  $M_z$

$$\left\{ \begin{aligned} M_n &= \frac{M_1}{M_0} = \frac{\int_0^{\infty} n(M) M dM}{\int_0^{\infty} n(M) dM} = \frac{\int_0^{\infty} C(M) dM}{\int_0^{\infty} C(M) M^{-1} dM} \\ M_w &= \frac{M_2}{M_1} = \frac{\int_0^{\infty} n(M) M^2 dM}{\int_0^{\infty} n(M) M dM} = \frac{\int_0^{\infty} C(M) dM}{\int_0^{\infty} C(M) M dM} \\ M_z &= \frac{M_3}{M_2} = \frac{\int_0^{\infty} n(M) M^3 dM}{\int_0^{\infty} n(M) M^2 dM} = \frac{\int_0^{\infty} C(M) M^2 dM}{\int_0^{\infty} C(M) M dM} \end{aligned} \right.$$

در صورتی که بگوئیم برای محلولهای پارتیت کافی به منظور ناچیز بودن اندرکنشها و  $A_1 C \ll \frac{1}{M}$ ، شدت پخش شده تصحیح شده مربوط به سازه قطبش، مجموع شدتهای پخش شده توسط انواع مختلف مولکولی است.

بنابراین:

$$(1 + \cos \theta)^{-1} \Delta R(\theta) = K \int_0^{\infty} C(M) M P_M(\theta) dM \quad (52)$$

که در این رابطه،  $P_M(\theta)$  سازه توزیع زاویه ای برای مولکولهای با جرم  $M$  است. با توجه به اینکه غلظت کلی برابر  $C = \int_0^{\infty} C(M) dM$  است. از تعریف  $M_w$  می توان نتیجه گرفت:

$$(1 + \cos \theta)^{-1} \Delta R(\theta) = K C M_w P(\theta) \quad (53)$$

و  $P(\theta)$  برابر است با:

$$P(\theta) = \frac{\int_0^{\infty} C(M) M P_M(\theta) dM}{\int_0^{\infty} C(M) M dM}$$

به جای  $P_M(\theta)$  بسط محدود آن ۲۳ و نیز  $R_G M$ ، شعاع چرخش وابسته به جرم  $M$  را قرار می دهیم:

$$(1 + \cos \theta)^{-1} \Delta R(\theta) = K C M_w \left[ 1 - \frac{h^2}{\lambda^2} \frac{\int_0^{\infty} M R_G^2 C(M) dM}{\int_0^{\infty} M C(M) dM} \right] = K C M_w (1 - \frac{h^2}{\lambda^2} \langle R_G^2 \rangle) \quad (54)$$

$\langle R_G^2 \rangle$  متوسط  $R_G^2$  روی اجرام است.

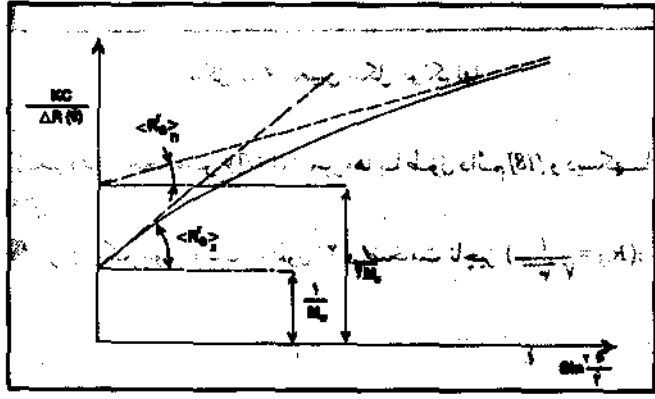
بنابراین همیشه جرم متوسط بر حسب وزن  $M_w$  بدست می آید. طبیعت متوسط بدست آمده روی  $\langle R_G^2 \rangle$  از شکل مولکول پیروی می کند. در واقع اگر تفییز  $R_G$  با جرم را بتوان به صورت یک قانون نمایی نوشت:  $R_G^2 = a M^x$  رابطه زیر بدست می آید:

$$\langle R_G^2 \rangle = a \frac{\int_0^{\infty} M^{2x+1} C(M) dM}{\int_0^{\infty} M C(M) dM} \quad (55)$$

برای حالت یک زنجیر گوسی،  $x = 1/2$  و شعاع چرخش حاصل وابسته به جرم  $M_z$  است. در حالتی که اندازه مولکولها رسیدن به رفتار مجانبی را ممکن سازد، می توان از آن میانگینهای دیگری را نیز به دست آورد، البته در اینجا ما به آزمایش زنجیرهای گوسی اکتفا خواهیم کرد. در صورتی که به جای رابطه تحلیلی آن را ۲۹ قرار داده و رابطه:  $R_G^2 = a^2 M$  نیز در نظر بگیریم، خواهیم داشت:

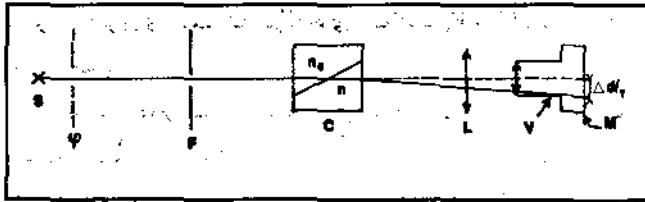
$$(1 + \cos \theta)^{-1} \frac{KC}{\Delta R(\theta)} \Big|_{h^2 n^2 \rightarrow \infty} = \frac{A \pi^2 a \sin^2 \frac{\theta}{2}}{\lambda^2} + \frac{1}{2M_w} \quad (56)$$

به مرجع  $n$  از فهرست بیبلوگرافی پایان مقاله ارجاع می دهد. ملاحظه می شود که در این حالت، عرض در مبدأ مجانب منحنی برون یابی شده، در غلظت صفر، در دیگرام زیر (شکل ۸) جرم متوسط عددی را و شیب آن شعاع چرخش وابسته به همان میانگین را به دست می دهد.



شکل ۸: تعیین جرم متوسط عددی و شعاع چرخش: در مورد زنجیرهای گوسی شکل

لازم به یادآوری است که چند پراشی موجب انحنای به سمت



شکل - ۹: اساس شکست سنج دیفرانسیل

نیز مجهز به میکرومتر  $M$  (تا یک میلی متر) مشاهده می شود. برای دو وضعیت حباب در  $180^\circ$  نسبت به یکدیگر (حباب می تواند روی محور خود  $180^\circ$  بچرخد) انحراف  $\Delta d$  ناشی از  $\Delta n$  را که به هنگام تعویض محلول با حلال در یکی از قسمتها بوجود می آید اندازه می گیرند:  $\Delta n = K\Delta d$ . ثابت  $K$  برای این اسباب را می توان با استفاده از محلولهای چسبنده ساکاروز با  $KCl$  و یا  $NaCl$  به دست آورد که ضریب شکست آنها کاملاً معلوم است. از این نوع اسباب می توان دقتی در حدود  $\Delta n = 10^{-5}$  را انتظار داشت.

علاوه بر این انواع دیگر که تقریباً بر این اساس هستند، نیز که می توان. شیمادزو زایس اکوشو و آمین کو را نام برد.

بالاخره می شود به وجود یک شکست سنج دیفرانسیل ساخته شده توسط «وات» اشاره کرد. این شکست سنج، اختصاصاً به آشکار ساختن تغییرات کوچک  $\Delta n$  در اثر جریانی در خروجی یک ستون تکستر داشته و نیز می توان آن را برای تعیین  $\frac{dn}{dc}$  به کار برد (سنجش ایستاده). این اسباب دارای مزایایی از جمله: حباب دیفرانسیل دارای ظرفیت کم ( $100 \mu l$ ) و حساسیت زیاد است ( $\Delta n = 10^{-7}$ ).

بنابراین چشمه نور یک لامپ رشته ای است که نور سفید می دهد (با نبودن صافی، نور تک رنگ می دهد). به علاوه برای سنجشهای ایستاده بسیار ظریف است (نسبت به تغییرات فشار و دما بسیار حساس هستند).

یک شکست سنج دیفرانسیل دیگر وجود دارد که به جای چشمه نور مجهز به یک لیزر (لیزر He-Ne) است و توسط Chromatix Inc KMX تجارتی شده است. این اسباب با قرائت عددی،  $\Delta n$  را در حدود  $10^{-7}$  درباره دمای میان  $10^\circ C$  و  $165^\circ C$  آشکار می سازد. سنجش شدت پراکنده شده

اصول کلی: اصولی کلی دستگاه تجربه سنجش شدت پراکنده شده، مستقیماً از روابط کلی ذکر شده در مبحث «یادآوری روابط اصولی» به دست می آید.

موضوع مربوط به تعیین شدت پراکنده شده به طور مطلق (تعیین نسبت رایلی) در یک حجم پراکنده کننده معلوم است. شدت پراکنده شده در زوایای مشاهده متعدد انجام می گیرد تا برون یابی در زاویه صفر در حالت ذرات درشت بدست می آید.

باین منحنی های  $P^{-1}(0) = f(h^2 R^2)$  می شود، بنابراین در صورتی که از نظر کیفیت این منحنی را به شکل چوبدست وابسته کنیم خطر ناک است، نظیر آنچه که برای محلولهای غیر چند پراشی انجام می دهیم (شکل ۷). محاسبات مشابهی می تواند برای چوبدست [19] و برای زنجیرهای با حجم ممنوع انجام پذیرد [17]. حالت اخیر را غالباً در قلمرو پلیمرها مشاهده می کنیم، زیرا آنها با حالت مولکولها در زنجیر انعطاف پذیر در حلالهای خوب مطابقت دارند.

اسباب

سنجش  $\frac{dn}{dc}$

به طور کلی در هر سنجش جرم مولکولی از روی شدت پراکنده شده توسط یک محلول از ذرات فرض آن است که نمو ضریب شکست محلول ( $\frac{dn}{dc}$ ) نسبت به حلال شناخته شده است. می توان برای آن یک مقدار تقریبی در یک حلال با ضریب  $n_0$  پیش بینی کرد. اگر ضریب  $n$  و جرم حجمی پلیمر را بشناسیم، یا اندازه نمو را لااقل در دو حلال دیگر بدانیم به کمک رابطه زیر داریم:

$$\frac{dn}{dc} \approx \frac{n - n_0}{d}$$

فهرستی از مقادیر  $\frac{dn}{dc}$  برای پلیمرهای بسیار متداول در [10] درج شده است. سنجش  $\frac{dn}{dc}$  عموماً به طور مستقیم روی محلولهای رقیق برای سنجش پراکندگی نور انجام می گیرد. اختلافهای ضریب  $\Delta n$  میان محلول و حلال در حدود  $10^{-3}$  است. تعیین دقیق آنها نیز مستلزم یک اسباب خاص مبتنی بر روش دیفرانسیل است.

دو نوع اسباب وجود دارد:

— تداخل سنجهای دیفرانسیل.

— شکست سنجهای دیفرانسیل.

اساس برخی از این اسبابها در مقاله شکست سنجی این مجموعه تشریح شده است. این اسبابها مجهز به حبابهای دو قسمتی برای سنجشهای دیفرانسیل است.

