

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

ТОШКЕНТ КИМЁ – ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

«ФИЗИКА ВА ЭЛЕКТРОТЕХНИКА» КАФЕДРАСИ

**«ФИЗИК – КИМЁВИЙ ТАХЛИЛНИНГ ЗАМОНАВИЙ
УСУЛЛАРИ» ФАНИДАН**

РЕФЕРАТ

МАВЗУ: Ёруғликнинг молекуляр сочилиши

ТОПШИРДИ:

САРҚУЛОВА З. М19 - 10

КАБУЛ КИЛДИ:

КОСИМЖОНОВ М.А.

МАВЗУ: ЁРУҒЛИКНИНГ МОЛЕКУЛЯР СОЧИЛИШИ

РЕЖА:

- 1. Нурнинг биржисинли бўлмаган муҳитда тарқалиши.*
- 2. Ёруғликнинг тоза суюқликларда сочилиши.*
- 3. Ёруғликнинг полимерлар эритмасида сочилиши.*

ЁРУҒЛИКНИНГ МОЛЕКУЛЯР СОЧИЛИШИ.

Моддаларнинг хоссаларини текширишда улардан ёруғликнинг сочилиши жуда бой информация беради, айниқса юқоримолекуляр бирикмаларнинг эритмаларини тадқиқ қилишда. Бу йўналишни 1944 ÷ 48 йилларда франсуз олимлари Дебай ва Зимм ишлаб чиқдилар ва у макромолекулаларнинг хоссалари ва структурасини ўрганишда қулай ва универсал методга айланди.

Ўтган 60 йил ичида нур сочилиш методи полимерларнинг молекуляр массасини ўлчашда энг ишончли ва абсолют метод бўлиб қолди, унинг ёрдамида молекуляр массалари жуда кенг интервалда ўлчанади ($10^4 \div 10^8$). Бундан ташқари нурсочилиш методи молекулаларнинг размер ва шакилларини аниқлашда энг ишончли методдир.

Нурсочилиш методи бошқа методлар ичида ўзининг салмоғи билан ажралиб туради. Физика, химия ва биология соҳаларида ишлайдиган мутахассислар учун бу метод алоҳида ўрин тутади, агар охирги пайтда нанотехнологияларнинг ривожланишини ҳисобга олсак, нурсочилиш методикаси олдида янада катта имкониятлар очилаётганини кўришимиз мумкин. Биз қуйида нурсочилишнинг икки тури билан танишиб чиқамиз: молекуляр (релей) сочилиш ва комбинацион сочилиш.

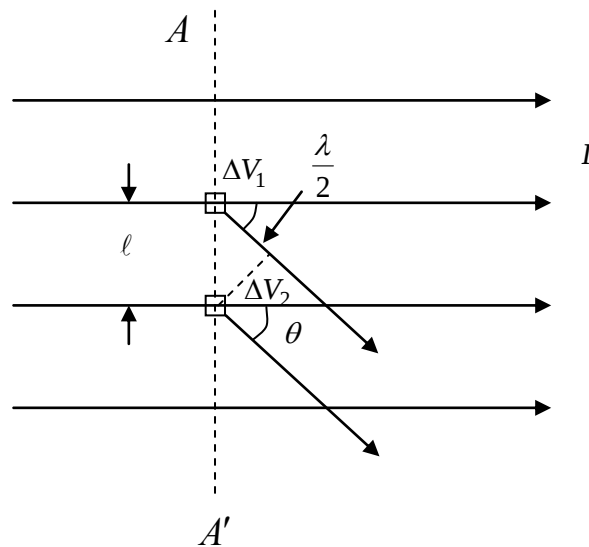
Нурнинг биржинсли бўлмаган муҳитда тарқалиши. Ёруғлик шаффоф муҳитда тарқалганда унинг таъсирида атом ва молекулаларнинг электронлари электромагнит майдон частотасига тенг частота билан тебранабошлайдилар. Тебраниш энергиясининг бир қисми электронларни кўзғатишга кетса, бошқа катта қисми қайтадан иккиламчи тўлқин сифатида атрофга тарқалади (сочилади). Бошқача айтганда, ҳарбир атом атрофга ёруғлик тарқатиб турадиган марказга айланади. Лекин атомлардаги электронлар битта электромагнит тўлқин таъсирида мажбурий тебранадилар, шунинг учун иккиламчи тўлқинлар когерентдирлар. Бундай тўлқинлар, биламизки, жисмнинг ҳарбир нуқтасида ўзаро интерференция бериши керак. Бу нимага олиб келиши мумкин?