از میان تداخل سنجها، می توان به تداخل سنجهای نوعی «رایلی» یا «زایس» اشاره کرد که تعیین  $dn$  را تا حدود  $10^{-8}$  مقنور می سازد و نمونههای بسیاری از آنها تجارتی شده است:

Baird Corp, Optilab, Hilger and Watts Ltd, Zeiss Carl (HR)

انواع بسیاری از شکست سنجهای دیفرانسیل مانند پولفریش یا ذبی وجود دارند. نوع اخیر بسیار دقیقتر و کاربرد آن آسانتر است. این نوع شکست سنج که تصویر اجمالی آن در شکل - ۹ داده شده است به نام تجارتی (Brice Phoenix) معروف است. یک لامپ بخار جیوه S از طریق یک صافی تداخلی  $\phi$  ( $\lambda = 546 \text{ nm}$ ) با  $464 \text{ nm}$ ) یک سوراخ ظریف F را روشن می کند. به کمک عدسی I تصویری از F درون حباب سنجش دو قسمتی C تشکیل می شود. این تصویر به کمک یک دوربین V تنظیم شده و

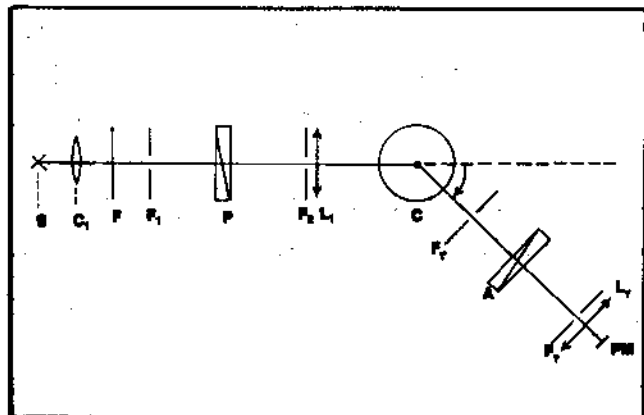
در برخی از حالات لازم است که سازه قطبش‌زدایی را معین کنیم. بنابراین ضروری است که مؤلفه‌های مختلف  $V_H$  و  $V_V$  و  $H_H$  را اندازه بگیریم.

غالباً ساده‌تر است که سنجش‌های نسبی شدت پراکنده شده تحقق یابد. یعنی شدت پراکنده شده توسط محلول، با شدت پراکنده شده توسط یک مبناء که شدت پراکنده شده مطلق آن معلوم است مقایسه شود. این مبناء می‌تواند یک مایع خالص (به عنوان مثال بنزن) یا تعلیق‌های کلئیدی (لودوکس) (با توجه به مبحث «زینبندی») باشد.

دستگاه تجربی: دستگاه تجربی اساساً شامل قسمت نوری است: باریکه نور تابنده، باریکه نور پراکنده شده، حباب اندازه‌گیری و نیز آشکارسازی و ثبت علامت (شدت پراکنده شده). تصویر اساسی یک دستگاه نوری در شکل - ۱۰ نشان داده شده است.

باریکه نور تابنده از یک چشمه نورانی شدیداً تشکیل شده است (به عنان مثال، لامپ بخار جیوه) به منظور کار کردن با نور تک فام، یکی از خطوط مشخص بیناب نوری (با  $\lambda_0 = 660\text{mm}$  یا  $\lambda_0 = 464\text{mm}$ ) به کمک یک صافی تداخلی  $F$  انتخاب می‌شود. خازن  $C_1$  تصویر چشمه را روی شکاف  $F_1$  بوجود می‌آورد که به منزله شکاف جسمی کار می‌کند. باریکه نور تابنده بوسیله دو شکاف  $F_1$  و  $F_2$  معین می‌شود که اندازه یکسان دارند. و به فاصله  $2f$  قرار دارند؛ در صفحه  $F_2$  عدسی  $L_1$  جا دارد (فاصله کانونی  $f$ ) که از  $F_1$  تصویری با اندازه حقیقی در مرکز  $C$  تشکیل می‌دهد.

شرایط اعمال شده بر باریکه نور پراکنده شده، با باریکه نور تابنده یکسان است. باریکه نور پراکنده شده توسط دو شکاف  $F_1$  و  $F_2$  مستقر بفاصله  $2f$  معین می‌شود. عدسی  $L_1$  تصویر  $F_2$  را که توسط حجم پراکنده کننده روشن شده است به اندازه واقعی می‌سازد. این تصویر روی فتوکاتد یک تکثیرکننده الکترون  $P.M$  که بعنوان آشکارساز علامت بکار می‌رود، می‌افتد. تقاطع دو باریکه نور، حجم پراکنده‌کننده را که در مرکز حباب سنجش قرار دارد معین می‌کند.



شکل - ۱۰: اساس دستگاه اندازه‌گیری شدت پراکنده شده

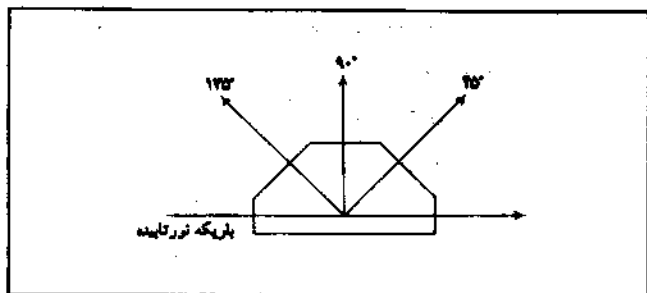
سیستم نوری باریکه نور پراکنده شده می‌تواند بطور یک محوری که از مرکز حباب می‌گذرد بچرخد تا بتواند شدت نور پراکنده شده را برای برخی زوایای از پیش انتخاب شده معین کند. ضمناً می‌توان یک قطبی‌کننده  $P$  و یک جداکننده  $A$  را روی باریکه‌های نور تابنده و پراکنده شده قرار داد.

حباب سنجش: تعدادی از حباب‌های سنجش به منظور کمینه کردن بازتابها و شکست‌های مزاحم در وجوه هوا - شیشه یا شیشه - مایع ساخته شده است. حباب مکعب مستطیلی، اگر فقط به تعیین در  $\theta = 90^\circ$  اکتفا شود، کاملاً رضایت‌بخش است.

برخی حبابهای  $A$  گوش یا شبه  $A$  گوش (شکل - ۱۱) اندازه‌گیری‌ها را در  $\theta = 90^\circ$  و به‌طور کلی محدوده  $\theta = 45^\circ$  تا  $\theta = 135^\circ$  انجام می‌دهند. این حبابها با کاربرد سریع زاویه‌ای شدت پراکنده شده که با نسبت رایلی معین می‌شود مطابقت دارند:

$$Z = \frac{I(45^\circ)}{I(135^\circ)}$$

به‌طور کلی در صورتیکه شکل مولکول معلوم باشد می‌توان مقدار  $Z$  را به  $R_G$  ارتباط داد؛ اما این روش آنچنان به چندپاشی (Polydispersite) حساس است که عملاً متروک مانده است [3].



شکل - ۱۱: سنجش شدت پراکنده شده و نسبت عدم تقارن: حباب اندازه‌گیر شبه  $A$  گنجه

با این وجود، بطور کلی حبابهای استوانه‌ای کاربرد بیشتری دارند. ابعاد (قطر) این حبابها به نوعی انتخاب می‌شود که معمولاً شعاع انحنا از عرض باریکه نور بزرگتر است. این حبابها می‌توانند شدت پراکنده شده را با تعداد بیشتری از زاویه  $\theta$  میان  $30^\circ$  و  $150^\circ$  اندازه‌گیری کنند.

برای حذف بیشتر شکست‌های مزاحم در وجوه حباب (این نکته در برخی از اسبابهای تجاری مراعات شده است: بر طبق بند ۲/۲۲۲) آنرا در یک مایع با ضریب شکست بسیار نزدیک به ضریب شکست شیشه غوطه‌ور می‌سازند [20].

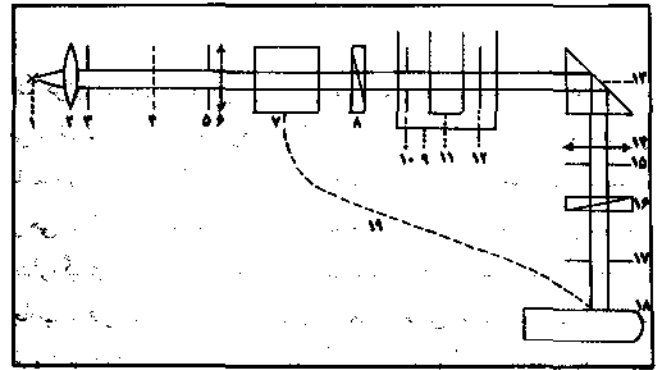
دستگاههای تجاری - تعدادی اسبابهای تجاری وجود دارد که برخی از آنها نسبتاً کهنه بوده و برخی دیگر جدیداً طراحی شده‌اند. [21]. در این مورد می‌توان از فتوگونو دیفیوزومترها نام برد. Aminco, P.C.L., PhoemX یا P.C.L., Shimadzu, F.I.C.A., Peaker و Chromatix Inc

Malvern Instruments Ltd

برخی از این اسبابها دارای حباب غوطه‌خور در یک مایع هستند  
 (Fica 42000, 50) البته Shimadzu و اینگونه نیستند. در اینجا ما به  
 تشریح مبسوط دو ساخته جدید اکتفا خواهیم کرد که عبارتند از: Fica50 و  
 Chromatix KMX6.

● فیکا ۵۰

در این دستگاه که اساس نوری آن بسیار نزدیک به اسباب تشریح  
 شده قبلی است، هر قسمت بر حسب نتایج مطلوب طراحی شده است؛  
 ترازمندی، حساسیت، حجم کم‌نمونه، بررسی علامت و خودکاری،  
 قسمتهای نوری و الکترومکانیک فیکا ۵۰ شامل اجزاه زیر است:  
 (شکل - ۱۲)



شکل - ۱۲: فتوگونو پراکنده‌گی سنج Fica ۵۰

باریکه نور تابنده: چشمه نورانی (۱) یک چراغ بخار جیوه با فشار قوی  
 از نوع HBO100W2 است که با هوا تبرید می‌شود. یک جمع‌کننده (۲)  
 تصویر کمان را روی عدسی (۶) تشکیل می‌دهد، تصویر شکاف (۳)  
 توسط عدسی (۶) در مرکز حباب اندازه‌گیری (۱۱) تشکیل می‌شود.  
 واگرایی باریکه نور بکمک دیافراگم (۵) محدود شده است (واگرایی کمتر  
 از  $1^\circ$ ). روی باریکه نور تابنده یک سیستم صافی تداخلی که یک قطبی  
 کننده امکان کار را در مقادیر  $m$  ۵۷۸n یا ۵۴۶: ۴۳۶: ۳۶۵ =  $\lambda$  فراهم  
 می‌کند (۸) به منظور حذف تغییرات شدت نورانی، یک دستگاه باریکه نور  
 مضاعف به یک مدوله‌کننده نوری (۷) افزوده شده است.

منولاسیون نوری بکمک یک قرص چرخان با  $12/5$  Hz تأمین  
 شده است؛ بطور متوالی باریکه نور تابنده با به سمت طشت نمار (۹) و  
 حباب اندازه‌گیری (۱۱) هدایت می‌شود و یا توسط یک قسمت شیشه‌ای  
 فلورسان منعکس می‌شود تا بعنوان نور مرجع بکار رود.

باریکه نور مرجع از تکثیرکننده نوری (۱۸) از طریق فیبر نوری فرم (۱۹)  
 عبور می‌کند. شدت نور باریکه نور مرجع به پتانسیل قوی تکثیرکننده  
 نوری اندازه‌گیری فرمان می‌دهد (۱۸). پتانسیل قوی بکار رفته بطور  
 خودکار  $12/5$  بار در ثانیه تصحیح می‌شود، به طوری که شدت جریان مرجع  
 ثابت می‌ماند و از این بابت نشانه مرجع حساسیت بسیار بزرگی می‌یابد.

طشت نمار و حباب اندازه‌گیری: حباب اندازه‌گیری استوانه‌ای (۱۱) با  
 ظرفیت کم (۲ تا ۸ میلی‌لیتر بر حسب نوع حباب) در مرکز طشت نمار (۹)  
 قرار دارد و محتوی مایعی با نمار شکست نزدیک به نمار شکست حباب  
 است. درون طشت نمار (۹) یک دیافراگم مستطیلی (۱۰) «که نور مزاحم  
 تابش شده از میان وجه هوا - طشت نمار را حذف می‌کند» و یک شیشه  
 خنثی (۱۲) «که نور تابنده را جذب می‌کند» وجود دارد.

باریکه نور پراکنده شده:

مجموعه باریکه نور پراکنده شده با دقت بدور حباب اندازه‌گیری  
 می‌چرخد. این دوران با دست یا به کمک یک دوسویه با امکان توقف در  
 زوایای از پیش گزیده میان  $15^\circ$  تا  $150^\circ$  انجام می‌گیرد. بلوک باریکه نور  
 پراکنده شده شامل یک منشور با بازتاب کلی (۱۳) مجهز به یک عدسی  
 (۱۴) و دو دیافراگم: دیافراگم میدان (۱۵) و شکاف خروجی (۱۷) است.  
 شکاف خروجی جلو پنجره ورودی تکثیرکننده نوری واقع است. در روی  
 مسیر باریکه نور پراکنده شده، می‌توان یک آنالیزور (۱۶) و نیز صافی‌های  
 خنثی یا صافی‌های ضدفلورسان قرار داد. پس از تقویت نشانه‌ای که  
 تکثیرکننده نوری به وجود می‌آورد، نشانه را می‌توان یا روی ولت‌سنج  
 رقمی نشان داد و یا روی یک چاپ‌کننده چاپ کرد. این دستگاه چندین  
 خاصیت جالب توجه دارد:

— تنظیم طشت نمار بر حسب دما، اندازه‌گیری‌هایی را در بازه  $10^\circ C$  - تا  
 $300^\circ C$  را ممکن می‌سازد.

— حساسیت زیاد، نشانه خودکار شدن پاره‌ای از اندازه‌گیریها را ممکن  
 می‌سازد. بدین ترتیب که تعیین شدت نور پراکنده شده برای  $11$  زاویه از  
 پیش گزیده میان  $30^\circ$  تا  $150^\circ$ ، با یک دوران خودکار بلوک باریکه پراکنده  
 شده صورت می‌گیرد.

— در عمل محاسبه جرم مولکولی پس از تصحیح مقادیر نشانه  
 آشکار شده انجام می‌گیرد. تصحیح شدت حلال ( $I_0$  -  $I$ )، حجم  
 پراکنده‌کننده (بر حسب  $\sin \theta$ ) و سازه قطبش نور [ $(1 + \cos^2 \theta)$ ] در نور  
 طبیعی برای ذرات همسانگرد] با ارتباط یک حسابگر عددی منظم به  
 دستگاه، می‌تواند تصحیحات را برای  $11$  زاویه از پیش گزیده انجام دهد.

تبصره: در غالب دستگاه‌ها چشمه نورانی یک لامپ بخار جیوه  
 است. امروزه بکار بستن یک لیزر He-Ne در  $623nm$  امتیازات چندی  
 را همراه دارد:

— باریکه نور با ترازمندی خوب و بعد کوچک

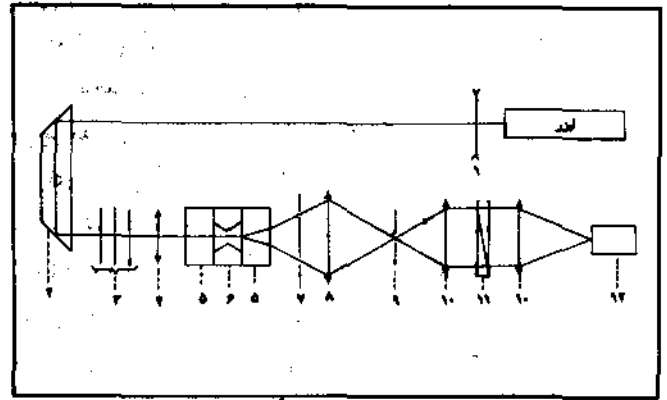
— واگرایی ضعیف که موجب شدت تابنده مهم و متمرکز در یک

حجم کوچک که بطور خطی قطبی شده است.

● کروماتیکس KMX6

نورسنج KMX6 که اخیراً تجارته شده است، خصائص جالب  
 توجهی دارد. اساس آن اندازه‌گیری شدت پراکنده شده را بر حسب مقادیر  
 مطلق و در زوایای بسیار کوچک ( $\theta < 1^\circ$ ) ممکن می‌سازد. حجم حباب  
 استاندارد بسیار کم است (۱۵۰-۱۵۵).

این اسباب می‌تواند به حبابهائی با ظرفیت بسیار کم (۱۰ μ) یا به حبابهائی که جریان دارند، برای تحقق اندازه‌گیری اتصالی از شدت پراکنده شده توسط یک محلول، در خروجی یک ستون تجزیه (کروماتوگرافی با تراوانی روی نمک) مجهز باشد. اساس نوری این دستگاه در شکل - ۱۳ نمایان است.



شکل - ۱۳: خودسنج کروماتیکس KMX6

یک لیزر  $He - Ne$  ( $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$ ) با توان کم ( $\approx 4 \text{ mw}$ ) به عنوان چشمه نورانی به کار رفته است. پس از عبور باریکه نور تابنده از درون یک عدسی واگرا (۱) یک منشور بازگسیل (۲) و یک سری صافی‌های خنثای کاهش‌دهنده (۳) (ویژه مشاهده باریکه نور مستقیم یا عبور کرده)، یک عدسی (۴) باریکه نور لیزر را در مرکز حباب (۶) متمرکز می‌کند. این حباب با حجم بسیار کم، در یک بلوک تفلون مستقر در میان دو بلوک دراز شیشه‌ای (۵) تعبیه شده است. بلوک‌های اخیر، پراکنندگی مزاحم میان‌وجه هوا - شیشه را از میدان مشاهده حذف می‌کنند. باریکه نور پراکنده شده روی حلقه مسدود (۷) می‌افتد. زاویه فضائی پراکنندگی که توسط دو لبه این حلقه معین می‌شود (زاویه فضائی مشاهده شده می‌تواند میان  $3^\circ$  و  $3^\circ$  و  $3^\circ$  و  $3^\circ$  یا  $6^\circ$  و  $7^\circ$  درجه محصور باشد). عدسی (۸) متعاقباً باریکه نور پراکنده شده را روی دیافراگم (۹) متمرکز می‌کند؛ سپس یک سیستم شامل دو عدسی (۱۰) این باریکه نور را مجدداً روی فتوکاتد از تکثیر کننده نوری تمرکز می‌دهد (۱۲). یک آنالیزور (۱۱) را می‌توان در مسیر باریکه نور قرار داد.

نسبت رایلی (یا شدت با اندازه مطلق) با رابطه زیر نشان داده می‌شود:

$$R(\theta) = \left(\frac{G_0}{G_0}\right) \left(\frac{D}{\sigma^2}\right)$$

$D$  سازه کاهش نور عبور کرده مربوط به اثر صافی‌های خنثی است.  $G_0$  و  $G_0$  نشان‌های داده شده توسط باریکه نور پراکنده شده در زاویه  $\theta$  و باریکه نور عبور کرده است.  $A$  طول حجم پراکنده کننده و  $\sigma$  زاویه فضائی است که تحت آن باریکه نور پراکنده شده جمع‌آوری شده است.  $D$  و  $A$  و  $\sigma$  ثابت‌های ویژه اسباب به شمار می‌روند.

نسبت رایلی با تعیین تجربی  $G_0$  و  $G_0$  بدست می‌آید. یادآوری می‌شود که دستگاه مالورن نیز وجود دارد که اشتقاقی از بیناب‌سنج با همبستگی فوتونی است که در بند ۳.۲ تشریح خواهد شد. این بند اختصاص به پراکنندگی شبه‌کشسانی (الاستیک) نور دارد که با تغییر ساده دستگاه شمارش فوتونها انجام می‌گیرد.

#### کاربرد عملی

تحقق عملی اندازه‌گیری نور مستلزم برخی مراقبت‌ها (تصفیه فرآورده، زلال کردن محلولها و غیره) و نیز تصحیحاتی در مقدار اندازه‌گیری شده می‌باشد (حجم پراکنده کننده، مراجعه به یک نمونه و غیره).

#### تهیه محلولها

تهیه فرآورده - در اینجا فرآورده مورد بررسی که به صورت محلول است می‌تواند شامل ذراتی با جرم کوچک باشد. این ذرات عموماً افزوده‌هایی مانند بارها، ترازمندکننده‌ها یا ضدانعقادها، رنگ‌کننده‌ها و غیره هستند. برخی از این افزوده‌ها با وجود جرم بسیار کوچکشان می‌توانند اندازه‌گیری پراکنندگی نور را مشوب کنند؛ مثلاً در مورد فرآورده‌های جاذب یا فلورسان (رجوع به عنوان مبحث) چنین است. این فرآورده‌ها افزون بر آشفتن اندازه‌گیری پراکنندگی نور، اندازه‌گیری غلظت محلول را نیز خراب می‌کنند. یک تصفیه مقدماتی از فرآورده‌ها (محلول ساختن، سپس رسوب کردن، شستن و خشک کردن) سودمند و گاهی ضروری است.

بازه غلظت‌ها و انتخاب حلال - جرم مولکولی با برون‌یابی در غلظت صفر از شدت پراکنده شده توسط حل شده برای محلولهائی با غلظت‌های افزایشنده بدست می‌آید. برای حصول یک دقت خوب در اندازه‌گیری‌ها، غلظت‌های مختلف به نحوی انتخاب می‌شوند که شدت پراکنده شده برای محلولها ۲ تا ۴ برابر بیشتر از حلال باشد (می‌توان مضربی بزرگتر در حدود ۲ تا ۸ برابر، برای محلولهائی پراکنده کننده ضعیف، مانند آب و متانل را در نظر گرفت).

شدت پراکنده شده در تقریب اول نه تنها متناسب با غلظت است بلکه با جرم مولکولی و با مجذور  $\frac{dn}{dc}$  نیز تناسب دارد. بنابراین انتخاب غلظت‌ها از این دو عامل متابعت می‌کند و بهتر آنست که حلالهائی از مایعاتی که مقدار  $\frac{dn}{dc}$  آنها حتی المقذور بزرگتر باشد به کار روند (مثلاً در حدود ۰.۱ تا ۰.۲ گرم  $cm^3$ ) بنابراین نمار شکست نیز میان حلال و حل شده در حد امکان متفاوت خواهد شد.

یادآور می‌شویم که نکات دیگری نیز در انتخاب حلال قابل توجه است: کیفیت حلال، ترازمندی، چسبندگی ضعیف چگالی کم و غیره. دو ویژگی اخیر در مسأله غبارزدائی محلولها حائز اهمیت است. غبارزدائی محلولها - وجود ذرات درشت خارجی در حلال و محلولها به



ویژه غبار می تواند نه تنها موجب عدم تعادل در آشکار سازی شدت پراکنده شده شود، بلکه می تواند توزیع زاویه ای شدت پراکنده شده را نیز، مخصوصاً در زوایای کوچک (رفتار ذرات درشت) دگرگون کند. بنابراین لازمست محلولها با دقت زیاد صاف شوند. برای این کار دو شیوه به کار می رود.

شیوه نخست مبتنی است بر دوران محلولها با ۱۴۰۰ دور در دقیقه، نیروی گریز از مرکز (۲۵۰۰۰ برابر شتاب جاذبه زمین) به مدت ۱ تا ۲ ساعت بر حسب نوع حلال [گریز از مرکز هرو یا سوروال (دوی پون)]. در مورد محلولهای چسبان یا چسبندگی زیاد، لازمست زمان دوران تمدید شود.

• شیوه دیگر، که غالباً به کار می رود، مبتنی بر تصفیه یا فوق تصفیه است که با روی شیشه های پخته شده با تخلخل کم (این صافی ها معمولاً برای صاف کردن در دمای بالا (۱۲۰ °C تا ۱۵۰ °C) به کار می رود و با روی غشاهای صاف کننده سلولوزی و حتی فلزی از ۰/۲۵ تا ۰/۱ μm انجام می گیرد (ژلمان - میلی پور، سلاس).