Агар муҳит биржинсли бўлса, бошқача айтганда унинг синдириш кўрсаткичи ҳарқандай нуқтада ўзгармас қийматга эга бўлса ($n = const$ бўлса), у ҳолда ҳарбир элементар ΔV ҳажмда ёруғлик бирхил электр моментларини келтириб чиқаради (индукциялайди), уларнинг вақт бўйича ўзгариши эса иккиламчи тўлқинларни яратади.

Шу ерда биржинсли муҳит орқали текис монохроматик тўлқиннинг тарқалишни кўриб чиқамиз:

AA' тўлқин фронтида ўлчамлари тўлқин узунлигидан анча кичик бўлган ΔV_1 ҳажмни ажратамиз. У кичик ҳажм бўлишига қарамасдан унинг ичида молекулаларнинг сони етарли даражада катта деб ҳисоблаймиз. Фараз қиламизки, бу ҳажм атрофга амплитудаси A_1 ва фазалари ϕ_1 бўлган иккиламчи тўлқин I тўлқиннинг йўналишига θ бурчак остида тарқалаётган бўлсин. Шундай экан, биз AA' фронтда яна бошқа бир ΔV_2 элементар

ҳажмни ажратишимиз мумкинки, бу ҳажм ҳам ўша йўналишда ўша амплитудада A_1 ва фаза φ_1 билан иккиламчи нур тарқатиши ва учрашув нуқтасига ΔV_1 тўлқинига нисбатан $\frac{\lambda}{2}$ йўл фарқи билан келиши мумкин. У ҳолда бу икки иккиламчи тўлқин бир – бирини сусайтиради. Расм 1 да кўриниб турибдики, бунинг учун ΔV_1 ва ΔV_2 ҳажмлар орасидаги масофа $\ell = \frac{\lambda}{2} \sin \theta$ бўлиш керак.



Расм 1.

Агар муҳит биржинсли бўлса, иккиламчи тўлқинларнинг бир – бирини сусайитиришини тўлқин фронтида бир – биридан ℓ масофада турган ΔV_i элементар ҳажмларнинг исталган жуфтлари учун кузатиш мумкин. Бу шуни билдирадики, биржинсли муҳитда нур ўзининг аввалги йўналишида тарқайверади ва бошқа йўналишларда сочилган ёруғлик бўлмайди. Тарқалиш йўналишида тўлқинлар бир – бири билан бирхил фазада қўшилади.

Лекин атомларнинг иссиқлик ҳаракати шунга олиб келадики, энди ΔV_i ҳажимлардаги атомларнинг сони бирхил бўлмайди, бир қўпайиб, бир камайиб туради. Биржинсли бўлмаган соҳаларнинг (жойларнинг) λ га нисбатан размери кичик бўлса, ёруғлик ҳар тарафга бир меёрда сочилади. Демак, ёруғлик сочилиши учун муҳитнинг зичлиги бир нуқтадан иккинчи нуқтага ўзгариб туриши керак, бошқача айтганда зичлик ρ (шу қаторда синдириш кўрсаткичи n ҳам) вақт бўйича флуктуация қилиб туриши керак.

Маълумки, муҳитнинг (модданинг) синдириш кўрсаткичи диэлектрик синдирувчанлик ε билан қуйидагича боғланган:

$$n = \sqrt{\varepsilon} \quad \text{ва} \quad \varepsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (1)$$