زین بندی - برای غالب این اسبابها (فتوگونیو دیفوزن سنج یا نورسنج) به این نتیجه رسیده اند که باید از شدت پراکنده شده، اندازه گیری نسبی به عمل آورد. شدت های پراکنده شده (بر حسب یکاهای اختیاری تابع دستگاه ثبات نشانه) توسط حلال و محلولها با شدت پراکنده شده توسط یک مینا برای حجم معین مقایسه می شود. این حجم پراکنده کننده حجم مینا در یک زاویه مشاهده ۹۰° است. از اینرو پاره ای تصحیحات روی این حجم پراکنده کننده ضروری است.

#### • تصحیح حجم پراکنده کننده

برای منظور کردن تغییر حجم پراکنده کننده معین توسط مینا، بر حسب زاویه θ، مقادیر شدت اندازه گیری شده باید با یک سازه بر حسب sin θ تصحیح شوند.

در مورد مایعات در مینای نور طبیعی، جا دارد یک جمله تکمیلی مربوط به واقطش نور را منظور نمائیم [طبق رابطه (۳۷)]:

$$I(\theta) = I\left(\frac{\pi}{2}\right) \left\{ 1 + \frac{1 - \rho_{90}}{1 + \rho_{90}} \cos^2 \theta \right\} \frac{1}{\sin \theta} \quad (57)$$

ρ<sub>۹۰</sub> نسبت واقطش است. اگر ذرات همسانگرد باشند به رابطه زیر تبدیل می شود:

$$I(\theta) = I\left(\frac{\pi}{2}\right) (1 + \cos^2 \theta) \frac{1}{\sin \theta} \quad (58)$$

بنابراین یک سازه تصحیح  $\alpha = \frac{\sin \theta}{1 + \cos^2 \theta}$  به صورتی تعریف می شود که در مورد پراکندگی توسط یک حل شده به فرض همسانگرد به کار رود (پلیمر محلول یا ذره کلوئیدی معلق).

تبصره: در نور تابنده قطبی شده، سازه تصحیح α محدود به تصحیح حجم پراکنده کننده بر حسب sin θ می شود.

#### • آزمون تقارن

به طور کلی روابط (۵۷) و (۵۸) را می توان برای تحقیق تقارن اسباب بکار برد. آزمون تقارن اسباب (یعنی حجم پراکنده کننده مشابه با زوایای قرینه نسبت به ۹۰°) را می توان در نور طبیعی یا مایعاتی مانند بزن که سازه ρ<sub>۹۰</sub> آنها معلوم است و یا بهتر از آن با محلول های چسبان یا الکی بسیار رقیق از عناصر فلورسان محقق ساخت. (فلورونین یا رودانین): در این صورت برای آنها رابطه (۵۷) با ρ<sub>۹۰</sub> = ۱ به کار می رود. قطبش پذیری نور تابنده هر مقداری می تواند داشته باشد.

#### • سازه رایلی نمونه مینا

معادله عمومی (۴۱) پراکندگی نور توسط ذرات محلول با نور طبیعی تابنده را با توجه به بسط محدود P(θ) می توان به صورت زیر باز نویسی کرد:

$$\frac{2\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^3 N_A} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \frac{C}{\Delta R(\theta) (1 + \cos^2 \theta)} = \frac{1}{M} \left( 1 + \frac{h^2 R^2 G}{\lambda^2} + \dots \right) + 2A_2 C$$

همانگونه که در ابتدای این پاراگراف نشان دادیم، اندازه گیری ها عملاً اندازه گیری نسبی است. مقادیر تجربی شدت های پراکنده شده توسط حل شده:  $I_{\text{میر}} - I_{\text{مینا}} \sim I_{\text{میر}} - I_{\text{مینا}}$  با شدت حاصل از مینا در ۹۰° مقایسه شده اند.

$$\frac{\Delta R(\theta)}{R_{\perp}(\frac{\pi}{2})} = \frac{\Delta I(\theta) \sin \theta}{I_{\perp}(\frac{\pi}{2})} \frac{n_0^2}{n_{\perp}^2} \quad (59)$$

در این فرمول I<sub>⊥</sub> و R<sub>⊥</sub> شدت و نسبت رایلی نمونه میناست.

نسبت  $\frac{n_0^2}{n_{\perp}^2}$  نیز یک تصحیح حجم پراکنده کننده حاصل از هم گرایی ضعیف باریکه نور در حباب به شمار می رود. این هم گرایی تابعی از نمار محیط است. بدین ترتیب معادله عمومی در عمل به صورت زیر نوشته می شود:

$$K \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 I_{\perp} \left( \frac{\pi}{2} \right) \frac{C}{\alpha \Delta I(\theta)} = \frac{1}{M} \left( 1 + \frac{h^2 R^2 G}{\lambda^2} + \dots \right) + 2A_2 C \quad (60)$$

که در آن  $K' = \frac{2\pi^2}{N_A \lambda_0^3} \frac{n_0^2}{R_{\perp}(\frac{\pi}{2})}$  و  $\alpha = \sin \theta (1 + \cos^2 \theta)$  است.

با نور تابنده عموداً قطبی شده بدست می آید:

$$K'' \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 I_{\perp} \left( \frac{\pi}{2} \right) \frac{C}{\alpha \Delta I(\theta)} = \frac{1}{M} \left( 1 + \frac{h^2 R^2 G}{\lambda^2} + \dots \right) + 2A_2 C$$

که در آن:

$$K' = K(1 + \rho u) \text{ و } \alpha' = \sin \theta$$

$I_{\theta}(\frac{\pi}{2})$  شدت نور عموداً قطبی شده است که ناشی از میناست.  $K$  و  $K'$  ثابت‌های زینه‌بندی و  $\rho u$  نسبت واقطیش میناست.

در بین مایعاتی که نسبت رایلی آنها معلوم است بزین بیشتر از همه مورد بررسی قرار گرفته است. بزین نسبتاً به آسانی تصفیه می‌شود و بنابراین برای زینه‌بندی اسباب به عنوان مینا به کار می‌رود.

جدول - ۱

۳۳۶	۲۶۳	۰/۳۱۸	۶۵۳	۰/۳۵۲	۰/۱۶۹۱
۵۲۶	۱۶۳	۰/۳۲۰	۲۲۸۶	۰/۵۱۰	۰/۳۷۲
۵۷۸	۱۲۱۶	۰/۳۲۰	۱۷۷۵	۰/۵۲۳	۰/۳۲۲
۶۲۲	۸۹۶	۰/۳۲۸	۱۲/۵۵	۰/۵۱۵	۰/۳۲۵

جدول ۱ مقادیر  $R(\frac{\pi}{2})$  بزین را در نور طبیعی و عموداً قطبی شده را نشان می‌دهد، که عموماً قابل قبول بوده و مقادیر  $\rho$  و  $K'$  و  $K$  نیز از آن استنتاج می‌شود. این مقادیر برای طول موج‌های رایج که غالباً به کار می‌روند حساب شده است. اگر بخواهیم میناهای مخصوص پراکندگی شدیدتر داشته باشیم می‌توانیم از محلول‌های پلیمر درجه‌بندی شده یا بهتر از آن از بلوک‌های شفاف پلیمرها استفاده کنیم. علاوه بر اینها، محلولهای لودوکس (کلوئیدهای معلق ذرات کوچک کروی) را نیز می‌توان بکار برد.

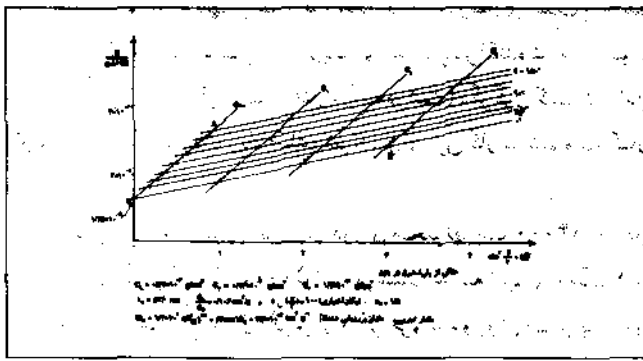
بهره‌برداری و دقت نتایج

امروزه از راه تجربی (پس از درجه‌بندی اسباب به کمک مینا) به این نتیجه رسیده‌اند که شدت نور پراکنده شده توسط حلال و محلول‌ها را در غلظت‌های مختلف بر حسب زاویه  $\theta$  مطالعه کنند. بنابراین برای هر غلظتی کمیت زیر را محاسبه می‌کنند:

$$\frac{C}{\alpha \Delta I(\theta)} = \frac{C}{I_{\text{مورد}} - I_{\text{حلال}}} \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta}$$

در رابطه فوق غلظت  $C$  بر حسب  $\frac{\text{گرم}}{\text{cm}^3}$  بیان می‌شود.

برای نیل به پارامترهای مولکولی از قبیل جرم مولکولی، شعاع چرخش ( $R_G$ ) و ضریب دوم ویریل، مقادیر تجربی  $\frac{C}{\alpha \Delta I}$  را با رسم دیاگرام زیم مورد استفاده قرار می‌دهند (منحنی زیم). در این ترسیم روی محور عرض‌ها مقادیر تجربی  $[C/\alpha \Delta I(\theta)]$  را و روی محور طول‌ها  $(K' C + K C)$  می‌نهند. در اینجا  $K$  یک ثابت اختیاری است که نمایش متعادل از دیاگرام را میسر می‌سازد. این نوع دیاگرام زیم در شکل - ۱۴ معرفی شده است. برای هر غلظت  $C_1, C_2, C_3, \dots$  تغییر  $\frac{C}{\alpha \Delta I(\theta)}$  بر حسب  $\sin^2 \frac{\theta}{2}$  منجر به خطی می‌شود که در  $\sin^2 \frac{\theta}{2} = 0$  برون‌یابی شده است.



شکل - ۱۴: دیاگرام زیم؛ روش ترسیم برون‌یابی دو گانه در غلظت ۰ صفر و زاویه  $\theta$  صفر

همین شیوه برای هر زاویه بر حسب غلظت به کار می‌رود و بدین طریق دو شبکه از خطوط بدست می‌آید:

— یکی از این شبکه‌ها به تغییر  $\frac{C}{[\alpha \Delta I(\theta)]_{C=0}}$  بر حسب  $C$  می‌انجامد (خط  $PB$ ).

— شبکه دیگر تغییر  $\frac{C}{[\alpha \Delta I(\theta)]_{C=0}}$  را بر حسب  $\sin^2 \frac{\theta}{2}$  به دست می‌دهد (خط  $PA$ ).

این دو خط یکدیگر را قطع می‌کنند. اصولاً، محور عرض‌ها در یک نقطه منحصر بفرد  $P$  به اندازه  $\frac{C}{[\alpha \Delta I(\theta)]_{C=0}}$  می‌انجامد.

سه پارامتر جالب  $M_w$  و  $\langle R^2 \rangle$  و  $A_p$  به ترتیب به کمک عرض نقطه  $P$  و شیب خط  $PA$  و  $PB$  ارزیابی می‌شوند. جرم مولکولی:

$$\frac{1}{M_w} = K \left( \frac{dn}{dC} \right)^2 I \left( \frac{\pi}{2} \right) \frac{C}{\alpha \Delta I(\theta)} \Big|_{\theta=0} \frac{C=0}{C=0}$$

شعاع چرخش:

$$\langle R^2 \rangle^{-1} = \frac{\sqrt{3} \lambda_0}{4 \pi n_0} \left( \frac{\text{شیب خط } PA}{\text{عرض نقطه } P} \right)^2$$

ضریب دوم ویریل:

$$A_p = \left( \frac{\text{شیب خط } PB}{\text{عرض نقطه } P} \right) \frac{1}{2 M_w}$$

دیاگرام زیم به روش معمول، با برون‌یابی مقادیر  $\frac{C}{\alpha \Delta I(\theta)}$  ساخته می‌شود.

برای اندازه برون‌یابی شده  $P$  سازه  $I \left( \frac{\pi}{2} \right) K \left( \frac{dn}{dC} \right)^2$  را اثر می‌دهند [معادله (۶۰)].

● دقت: نتایج از پاره‌ای از اعداد دقت متابعت می‌کنند:

— روی تعیین  $\frac{dn}{dC}$

— روی نشانه آشکار شده.

— روی تعیین سازه واقطیش (در مورد ذرات ناسانگرد).

— روی منحنی دیاگرام زیم

از این نظر یادآور می‌شویم که این برنامه‌های محاسبه و ترسیم خودکار، معمولاً منحنی‌های بیرون‌یابی شده را هموار می‌کنند و در انواع مختلف ماشین‌های برنامه‌پذیر با زبانهای کم و بیش آسان بکار می‌رود [24 و 23]. برونیایی مضاعف نیل به یک دقت رضایت بخش را با یک بیرون‌یابی ساده تریسمی می‌سازد.

همچنین باید بخواهر بسیاری که نتایج، تابعی از ترازمندی نشانه آشکار شده است (ترازمندی مینا و نبون گرد و غیره). کلاً  $\frac{dn}{dc}$  می‌تواند با یک یا دو درصد معین شود، علاوه اگر یک ترازمندی خوب وجود داشته باشد، دقت در حدود ۲ تا ۳ درصد در اندازه‌های نشانه آشکار شده برای مینا و محلولهاست. پس در این محلولها، می‌توان انتظار داشت که جرم مولکولی با دقت ۵ درصد معین شود. دقت روی شعاع چرخش و دومین ضریب ویریل بر حسب موارد مختلف از ۵ تا ۱۲ درصد است.

گاهی، در مورد ذرات درشت و اجرام بسیار بزرگ ( $M > 4 \times 10^6$ ) بیرون‌یابی از C در ۰-۵ بسیار نامطمئن و بیروشنی فاقد دقت است. گاهی در این مورد که بیرون‌یابی در ۰-۵ عرضی بسیار کوچک در مبداء روی دیگرام زیم می‌دهد، آسانتر آنست که برای هر غلظتی یک بیرون‌یابی در عرض نیمه لوگاریتمی انجام دهیم. برای اینکار باید  $\log I(\theta)$  را بر حسب  $\sin^2 \frac{\theta}{\lambda}$  رسم کرد. باید توجه داشت که رابطه (۲۳) نیز بسط رتبه اول  $\exp(-\frac{6\pi^2}{\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{\lambda} R_G^2)$  است. پس از آن مقادیر بیرون‌یابی شده  $\frac{I(\theta)}{C}$  را بر حسب C برای بیرون‌یابی در غلظت صفر بکار می‌بریم.

● گستره کاربرد

برای اجرام بسیار کوچک ( $M < 5000$ ) همیشه لازم است اندازه سازه و اقطبش تحقیق شود و ضریب کابان [برطبق رابطه (۲۹)] بکار رود. برای ذرات با ابعاد بسیار بزرگ، ممکن است پاره‌ای مشکلات کوچک از بکار بستن نور با طول موج‌های بزرگتر ایجاد شود. در جدول ۲ شرایط اساسی کاربرد درج شده است که اندازه اجرام و ابعاد مولکول‌های درشت محلول را نشان می‌دهد.

حالات ویژه

محلولهای جانب و فلونورسان (نسبنا)

اگر مولکولهای درشت دارای رشته‌ای جاذب در طول موج تابنده باشند، اندازه‌گیری قابل انجام است بشرطی که شدت پراکنده شده سازه کاهنده شدت تابنده تصحیح شود. سازه تصحیح با اندازه‌گیری مستقیم، شدت عبور کرده در  $\theta = 0$ ، روی اسباب پراکنده‌گی بدست می‌آید. باید صافی‌های خنثی بمنظور حفظ توزیع بینایی بدون اشباع تکثیر کننده نوری بکار برد [24].

اگر در مجاورت یک باند جذب شدید از پلیمر کار کنیم، یک مشکل اضافی بوجود خواهد آمد؛ حتی اگر جذب بسیار ضعیف باشد. این مشکل ناشی از تغییر شدید مشق نمار شکست در ناحیه پراش غیر عادی است. پس حتماً کاربرد یک چشمه تک رنگ خوب ضروری است و در همان حال طول موج باید مقدار  $\frac{dn}{dc}$  را اندازه گرفت.

بدلیل کوچک بودن نسبت رابلی، یک جذب عملاً آشکار نندنی می‌تواند سنجش را نادرست کند، البته اگر این جذب همراه یک تشعشع نور فلورسان با راندمان کو انتیک غیر قابل اغماض باشد. با توجه به جایجائی بسمت طول موجهای بزرگ نور فلورسان، یک آزمایش ساده با چشم از نور پراکنده شده می‌تواند آشکار شدن فلورسانی را کمک کند. فلورسانی توسط مقادیر بزرگ سازه و اقطبش در  $90^\circ$  نیز بیان می‌شود. نور فلورسانی همیشه بطور جزئی و اقطبیده است. یادآور می‌شویم که اغلب امکان دارد با توسل به روشهای زیر، به اشکال مربوط به فلورسانی فائق شد:

— با انتخاب یک طول موج تحریک بزرگتر [از اینرو امتیاز لیزرهای Ne-He در نور سرخ ( $\lambda_0 = 633 \text{ nm}$ ) و متقابلاً عیب طول موجهای بزرگ در حساسیت آشکار سازی شدت پراکنده شده و در سنجش ابعاد قابل توجه است].

— با صاف کردن نور پراکنده شده به کمک یک صافی که طول موج تحریک را انتخاب می‌کند.

— با افزودن مقدار کمی از یک معرف فلورسانی مؤثر به محلول. در صورت لزوم، ممکن است سنجش و اقطبش نور کلی با نور فلورسانی همراه کرد و نتایج را برای حذف اثر نور فلورسانی [25] با تقریب اول، تصحیح کرد. محلولهای جند ساختاری

مواردی وجود دارد که استفاده از نتایج پراکنده‌گی نور، همانگونه که برای ذرات محلول در یک حلال تشریح شد به حصول یک جرم مولکولی ظاهری  $M_w$  می‌انجامد که در برخی حالات با جرم مولکولی واقعی تفاوت زیاد دارد. محلول درآمیزه‌ای از حلالها

از بابت اشتهای متفاوت دو حلال در قبال مولکولها (یا ذرات) در محلول، ممکن است یک دگرگونی در ساختار آمیزه در مجاورت حل شده (پدیده حلالیت تسرجیحی) پدیدار شود. برای این سیستم‌های چند ساختاری، کاربرد نظریه مولکولی (پراکنده‌گی در یک گاز ذرات که مازاد قطبش پذیری نسبت به حلال، وجود دو قطبی‌های تکمیلی ناشی از مولکولهای جذب شده در سطح را منظور می‌دارد) یا نظریه افت و خیز (جمع شدن اثرات ناشی به افت و خیز ساختاری)، منجر به یک رابطه عمومی پراکنده‌گی نور می‌شود که شامل یک جمله تکمیلی در فرمول — است [26]:

$$\Delta R_c \frac{c}{\rho} \rightarrow \rho = K \left[ \left( \frac{dn}{dc} \right)_{u_1} + \lambda \frac{dn}{du_1} \right] CM = K \left( \frac{dn}{dc} \right)_{u_1} CM$$

$\left( \frac{dn}{dc} \right)_{u_1}$  نمو نمار شکست با ساختار ثابت (با تشبیه آمیزه حلالها به یک حلال منحصر بفرد معین می‌شود)،  $\left( \frac{dn}{dc} \right)_{u_1}$  نمو نمار شکست در پتانسیل شیمیائی ثابت حلالهاست. تغییر نمار شکست آمیزه حلالها با ساختار شیمیائی  $u_1$  و  $u_2$  کسر حجمی دو حلال مثلاً حلال ۱ است.  $\lambda$  ضریبی است

درشت محلول.

محدوده اندازه گیری نمک	جرم مولکولی	محدوده پهنای
۲۰۰۰۰ < M < ۳۰۰۰۰۰	۵۰۰۰ < M < ۱۰۰۰۰	گرم سنجش پدید
تابعیت زئروبی ناچیز	صحت - و نظیر - اجبار نظریه رایج - اشکال بودن برای در زئرو صفر	محدوده سطحی پهن محدوده سطحی پلا
$C = 4 \left[ \frac{M}{\rho} \right]^{1/3}$ $M = 10^4 \quad \frac{C}{\rho} = 0.1, C = 0.72$ $M = 10^5 \quad \frac{C}{\rho} = 0.72, C = 0.72$ $M = 10^6 \quad \frac{C}{\rho} = 0.8, C = 0.72$	بر طبق اندازه گیری جرم مولکولی و $\frac{C}{\rho}$	غلظت لازم (۱)
۱۰٪	۱۰٪	مقدار
برای محلولهای ناچیز برای لگومتری (استثنا باید چندمقیاسی توری) جابجیه $M = 3000$ (فراک فری ۳۰۰ سانت رومانی (۲) لیزر ۳۰۰۰ فریک فری ۳۰۰۰ سانت رومانی (۲)		بهد
		شدت بررسی
		به نظر به تهیه محلول و تصفیه توری طرف تا به استلازه گیری و سایر محاسبات پهنایی سه یک تعیین توسط یک کارخان کنی در روز
		- اسومتری (۱۹۹۱ روش محدود سنجش اجرام کوچک (مسأله مرطوبی باغداد) - سنجش چینی کالی (۱۹۹۱) روشهای سنجش اجرام فرسوطی (صورتی یک - رنگ کاری با فرمولاتی نمک (روشنایی مدامانی)

(۱) محاسبه شده برای شدت پخش شده  $\frac{C}{\rho}$  سه مرتبه بزرگتر از بزن برای محلول مادر.  
 (۲) اعلام بهاء H. T در طول سال ۱۹۷۷.

نی توان آنها را مستقل در نظر گرفت. در واقع اندر کنش الکتروستاتیک در فاصله درازی وجود دارد که موجب هم بستگی های شدید می شود. این هم بستگی ها روی شدت پراکنده شده در زاویه صفر و نیز در تسابیت زاویه ای اثر می گذارند. تابعیت زاویه ای نیز نتیجه تداخل های درونی و میان مولکولی است [27]. علاوه بر این اندر کنش ها با غلظت پلیمرها تغییر می کنند.

برای کسب اطلاعاتی روی مولکولهای مجزا باید این اندر کنشها را با افزودن یک نمک (معمولاً نمک طعام با غلظت ۰/۱ مولکول گرم در لیتر) پرده کنشی کرد. در این صورت به یک سیستم سه تسائی می رسیم (بر طبق محلول درآمیزه ای از حلالها).

اجرام مولکولی صحیح با اندازه گیری  $\frac{dn}{dc}$  در پتانسیل شیمیائی ثابت، یعنی با بکاربردن حلال در تعادل تجزیه بدست می آیند. یادآور می شویم که ابعاد مولکول می تواند هنوز از نیروی یونی و رانش های الکتروستاتیک متابعت کند، این درحالی است که این رانش ها برد کافی برای تأثیر در سختی مکانی داشته باشند. کوپلیمرها و آمیزه پلیمرها - کوپلیمرها مولکولهای درشتی هستند که از عناصر مونومر با جنس شیمیائی متفاوت تشکیل شده اند، مانند: مونومر A و مونومر B (مثلاً بوتادین - استیرن).

هر دو نوع مونومر رفتاری مانند مراکز پراکنده کننده با قطبش پذیری متفاوت دارند و مشتق نمار شکست آنها  $v_A = \frac{dn}{dc_A}$  و  $v_B = \frac{dn}{dc_B}$  عموماً در یک حلال با نمار معین متفاوت است.

اگر مشتق نمار شکست کوپلیمر را اندازه بگیریم، با فرض افزایش پذیری  $\frac{dn}{dc}$  این مشتق تابعی از کسر میانگین جرمی x از جنس A است:  

$$v = \bar{X}v_A + (1 - \bar{X})v_B$$
 و اگر مقدار v را در رابطه عمومی (۶۰) قرار دهیم، جرم مولکولی ظاهری  $M^*$  بدست می آید که مقدار واقعی به حساب نمی آید.