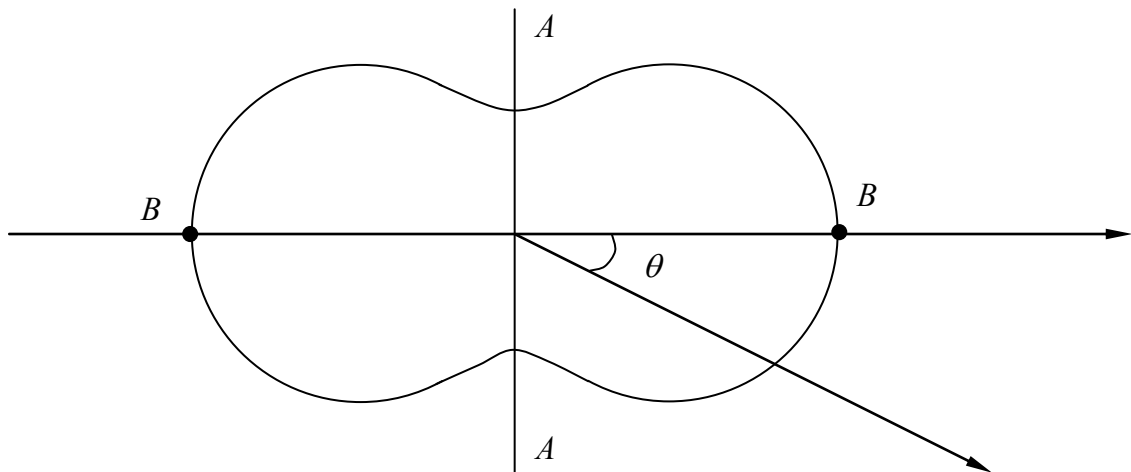
бу ерда $\vec{P}$ муҳитнинг поляризация вектори (бирлик ҳажмнинг электр моменти) ташқи электр майдон E таъсирида юзага келади: $\vec{P} = N\vec{p} = N\alpha\vec{E}$, α - қутубланувчанлик (поляризацияланувчанлик) ва u молекуланинг тузилиши билан боғлиқ, N эса бирлик ҳажмдаги молекулаларнинг сони.

Демак, электр индукцияси $D = \epsilon E = E + 4\pi N\alpha E$. Бундан ҳосил қиламиз $\epsilon = 1 + 4\pi N\alpha$ ёки $n = \sqrt{1 + 4\pi N\alpha}$. Шундай қилиб, n ўзгармас бўлиши учун $N\alpha$ ҳам муҳитнинг исталган нуқтасида ўзгармас бўлиши керак.

Агар биржинсли муҳит бир хил молекулалардан тузилган бўлса ($\alpha = \text{const}$), у ҳолда $N = \text{const}$ бўлиши шарт (демак, зичлиги ρ ҳам ҳамма жойда бирхил).

Биржинслиги қаттиқ бузилган жисмлар нотиниқ (мутный) муҳит деб аталади. Нотиниқ муҳитлар – булар тутун (газга аралашган заррачалар), туман (ҳаводаги суюқликнинг томчилари), эмульсиялар (бир суюқлик томчиларининг бошқа суюқликлардаги эримайдиган томчилари, масалан сут - ёғ томчиларининг сувдаги эмульсияси), опаллар ва «сутли» шишалар ва ҳ.к. Бу муҳитларда ёруғликнинг сочилиши кучли бўлади ва у Тиндал эффекти деб аталади.

Агар тарқалаётган нурга нисбатан ҳархил йўналишда сочилаётган ёруғликнинг интенсивлиги ўлчанса расм 2 даги манзара ҳосил бўлар экан:



Расм 2. Ўлчамлари λ дан кичик бўлган заррачаларнинг сочилиш индикатрисаси.

Индикатриса AA ва BB ўқларга нисбатан симметрияга эга. Агар тарқайётган нур табиий бўлса унинг индикатрисаси қуйидаги формулага бўйсынади:

$$I \sim 1 + \cos^2 \theta$$

1899 йилда инглиз физиги Релей размерлари λ дан кичик бўлган сферик заррачалардан сочилган ёруғлик интенсивлигини ҳисоблади ва қуйидаги формулани келтириб чиқарди:

$$I_{\text{соч}} = I_0 \frac{9\pi^2 \epsilon_0^2 N(V')^2}{2\lambda^4 L^2} \left[\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon + \epsilon_0} \right] (1 + \cos^2 \theta) \quad (2)$$

бу ерда N - нур сочаётган ҳажмдаги молекулалар сони, V' ва ϵ - заррачанинг ҳажми ва диэлектрик сингдирувчанлиги, ϵ_0 - муҳит диэлектрик сингдирувчанлиги, θ - сочилиш бурчаги, I_0 - тушаётган ёруғлик интенсивлиги, L - приемниккача бўлган масофа. $I_{\text{соч}} \sim \frac{1}{\lambda^4}$ қонуният Релей

конуни деб аталади. $\left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + \varepsilon_0} \right]$ - ифода оптик нобиржинслиликнинг ўлчови.