درواقع، همیشه یک آفت و خیز در ترکیب وجود دارد؛ یعنی توزیعی در مقادیر X دیده می شود. با افزودن شدت های پراکنده شده توسط مولکولهای ترکیب x؛ نشان می دهیم که با توجه به رابطه [28]  $M^*$  به مقدار صحیح  $M_w$  مرتبط می شود:

$$M^* = M_w + \gamma P \frac{v_A - v_B}{v} + Q \left( \frac{v_A - v_B}{v} \right)^2$$

در رابطه فوق P و Q مربوط به توزیع ترکیبات در حول مقدار  $\bar{X}$  است. حاصل جابجائی  $M^*$  با  $\frac{v_A - v_B}{v} = \gamma$  یک سهمی است. یک اندازه گیری از تغییر  $M^*$  حداقل در سه حلال با نمار متفاوت سه پارامتر  $M_w$  و P و Q (شکل - ۱۵) را معین می کند. P و Q پارامترهایی هستند که ناهمگی در ترکیبات را حول مقدار متوسط  $\bar{X}$  می سنجند.

اگر کوپلیمر دارای ترکیب یکنواخت باشد ( $P=Q=0$ )،  $M^*$  مستقل از حلال و برابر  $M_w$  است.

هم چنین می توان در مورد کوپلیمرهای دسته ای، از تغییر شعاع چرخش با  $\gamma$  بهره جست [28]. اگر حالت حدی مربوط به آمیزه دو پلیمر

که جذب در سطح ترجیحی را مشخص می کند؛ یعنی مازاد کسر حجمی حلال جذب شده در سطح در یک گرم حل شده.

اگر برای این سیستمها، روابط عمومی را منحصرأ با وارد کردن مقدار  $u_1 \left( \frac{dn}{dc} \right)$  بکار ببریم جرم مولکولی ظاهری  $M_w^*$  بدست می آید:

$$\Delta R_C \frac{dn}{dc} = K \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 u_1 CM^*$$

می توان نشان داد [26] که مقدار  $u_1 \left( \frac{dn}{dc} \right) + X \frac{dn}{du}$  همان مشتق نمار شکست در پتانسیل شیمیائی ثابت محلولهاست. نیل به اجرام مولکولی صحیح به کمک سنجش های انجام شده در آمیزه ای از حلالها مستلزم تعیین اختلاف نمار در پتانسیل شیمیائی ثابت است. یعنی برای اندازه گیری  $\frac{dn}{dc}$  آمیزه حلالهای ترازنند دیالیز با محلول را بجای محلول بکار می بریم.

واضح است که اگر دو جزء آمیزه دارای یک نمار شکست باشند ( $\frac{dn}{du} = 0$ ) مسأله بالا مطرح نمی شود. یادآور می شویم که برعکس، مقایسه میان جرم مولکولی واقعی و ظاهری، تعیین ضریب جذب سطحی ترجیحی X را میسر می سازد.

الکترولیت های چندگانه پلیمرهای زیستی؛ کاربرد پراکنده گی نور در مورد الکترولیت های چندگانه و پلیمرهای زیستی بسیار پیچیده است و باید در این مورد به پاره ای احتیاط ها توجه داشت. این مولکولها حامل رشته های باردارند و در آب خالص یا در آبی با نیروی یونی ضعیف

از فرآورده بعنوان غیرمحلول (زلهای ریز و مجموعه‌ها) باقی می‌ماند که حذف آن با روش‌های متداول تصفیه دشوار است. این زلهای ریز یا مجموعه‌ها می‌توانند رفتاری نظیر ذرات فشرده با جرم مولکولی بسیار بزرگ داشته باشند؛ بنابراین یک شدت پراکنده شده قوی در قلمرو زوایای کوچک مشاهده می‌شود. از اینرو یک انحنا در سمت مقادیر کوچک نسبت  $\frac{C}{[\alpha \Delta I(\theta)]}$  بوجود می‌آید.

در این شرایط، مقدار برون یابی شده در  $\theta = 0$  منجر به یک جرم مولکولی بسیار بزرگ می‌شود که با جرم مولکولی نمونه که به طور مولکولی پاشیده شده است مطابقت ندارد.

در اندازه‌گیری هرگاه در صد این قسمت غیرمحلول ضعیف باشد ( $< 2\%$ )، یک برون‌یابی از نسبت  $\frac{C}{[\alpha \Delta I(\theta)]}$  بکمک نتایج حاصل در زوایای بزرگ می‌تواند نمایشی از جرم مولکولی مولکولهای حل شده به دست دهد.

ذرات با ابعاد بزرگ

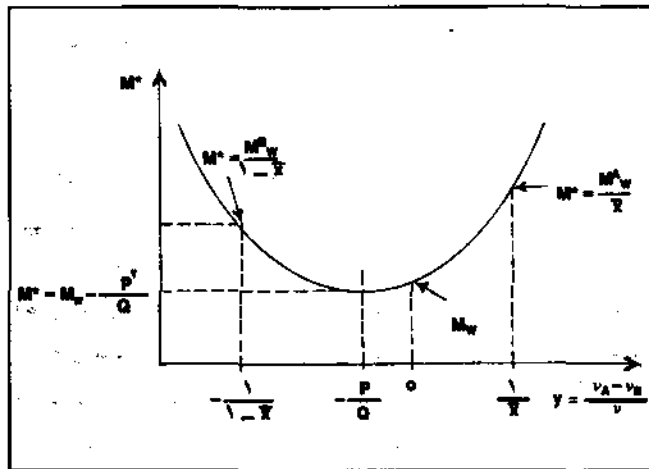
مطالعه ذرات با ابعاد بزرگ (کلوئیدها، لاتکس، آئرسول‌ها، باکتری‌ها) با مشکلات ویژه‌ای مواجه می‌شود که این اشکال به قلمرو کاربرد تقریب رایلی - گوس مربوط می‌شود.

هنگامیکه شمار شکست ذره  $n$  بوضوح با شمار شکست حلال  $n_0$  متفاوت باشد و  $\delta z$  آن نیز بقدر کافی بزرگ باشد که حاصلضرب  $(1 - \frac{n}{n_0})$  از عدد یک خیلی کوچکتر نشود، پراکندگی را نمی‌توان مانند نتیجه یک مجموعه از دو قطبی‌ها تحت اثر میدان الکترومغناطیسی در نظر گرفت.

محاسبه میدان محلی منجر به حل معادلات ماکسول با شرایط حدی در سطح ذره‌ها می‌شود.

مسئله برای پراکندگی توسط کره‌ها بعد کافی شناخته شده است (نظریه می). توزیع زاویه‌ای شدت پراکنده شده دارای ماکزیمم‌ها و می‌نیمم‌هایی است که اندازه آنها از روی وضعیت مشخص می‌شود. نتیجه دیگر، ظهور سازه‌های قوی و اقطبش است. مسئله عموماً از نظر توزیع اندازه‌ها پیچیده است. کاربرد پراکندگی نور و تیرگی برای ذراتی که از تئوری می تبعیت می‌کنند بسیار پیچیده است و در کتب اختصاصی مطرح می‌شود [3, 5].

این اشکالات اغلب در مورد ذرات کلوئیدی یا باکتری‌ها اجتناب‌پذیر است. نور فروسرخ را با طول موج زیاد [31] برای رسیدن به شرایط اعمال تقریب رایلی - جین بکار می‌برند. با منظور داشتن اندازه قد و اختلاف فاحش شمار، نور پخش شده را می‌توان با یک حساسیت کافی آشکار ساخت. برای این کار از یک لیزر اتصالی و نسبتاً قوی (لیزر YAG اندوده به  $Nd^{3+}$  و  $\lambda = 1.06 \text{ nm}$ ) استفاده می‌کنند. در این عمل آشکارساز، یک مبدل فروسرخ، مجهز به یک تکثیر کننده نوری است. نظیر همین دستگاه نوری را می‌توان برای اندازه‌گیری  $\frac{dn}{dC}$  بکار برد [32].



شکل - ۱۵: تعیین  $M_w$ ,  $P$  و  $Q$

همسان بررسی شود [28] جرم مولکولی ظاهری از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$M^* = \frac{1}{v^2} [v_A^2 X M_A + v_B^2 (1 - X) M_B]$$

در رابطه فوق  $X$  درصد جرمی پلیمر  $A$  نسبت به جرم کلی است. بررسی پراکندگی نور در محلولهای آمیخته از دو پلیمر همسان، حصول به پارامتر اندرکنش متقابل آنها را میسر می‌سازد [29]. این شناخت، برای ارزیابی سازگاری در حالت جامد جالب است و به سختی می‌توان با روش دیگر به آن دست یافت. سیستمهای مجموعه‌ای

محلولهای کپه‌ای - یک محلول کپه‌ای اساساً شامل کپه‌ها و مولکولهای منفرد در یک غلظت برابر با غلظت بحرانی کپه‌ای است «c.m.c» مخفف (critical micellar concentration)، کپه‌ها به طور متوسط از  $\bar{n}$  اجتماع تشکیل می‌شوند.

در پائین‌تر از c.m.c. محلول فقط شامل مولکولهای منفرد است. بدین طریق تغییر مازاد شدت پراکنده شده با غلظت کلی در غلظت c.m.c.  $C =$  یک تغییر ناگهانی در شیب منحنی را نشان می‌دهد. در این غلظت، می‌توان محلول را مانند حلال در نظر گرفت و جرم مولکولی کپه‌ها را (و بنابراین تعداد متوسط مجموعه  $\bar{n}$  را) بکمک رابطه زیر بدست آورد:

$$\frac{C - (c.m.c.)}{\alpha [I(\theta) - I_{(c.m.c.)}]}$$

این نسبت که مانند نسبت معمولی  $\frac{C}{[\alpha \Delta I(\theta)]}$  بوده و برای یک محلول

ذرات بررسی شده است، پدیده‌های مجموعه‌ای را نمایش نمی‌دهد.  $\frac{dn}{dC}$  نیز بکمک تفاوت میان محلولها در غلظت  $C$  و c.m.c. [30] معین می‌شود.

زلهای ریز و مجموعه‌ها - در برخی حالات، با وجود تمام مراقبت‌های انجام شده در انتای انحلال کامل (اثر دما و زمان تهیه محلول) در محلول کسری

مطالعه نور پراکنده شده در یک میزان الکتریکی، اطلاعات بسیار جالب توجهی را در موارد زیر فراهم می‌کند:  
 - کار و ساز سمت دهی توسط گشتاور دائمی یا گشتاور القائی.  
 - شکل و انعطاف پذیری ذراتی با قد غیر قابل اغماض در قبال طول موج [33].

به آسانی میتوان به مبدأ تغییرات توزیع زاویه‌ای شدت پراکنده شده در حضور یک میدان سمت دهنده، با توجه به رابطه (۲۹) پساارگراف  $1/322$  پی برد.

اگر توزیع سمت‌دهی‌ها همسانگرد نباشد، باید به توزیع مقادیر در حضور یک میدان سمت‌دهی توسل جست. واضح است که نتیجه تابع سمت‌دهی  $\Omega$  میدان نسبت به بردار  $\vec{h}$  (شکل - ۴) خواهد بود. اندازه‌گیری‌ها در میدان الکتریکی را میتوان با میدان اتصال یا متناوب و یا پالسی انجام داد. با میدان پالسی می‌توان واهلش سمت‌دهی را مطالعه کرد [34].

یکی از نتایج مهم کیفی که میتوان آنرا از اندازه‌گیری‌ها (در سمت‌دهی ضعیف بدست آورد مربوط به سختی یا تغییر شکل‌پذیری مولکولهاست. در واقع اگر  $\Delta I(\theta, \Omega)$  تغییر شدت پراکنده شده را بر حسب  $\theta$  اندازه می‌گیرد و راستای میدان الکتریکی با زاویه  $\Omega$  (زاویه‌ای که میدان با بردار  $\vec{h}$  می‌سازد) مشخص است، نشان داده‌ایم که از اولین کاربردهای این روش نسبت زیر بدست می‌آید:

$$R = \frac{\Delta I(\frac{\pi}{4} \text{ و } 0)}{\Delta I(\frac{\pi}{4} \text{ و } \frac{\pi}{4})} = -2$$

در مورد یک مولکول سخت،  $R \gg 2$  و در مورد یک مولکول انعطاف پذیر  $R \approx 0$  و  $\Delta I(\frac{\pi}{4} \text{ و } \frac{\pi}{4})$  است. مطالعه واهلش سمت‌دهی در نظام پالسی جالب برای مشخص کردن چندپاشی است. ثابت پراکندگی چرخش که از روی واهلش معین می‌شود، نسبت به توزیع قذی ذرات وسیله‌ای با دقت بالاتر است [35].

### پراکندگی شبه کشسانی

در این پاراگراف خود را محدود به آشنا کردن خواننده به اصول و کاربردهای اساسی این روش خواهیم نمود. کاربرد این روش در حال گسترش و اسبابهای آن تجارتي شده است [36، 37، 38].

### اصول

در مباحث پیش فرض کردیم که فرکانس نور تابنده مشابه نور پراکنده شده است (پراکندگی کشسان). میدانیم که در حقیقت فرایندهای گوناگونی از پراکندگی غیر کشسان وجود دارد. مثلاً فوتون تابنده می‌تواند با فقدان یا کسب یک کوانتم انرژی ارتعاشی، پراکندگی رامان را ایجاد کند. در این

صورت جابجائی فرکانس بزرگ خواهد بود تا بتوان تجزیه بینایی نور پراکنده شده را با یک تکفام‌ساز انجام داد.

باین ترتیب پراکندگی رامان یک روش متداول برای تحلیل مندهای ارتعاشات مولکولی در حالات گازی، مایع و جامد محسوب می‌شود (بر طبق مقاله بیناب‌سنجی رامان در این مجموعه). در مایعات خالص، یک تحلیل ميسوط از اُفت و خیزهای چگالی (طبق عنوان مبحث) منجر به تفکیک اُفت و خیزهای آنژیروبی از اُفت و خیزهای فشار می‌شود. اُفت و خیزهای اخیر را میتوان بر حسب مؤلفه‌های فوریه در قلمرو گیگاهرتز بررسی کرد.

شکل جدیدی از پراکندگی غیر کشسان مربوط به پراکندگی میدان الکترو مغناطیسی توسط یک موج صوتی یا عبارات دیگر، با کسب یا فقدان یک فوتون ظاهر می‌شود که آنرا پراکندگی بریلون Brillouin می‌نامند.

بیناب نور پراکنده شده توسط یک مایع بشکل یک خط مرکزی ظاهر می‌شود که از طرفین با دو خط بریلون احاطه شده است. انحراف ضعیف آنها از نظر فرکانس مستلزم استفاده از دستگاه‌های تداخلی از نوع پروفابری Perot-Fabry است تا آنها را از یکدیگر جدا کند.

در مورد یک محلول، اُفت و خیزهای غلظت جز در قسمت مرکزی بیناب دخالت ندارد. حرکت براونی مولکولهای حل شده منجر به تغییر فرکانس بسیار کوچک می‌شود که با اثر دوپلر Doppler مطابقت دارد. این تغییر فرکانس‌ها موجب پهن شدن دماغه (pic) مرکزی می‌شود که پدیده پراکندگی شبه کشسان را تشکیل می‌دهد. مشاهده این پهن شدگی، رفته‌رفته یک روش متداول برای تعیین ضریب پراکندگی انتقال مولکولهای درشت در محلول می‌شود.

تبعیت از فرکانس شدت پراکنده شده توسط مولکولهای حل شده با تمیمی از رابطه (۳۱) بدست می‌آید. که احتساب هم‌بستگی‌های مکانی را در فضا و در زمان لازم می‌شمارد:

$$I(\theta, \omega) = \iiint \alpha(\vec{r}, t) \alpha(\vec{r}' - \vec{R}, t - \Delta t) \exp(-i\vec{h} \cdot \vec{r}) \exp(-i\omega t) dV, dV', dt$$

اگر محلول رقیق باشد و مولکول‌ها ابعادی کوچک در برابر طول موج داشته باشند، هم‌بستگی میان مولکولهای مختلف وجود ندارد و شدت پراکنده شده منحصراً نتیجه تابع خود هم‌بستگی است که اوضاع پی‌درپی یک مولکول را در فرآیند پراکندگی براونی بهم ارتباط می‌دهد. بیناب شدت پراکنده شده در این صورت افقی متمرکز روی فرکانس موج تابنده است که پهنا در نیمه‌بلندی آن  $\Delta \omega$  تابع بردار  $h$  پراکندگی  $\frac{h}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$  است و ضریب پراکندگی انتقال  $D$  است.

با منظور کردن پهنای بینایی  $\Delta \omega_p$  موج تابنده داریم:

$$\Delta \omega_p - \Delta \omega_p = 2Dh^2$$

بنابر این پهن شدگی را برای مقادیر مختلف زاویه پراکندگی اندازه می‌گیریم تا از روی آن تابعیت خطی بر حسب  $h$  را تحقیق کنیم و بکمک

شیب خط  $\Delta\omega_{\perp} = k(h^{\perp})$  مقدار  $D$  را محاسبه کنیم.

تفسیر: سازه ۲ در آشکارسازی همودین مستقیم است و در آشکارسازی هترودین حذف می‌شود (بر طبق عنوان بحث).

اگر مولکولها تحت تأثیر یک میدان خارجی باشند که یک سرعت دسته‌جمعی کششی  $V$  بگیرند، بیناب نور پراکنده شده از نظر فرکانس نسبت به موج تابنده، انحرافی متناسب با سرعت جابجائی پیدا می‌کند. در این صورت می‌توان مثلاً همزمان تحرک الکترو فوری و ثابت پراکندگی، انتقال ذرات باردار را اندازه گرفت. این اندازه‌گیری برای مطالعه کلوئیدهای باردار و پلیمرهای زیستی حائز اهمیت است.

فنون اسبابی

آشکارسازی پهن‌شدگی‌های ضعیف که پیش از این امکان‌پذیر نبود، با پیدایش چشمه‌های لیزر میسر شد. این امر هم از نظر پهنای ضعیف بینایی و هم از نظر همدوس پرتوهای لیزر است. در واقع غیرممکن است که برای تحلیل پهن‌شدگی‌های ضعیف از اسبابهای تداخل‌سنج استفاده کرد بلکه باید از فنون هم‌بستگی‌های فوتونها کمک گرفت.

خواننده میتواند به مقالات لیزر در کتاب الکترونیک مراجعه نماید.

برحسب مورد، فقط نور پراکنده شده روی تکثیر کننده نوری می‌افتد (روش همودین) و فقط پهن‌شدگی بیناب را بدست می‌دهد و یا اینکه نور پراکنده شده روی فتوکاتد لوله تکثیر کننده نوری یا کسری از نور تابنده، (مثلاً نور پراکنده شده توسط ذرات غبار ساکن) که نقش نوسانگرهای مکانی را ایفا می‌کنند (روش هترودین) مخلوط می‌شود. در این صورت میتوان لغزشی از مجموعه فرکانس‌ها را در یک زمان مشاهده کرد.

● تحلیل افت و خیزهای شدت جریان نوری

تحلیل این افت و خیزها را می‌توان یا بکمک یک آنالیزور بیناب‌ها انجام داد که  $I(\omega)$  را فراهم می‌کند و یا بکمک یک خود همبستگی‌ساز (autocorrelateur) قیاسی که مبدل فوری می‌سازد صورت داد. یعنی بکمک یک تابع نمائی که در آن ثابت زمانی  $\tau_0$  با رابطه زیر به  $D$  وابسته است:

$$\tau_0 = (2Dh^{\perp})^{-1} \quad (\text{در همودین})$$

$$\tau_0 = (Dh^{\perp})^{-1} \quad (\text{در هترودین})$$

● آمار فوتونها

تکثیر کننده نوری بجای شمارنده فوتونها بکار می‌رود، بدین معنی که آمار زمانی رسیدن فوتونها ثبت می‌شود و از روی آن با روشهای عددی تابع خود هم‌بستگی استخراج می‌شود.

مؤسسه مالورن، برای اندازه‌گیری ضرایب پراکندگی استقلال، بیناب‌سنجی را با هم‌بستگی فوتون (نوع ۴۳۰۰) به مرحله تولید رسانیده است که به هم‌بستگی‌ساز عددی ۸۷۰۲۳، یک دستگاه پراکندگی نور ضمیمه کرده است که اندازه‌گیری توزیع زاویه‌ای شدت پراکنده شده را

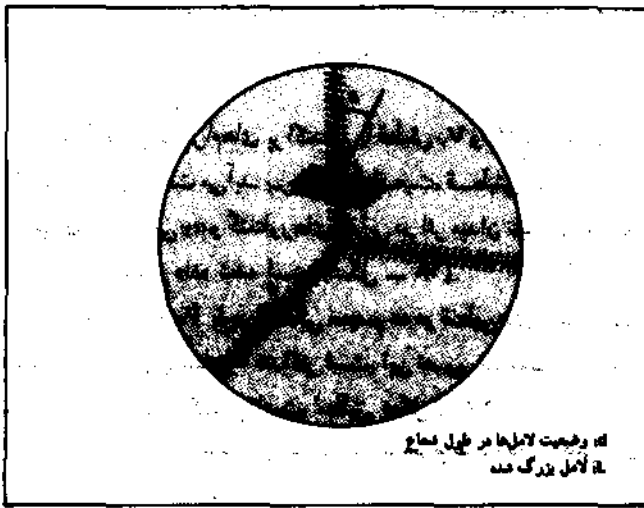
انجام میدهد. شدت پراکنده شده با شمارش فوتونها و تجمع برای تعیین اجرام و ابعاد ذرات محلول اندازه‌گیری می‌شود.

خواننده میتواند به مقاله BRUIT در اندازه‌گیریها در کتاب اندازه‌گیریها و کنترل مراجعه کند.

لایه‌های پلیمر نیمه بلوری بافت:

پلیمرها بشکل لایه‌های کوچکی متبلور می‌شوند که ضخامت آنها عموماً محدود به طولی می‌شود که زنجیر در شکل بلوری مارپیچی خود در اثر چین خوردن زنجیرها پیدا می‌کند.

این لایه‌ها در یک ساختار گویچه مانند تشکیل می‌شوند. خط عمود بر صفحه لایه عموماً در راستای عمود به شعاع کروی شکل امتداد می‌یابد؛ البته می‌تواند در برخی از حالات باندازه زاویه  $\beta$  نسبت باین شعاع خمیده باشد (شکل - ۱۶).



شکل - ۱۶: ترتیب اختصاری بلورچه‌ها در یک گویچه

برحسب ضخامت لایه پلیمرها، این شکل کروی را میتوان شبیه یک کره یا یک قرص در نظر گرفت. نظام خاص بلورهای لایه‌ای در شکل گویچه منجر به یک ناسانگری خواص نوری می‌شود.

در حالیکه  $\beta = \frac{\pi}{4}$  است این ناسانگری را می‌توان به آسانی با ایجاد شدن دو ضریب شکست اصلی در راستای شعاعی  $n_R$ ، در راستای مماسی  $n_T$  مشخص کرد (در برخی از حالات نمک‌های بلورین دو محوری بطریق مارپیچی در طول یک شعاع تشکیل می‌شوند، بطوریکه  $n_T$  متناوباً در طول شعاع تغییر میکند).

دیاگرام پراکندگی یک گویچه

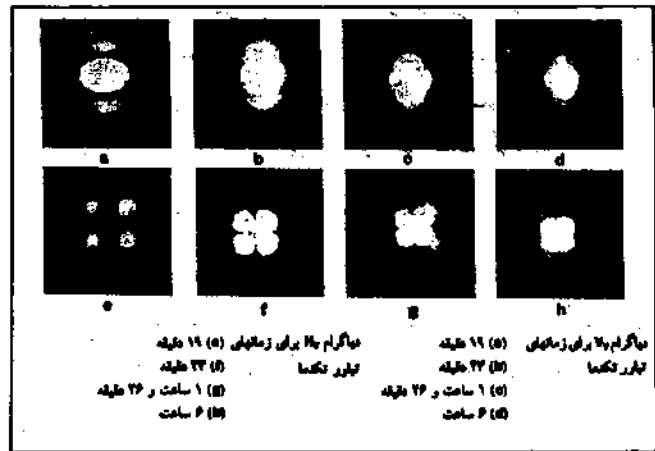
می‌توان دیاگرام پراکندگی در زوایای کوچک  $\theta$  یک گویچه را با استفاده از دستگاه ساده نورنگاری امتحان کرد (شکل - ۱۷).