$\varepsilon = \varepsilon_0$ бўлганда биржинслилик юзага келади ва сочилиш йўқолади.

Агар сочаётган заррачаларнинг размерлари λ га тенглашиб қолса, олинган қонуниятлар ишламай қолади, бу кўпинча коллоид эритмада кузатилади.

Заррачалар катта бўлса $I_{соч}$ нинг λ га боғлиқлиги унчалик кучли бўлмайди. Бунда сочилган нур қисман қутбланган ва қутбланиш даражаси заррачанинг размери ва шаклига боғлиқ бўлади. Интенсивликнинг бурчак бўйича тақсимланиши ҳам мураккаблашади: сочилиш диаграммаси АА га нисбатан носимметрик бўлиб қолади ва заррачанинг размери, шакли ва табиатига қараб жуда мураккаб кўринишга эга бўлиши мумкин, лекин ВВ чизиғига нисбатан симметрияси сақланиб қолади.

Айтилган мураккабликлар катта заррачаларга эга нотиниқ (лойқа) муҳитларда нур сочилишининг назариясини ишлаб чиқишни қийинлаштиради. Лекин бу ҳолат катта қизиқиш уйғотади, чунки улар коллоид эритмаларда, полимерлар эритмаларида ва аналитик кимё, биология ва нанотехнологиялар учун муҳим ҳолларда кузатилади. Сочилишнинг бу мураккаб вариантыни ўрганишни оддий вариантдан – оддий (тозаланган ва шаффоф) суюқликлардаги сочилишдан бошлаган яхши. Буни молекуляр сочилиш деб аталади.

Ёруғликнинг тоза суюқликларда сочилиши. Тоза суюқликларда нур сочилишнинг физикавий сабабларини биринчи марта Смолуховский ўрганди. Нурнинг сочилиш сабабларини у зичликнинг флуктуациясига олиб келадиган муҳит молекулалари иссиқлик ҳаракатининг статистик табиати билан боғлади. Зичлик флуктуацияси $\Delta\rho$, ўз навбатида, синдириш кўрсаткичининг флуктуацияси Δn га ёки диэлектрик сингдирувчанликнинг флуктуацияси $\Delta\varepsilon$ га олиб келади ($\varepsilon \equiv n^2$), Δn ҳам, $\Delta\varepsilon$ ҳам биржинслиликнинг бузилишидир. 1910 йилда А. Эйнштейн $\Delta\varepsilon$ флуктуациялари сабабли ҳосил бўлувчи сочилган нурнинг интенсивлиги формуласини чиқариб берди:

$$I_{соч} = I_0 \frac{\pi^2}{2\lambda^4 L^2} V^* V (\Delta\varepsilon)^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (3)$$

бу ерда V^* – λ дан кичик бўлган флуктуация ҳажми, лекин унинг ичида ҳали анчагина молекула бор деб ҳисобланади, V - ҳажм томонлари $\ell = (V)^{\frac{1}{3}} \gg \lambda$ бўлган нур сочаётган ҳажм. V^* ҳажмдаги қўшимча поляризация тенг:

$$\Delta P' = \frac{\Delta\varepsilon V^*}{4\pi} E \quad (4)$$

Молекуляр сочилишда оптик нобиржинслиликнинг ўлчови бўлиб $(\Delta\varepsilon)^2$ хизмат қилади. Агар $\Delta\varepsilon$ ни фақат иккита термодинамик параметрларнинг функцияси деб ҳисобласак (ρ ва T ёки P ва S), ёзиш мумкин:

$$\Delta \varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P} \right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial S} \right)_P \Delta S; \quad \overline{(\Delta \varepsilon)^2} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial P} \right)_S^2 \overline{\Delta P^2} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial S} \right)_P^2 \overline{\Delta S^2}$$