ردیف شده در راستای  $\mu = \pi$  و  $\mu = 0$  است. دیاگرام پراکندگی  $V_V$  یک فرورفتگی در این راستا را نشان میدهد.

منظره مؤلفه  $H_V$  توسط مجموعه دو قطبی‌ها مستور است که تصویر آن در راستای  $\mu = \pm \frac{\pi}{4}$  ماکزیمم است. این تصویر متناسب با  $\cos \mu$  است. بنابراین اساساً دو قطبی‌های ردیف شده در راستاهای  $\pm \frac{\pi}{4}$  و  $\pm \frac{3\pi}{4}$   $\mu = \pm$  مطرح می‌باشند.

دیاگرام پراکندگی  $H_V$  در این راستاها یک فرورفتگی نشان می‌دهد. این دیاگرام بشکل شبدر با چهار برگ (شکل - ۱۹) اختصاصاً مشخص پراکندگی با ساختار گویچه‌ای است [39].

در حالتی که  $\beta \approx \frac{\pi}{4}$  است آشکال پراکندگی بسادگی به اندازه زاویه  $\beta$  نسبت به وضعی که تشریح شد می‌چرخد.



شکل - ۱۹: آشکال پراکندگی: در مورد یک لایه پلی‌استیرین تکنظم (ایزوتاکتیک) در حین تبلور تکدما

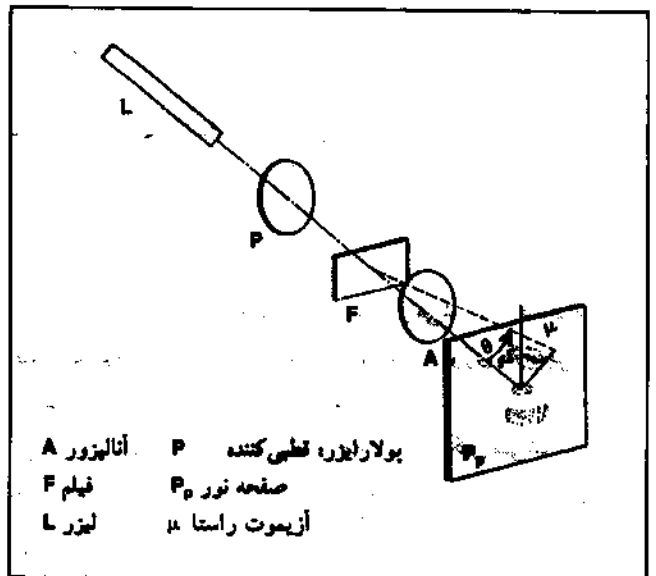
اندازه‌گیری قد گویچه‌ها

میدانیم که هر قدر قد گویچه افزایش یابد، پراکندگی همانقدر محدود به زاویه‌های کوچک می‌شود. بنابراین میتوان از توزیع شدت بر حسب  $\theta$  و  $\mu$  در تعیین قد گویچه بهره جست.

محاسبات کاملی از شدت پراکنده شده بر حسب  $\theta$  و  $\mu$  برای نمونه‌های گویچه و کره و یا قرص انجام گرفته است. این محاسبات نشان میدهد که وضع ماکزیمم  $\theta$  از اولین ماکزیمم مربوط به  $H_V(\theta)$  برای  $\mu = \frac{\pi}{4}$  بطور بسیار ساده به شعاع  $R$  گویچه مربوط می‌شود [40].

$$R = \frac{2/11 \lambda}{4\pi \sin \frac{\theta_{max}}{4}} \quad \text{برای یک کره} \quad R = \frac{3/9 \lambda}{2\pi \sin \theta_{max}} \quad \text{برای یک قرص}$$

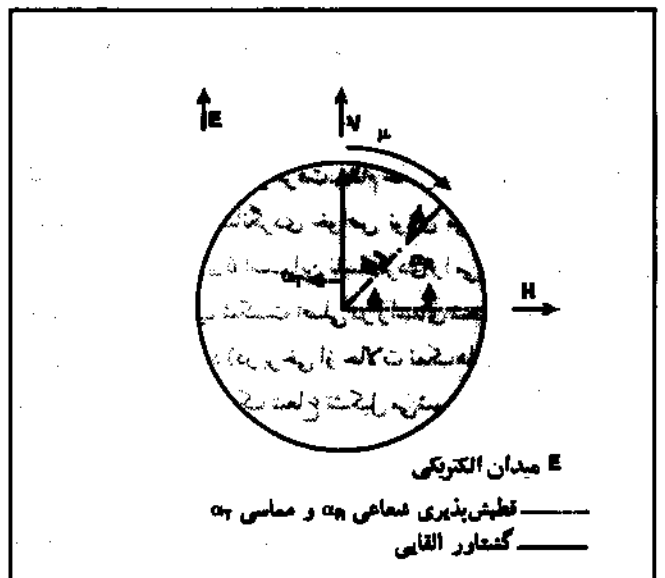
به عنوان مثال، بدین ترتیب هنگامیکه قد گویچه‌ها برای مشاهده مستقیم در میکروسکوپ قطبی کننده ( $R < 10 \mu m$ ) (شکل - ۱۹) خیلی کوچک باشد می‌توان جریان رشد و قد آنها را دنبال کرد و عموماً بافت یک لایه نیمه بلورین را مشخص نمود.



شکل - ۱۷: مطالعه پراکندگی نور توسط لایه‌های شبه بلوری: روش تکثیرکننده نوری

منظره این دیاگرام‌های پراکندگی با قطبش  $V_V$  و  $H_V$  به آسانی از ملاحظات تقارن بدست می‌آید. بر اساس واقعیت، قطبش پذیری‌های شعاعی  $\alpha_R$  و مماسی  $\alpha_T$  و گشتاورهای القایی در اثر میدان تابنده در مقطع یک گویچه نمایش داده شده است (شکل - ۱۸).

منظره مؤلفه  $V_V$  با پراکندگی مجموعه دو قطبی‌های مستور شده است که تصویر در راستای  $V$  حداکثر است. این تصویر متناسب با  $\cos^2 \mu$  است (میزان پراکندگی است، مطابق شکل - ۱۷). اگر  $\alpha_R \gg \alpha_T$  باشد، این حالت اساساً مربوط به دو قطبی‌های



شکل - ۱۸: دیاگرام پراکندگی یک گویچه



of some electrooptic decays and the moments of the distribution of size (Relation entre la pente initiale de décroissance de quelques effets électrooptiques et les moments de la distribution des tailles). Polymer (GB) 18 1977 p. 235.

[36] CHU (B.). - Laser light scattering (Diffusion de la lumière laser). 1974 Academic Press.

[37] CUMMINS (H. Z) et PIKE (E. R.). - Photon correlation and light beating spectroscopy. 1974 Plenum Press.

[38] BERNE (B.) et PECORA (R.). - Dynamic light scattering (Diffusion de la lumière dynamique). 1976 John Wiley.

[39] STEIN (R. S.). - The scattering of light by heterogeneities in crystalline polymeric solids (La diffusion de la lumière par des hétérogénéités dans les polymères cristallins à l'état solide). Cf l. b. 9 p. 439.

[40] PICOT (C.) WEILL (G.) et BENOIT (H.). - (Etude par diffusion de la lumière de films de polystyrène isotactique). J. Polym. Sci. (USA) Part C 16 1968 p. 3973.

[41] CHAMPETIER (G.) et MONNERIE (L.). - Introduction à la chimie macromoléculaire. 1969 Masson.

[42] ALTGELT (K. H.) et SEGAL (L.). - Gel permeation chromatography (Chromatographie par perméation sur gel). 1971 Marcel Dekker Inc.



## REFERENCES

[17] LOUCHEUX (C.), WEILL (G.) et BENOIT (H.). - Etude théorique et expérimentale de la lumière diffusée par des solutions de macromolécules en chaîne dans des bons solvant. J. Chim. Phys. (F) 55 1958 p. 540.

[18] PETERLIN (A.). - Light scattering and small angle X-ray scattering by macromolecular coils with finite persistence length (Diffusion de la lumière et diffusion des rayons X aux petits angles par des chaînes macromoléculaires de longueur de persistance finie). J. Polym. Sci. (USA) 47 1960 p. 403.

[19] HOLTZER (A.). - Interpretation of the angular distribution of the light scattered by a polydisperse system of rods (Interprétation de la distribution angulaire de l'intensité diffusée par un système de bâtonnets polydispersés). J. Polym. Sci. (USA) 17 1955 p. 432.

[20] WIPPLER (C.) et SCHEIBLING (G.). - Description d'un appareil pour l'étude de la diffusion lumineuse. J. Chim. Phys. (F) 51 1954 p. 201.

[21] UTTYAMA (H.). - Light scattering instruments - Instruments pour la diffusion de la lumière). Cf l. b. 10 p. 41.

[22] EVANS (J. M.). - Manipulation of light scattering data (Traitement des données de diffusion de la lumière). Cf l. b. 10 p. 165.

[23] MORIN (P.). - Diffusion de la lumière et diagramme de Zimm. Programmation des calculs. J. Chim. Phys. (F) 66 1969 p. 2011.

[24] BENHAMOU (N.) et WEILL (G.). - Etude de l'action du chlorure de sodium sur l'oxyhémoglobine. I. Mesures de diffusion de la lumière. Biochim. Biophys. Acta (USA) 24 1957 p. 548.

[25] CIFERRI (A.), KVYSEWSKI (M.) et WEILL (G.). - Etude par diffusion de la lumière et viscosimétrie du bromure de polyvinyle en solution. J. Polym. Sci. (USA) 27 1958 p. 167.

[26] STRAZIELLE (C.). - Light scattering in mixed solvents (Diffusion de la lumière en mélange de solvants). Cf l. b. 10 p. 633.

[27] NAGASAWA (M.) et TAKAHASHI (A.). - Light scattering from polyelectrolyte solutions (Diffusion de la lumière par les solutions de polyélectrolyte). Cf l. b. 10 p. 671.

[28] BENOIT (H.) et FROEHLICH (D.). - Application of light scattering to copolymers (Application de la diffusion de la lumière aux copolymères). Cf l. b. 10 p. 467.

[29] HYDE (A. J.). - Light scattering from polymer-polymer-solvent systems (Diffusion de la lumière par des mélanges ternaires polymère-polymère-solvant). Cf l. b. 10 p. 459.

[30] DEBYE (P.). - Light scattering in soap solutions (Diffusion de la lumière par des solutions de savon). J. Physical and Coll. Chem. (USA) 53 1949 p. 1.

[31] MORRIS (V. J.), COLES (H. J.) et JENNINGS (B. R.). - Infrared Zimm plots for macromolecular characterization (Diagrammes de Zimm dans l'infrarouge pour la caractérisation des macromolécules). Nature (GB) 249 1974 p. 240.

[32] COLES (H. J.), JENNINGS (B. R.) et MORRIS (V. J.). - Refractive index increment measurement for bacterial suspensions (Mesure d'incrément d'indice de réfraction de suspensions bactériennes). Physin Med. and Biol. (GB) 30 1975 p. 310.

[33] JENNINGS (B. R.). - Electric field light scattering (Diffusion de la lumière en champ électrique). Cf l. b. 10 p. 529.

[34] WIPPLER (C.). - (Diffusion de la lumière par des solutions de molécules en chaîne soumises à un champ électrique). J. Polym. Sci. (USA) 23 1957 p. 99.

[35] COLES (H. J.) et WEILL (G.). - Relation between the initial slope