бу ерда ΔP ва ΔS лар босим ва энтропиянинг флуктуацион ўзгаришлари. ΔP ва ΔS лар статистик нуқтаи назардан бир – бирлари билан боғлиқ эмас, шунинг учун $\overline{\Delta P \cdot \Delta S} = 0$. Флуктуациялар назарияси $\overline{\Delta P^2}$ ва $\overline{\Delta S^2}$ ларни жисмнинг термодинамик параметрлари орқали ифодалайди. Натижада $I_{соч}$ куйидаги кўринишга эга бўлади:

$$I_{соч} = I_0 \frac{\pi^2 V}{2\lambda^4 L^2} \left\{ \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_S^2 \beta_S kT + \left(\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P \frac{\sigma^2 kT^2}{C_P \rho} \right\} (1 + \cos^2 \theta) \quad (5)$$

бу ерда ρ - мухит зичлиги (г/см^3), T – абсолют температура, β_S - адиабатик сиқилувчанлик, σ - иссиқликдан кенгайиш коэффиценти, c_P - ўзгармас босимдаги 1 г жисмнинг иссиқлик сиғими, V - сочувчи ҳажм. Формуладаги $\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_S^2$ зичлик флуктуацияси таъсирида сочилган ёруғлик интенсивлигини

белгилайди, бунга $\left(\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_P$ ифода ҳам ўз хиссасини қўшади, у температуранинг изобарик флуктуацияси туфайли пайдо бўлади. Тахминий ҳисоб бўйича

$$\left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_S^2 \approx \left(\frac{1}{\sigma} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)^2 \approx \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2$$

$\beta_T = \beta_S + \frac{T\sigma^2}{\rho C_P}$ бўлгани учун (5) формулани куйидаги кўринишда қайтадан ёзиш мумкин:

$$I_{соч} = I_0 \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{V}{L^2} \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \beta_T kT (1 + \cos^2 \theta) \quad (6)$$

Бу формула Эйнштейн формуласи деб аталади. Агар сочилиш эриган модда концентрациясининг флуктуацияси натижасида юз бераётган бўлса, у ҳолда $\varepsilon = \varepsilon(c)$ бўлади ва:

$$\Delta \varepsilon = \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)_{P,S} \cdot \Delta c; \quad \overline{(\Delta \varepsilon)^2} = \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)_{P,S}^2 \cdot \overline{\Delta c^2}$$

Бу ҳол учун сочилган ёруғлик интенсивлиги тенг:

$$I_{соч} = I_0 \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \frac{V}{L^2} \left(\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)_{P,S} \frac{cM}{N_A} (1 + \cos^2 \theta) \quad (7)$$

бу ерда M – эриган модданинг молекуляр массаси, N_A - Авогадро сони.

Охирги формула эриган модданинг кичик концентрацияси учун чиқарилган эди ва у ўзида кўп информацияни мужассамлаштирган. У

полимерлар эритмасида нурнинг сочилиш физикасини ўрганишнинг биринчи саҳифасини очди.

Ёруғликнинг полимерлар эритмасида сочилиш. Юқорида айтилганидек, оддий суюқликлардаги нурнинг сочилиши улар зичлигининг флукуацияси билан боғланган. Агар шундай тоза суюқликда бирор бир полимер эритилса, ҳосил бўлган эритмада энди сочилиш полимер молекулалари концентрацияларининг флукуацияларида юз беради. Бу сочилиш қўшимча сочилиш деб аталади ва у эритма сочилиши интенсивлигидан тоза эритувчининг сочилиш интенсивлигини айириб ташланганлигига тенг.

Биринчи навбатда нисбатан кичик $\left(d \leq \frac{\lambda}{20}\right)$ молекулаларда юз берувчи қўшимча сочилиш интенсивлигини ҳисоблаб чиқамиз.

Фараз қилайликки эритмада қуйидаги тўлқин тарқатган бўлсин:

$$E = E_0 \cos(\omega t - kx) \quad (8)$$

Молекулалар кичик ҳисобланганлиги учун (8) майдон таъсирида улардаги зарядлар бир молекуланинг ҳамма нуқталарида бирхил фазада силжийдилар, шунинг учун нурни сочиб юбораётган молекулани нуқтавий диполь деб қараш мумкин.

(8) майдон таъсирида молекулада қуйидаги диполь моменти пайдо бўлади:

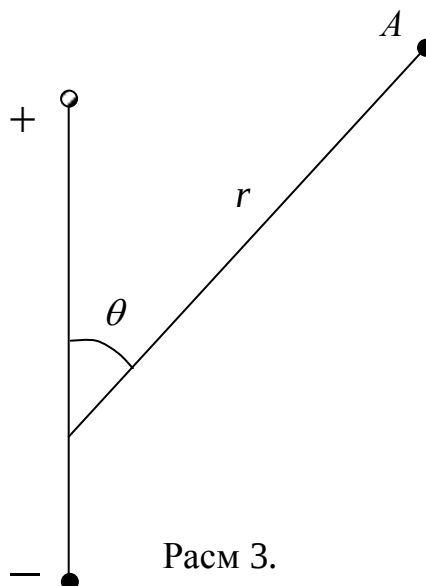
$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(\omega t - kx) \quad (9)$$

бу ерда α - молекуланинг кутбланувчанлик коэффиценти.

Бу диполь моменти иккиламчи электромагнит тўлқинларнинг манбасига айланади. Дипольдан r масофада турган А нуқтада (расм 3 га қаранг) иккиламчи тўлқиннинг майдон кучланганлиги қуйидагига тенг бўлади:

$$\varepsilon = \frac{\sin \theta}{c^2 r} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} \quad (10)$$

Бу ерда θ - диполь ўқи билан А нуқтага бўлган йўналиш ўртасидаги бурчак, c - нур тезлиги.



Расм 3.

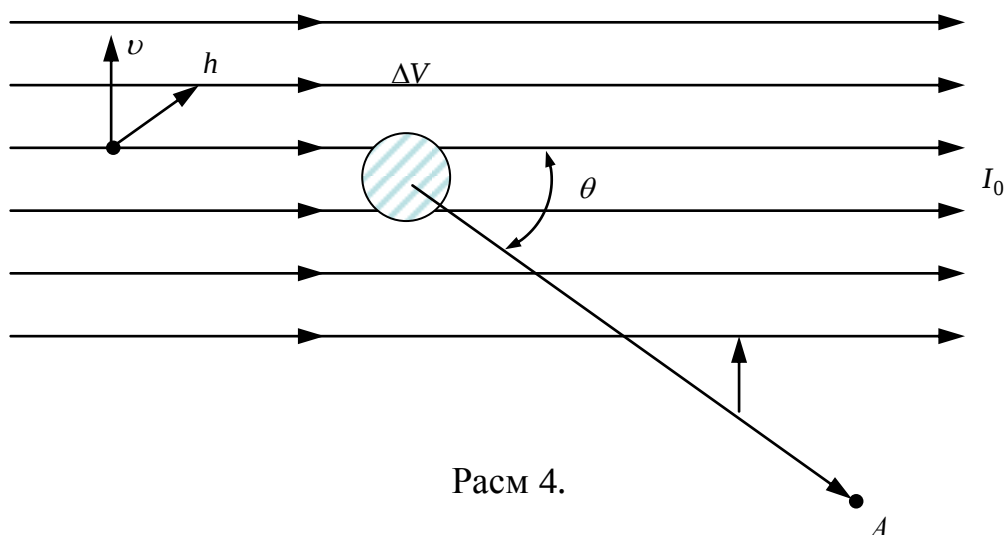
Сочилиш нурининг A нуқтадаги интенсивлиги Пойнтинг векторига тенг:

$$I_{\text{соч}} = \frac{c}{4\pi} \sqrt{\varepsilon} (\varepsilon_0)^2$$

ε - эритманинг диэлектрик сингдирувчанлиги. (9) ва (10) муносабатлардан фойдаланиб $I_{\text{соч}}$ ни қайта ёзамиз:

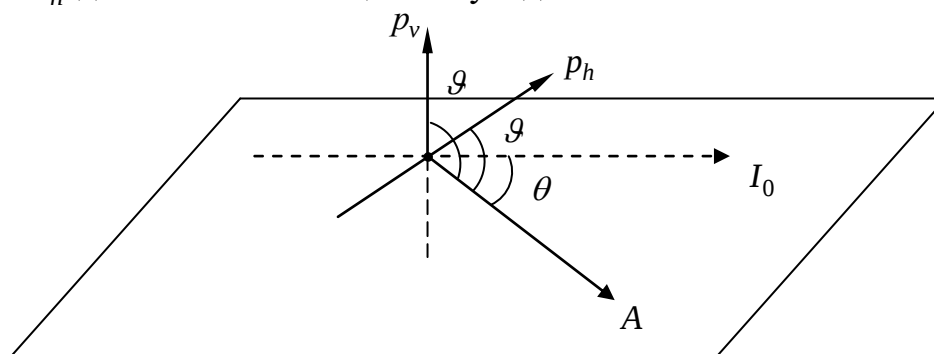
$$I_{\text{соч}} = \frac{4\pi c \sqrt{\varepsilon}}{\lambda_0^4 r^2} \alpha^2 E_0^2 \sin^2 \theta \quad (11)$$

Ҳосил қилинган ифодани амалда қўллаш учун қулай шаклга келтириш мумкин. Фараз қиламиз, эритмага табиий (кутибланмаган) нур тушаётган бўлсин ва бу нур билан сочилган нур горизонтал текисликда ётган бўлсин (расм 77 га қаранг). Шунда молекула тушаётган ёруғликнинг ҳам вертикаль, ҳам горизонталь ташкил этувчиси таъсирида кутибланади.



Расм 4.

Тушаётган ва сочилган нур ўртасидаги бурчакни θ билан белгилаймиз. Тушаётган нурнинг вертикал ташкил этувчиси таъсирида сочилган нурда исталган θ учун $\sin \vartheta = 1$ (расм 5 га қаранг). Горизонтал ташкил этувчиси E_h таъсирида P_h диполь моменти ҳосил бўлади.



Расм 5.

Расм 5 дан кўриниб турибдики, $\vartheta = 90^\circ + \theta$ ва шунинг учун $\sin \vartheta = \cos \theta$. Шундай қилиб сочилган нур интенсивлиги учун E_v қуйидаги формулага келтиради:

$$I^v = \frac{4\pi^3 c \sqrt{\varepsilon}}{\lambda_0^4 r^2} \alpha^2 E_0^2 \quad (12)$$

ва горизонталь ташкил этувчиси E_h эса сочилган нур интенсивлигининг куйидаги кўринишига олиб келади:

$$I^h = \frac{4\pi^3 c \sqrt{\varepsilon}}{\lambda_0^4 r^2} \alpha^2 E_0^2 \cos^2 \theta \quad (13)$$

Энди кутбланмаган тушаётган нур учун сочилган нур интенсивлиги куйидаги кўринишга эга бўлади:

$$I_u = I^h + I^v = \frac{4\pi^3 c \sqrt{\varepsilon}}{\lambda_0^4 r^2} \alpha^2 E_0^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (14)$$

индекс u тушаётган ёруғликнинг кутбланмаганлигини билдиради. Агар ҳажм бирлигидаги молекулалар сонини N_0 десак, у ҳолда мустақил равишда нур сочаётган $N_0 \Delta V$ та молекуладан сочилаётган ёруғлик интенсивлиги куйидагича ифодаланади:

$$I_u = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4 r^2} \alpha^2 N_0 \Delta V I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (15)$$

бу ерда ҳар бири v ёки h компонентанинг $\frac{1}{2} I_0$ интенсивлиги I_0 билан куйидагича боғланган:

$$\frac{1}{2} I_0 = \frac{c}{4\pi} \sqrt{\varepsilon} E_0^2 \quad \text{ва бу ердан} \quad E_0^2 = \frac{2\pi I_0}{c \sqrt{\varepsilon}}$$

Одатда I_u ўрнига I_θ деган келтирилган интенсивлик билан иш кўрилади, у I_0 , ΔV ва r га боғлиқ эмас:

$$I_\theta = \frac{I_u r^2}{I_0 \Delta V} = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4} \alpha^2 N_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \quad (16)$$

Бу I_θ ифода сочилиш коэффициенти ёки Релей доимийси деб аталади.

Умумий ҳол учун $\frac{1 + \cos^2 \theta}{2}$ ни $P(\theta)$ деб белгилаймиз. У ҳолда:

$$I_\theta = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4} \alpha^2 N_0 P(\theta)$$

Сочилишнинг бурчак фактори $P(\theta)$ тушаётган ва сочилган ёруғликнинг поляризациясига, молекулаларнинг размери, шакли ва анизотропиясига боғлиқдир.

Кутбланмаган (табiiй) нур учун (молекулалар размери $\ll \lambda$), $P(0^\circ) = 1$
 $P(90^\circ) = \frac{1}{2}$ га тенг, вертикал кутбланган тушаётган нур учун эса $P(\theta) = 1$.

ε_0 - эритувчининг диэлектрик доимийси. $P = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E$ - поляризация вектори, у ҳолда $\Delta V \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E = \Omega \left(\frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi} E + N_0 P \right)$ бу ерда $\frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi} E$ - эритманинг поляризация вектори, P - молекуланинг диполь моменти ва у тенг αE га. Натижада ҳосил қиламиз:

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = 4\pi N_0 \alpha \quad (17)$$

n ва n_0 лар эритма ва эритувчининг синдириш кўрсаткичлари ва ютиш полосасидан узоқда $\varepsilon = n^2$ ва $\varepsilon_0 = n_0^2$, шунинг учун кичик концентрацияларда $n + n_0 \approx 2n_0$ ва (6.17) ифода қуйидаги кўринишда ёзилиши мумкин:

$$4\pi N_0 \alpha = n^2 - n_0^2 = 2n_0(n - n_0) \quad (18)$$

N_0 , c , молекуляр масса M ва Авогадро сони N_A қуйидагича боғланишган:

$$N_0 = \frac{c N_A}{M} \quad (19)$$

Охирги икки (18) ва (19) тенгликдан қуйидаги ифода ҳосил бўлади:

$$\alpha = \frac{n_0 M}{2\pi N_A} \frac{n - n_0}{c} = \frac{n_0 M}{2\pi N_A} \frac{dn}{dc} \quad (20)$$

бу ерда $\frac{dn_0}{dc} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{n - n_0}{c}$ ва бу ифода эритманинг синдириш кўрсаткичи инкременти деб аталади.

Ана энди охирги икки ифодани I_θ нинг ифодасига қўйсак ҳосил

$$\text{бўлади: } I_\theta = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 c MP(\theta) \equiv c H MP(\theta) \quad (21)$$

бу ерда $H = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$ - эритманинг оптик доимийси.

λ га нисбатан кичик бўлган ва ўзаро таъсирлашмайдиган молекулалар учун охирги ифода молекулаларнинг битта концентрациясида молекуляр массаси M ни топишга имкон беради (бунда фақат $\theta = 90^\circ$ бурчак остида I_{90° бир марта ўлчанади):

$$M = \left(\frac{cH}{2I_{90^\circ}} \right)^{-1} - \text{кутбланмаган нур учун.}$$

H нинг қиймати рефрактометрда n_0 ва $\frac{dn}{dc}$ ларни ўлчаб топилади.

Лекин амалда кўпинча молекулалараро ўзаро таъсирнинг I_θ га бўлган таъсирини ҳисобга олмасликнинг иложи йўқ. Шунинг учун А. Эйнштейн

Ўзаро таъсирлашадиган молекулалар эритмаси учун I_θ учун янги ифодани келтириб чиқарди. Бунда у сочилиш эритманинг диэлектрик доимийси ε нинг флуктуацияларида юз беради, бу флуктуациялар элементар δV ҳажмдаги молекулалар сони флуктуациялари ΔN билан боғлиқ деб ҳисобланади. Айтилганларни ҳисобга олиб А.Эйнштейн I_{90° учун қуйидаги ифодани топди:

$$I_{90^\circ} = \frac{2\pi^2 n^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \cdot c}{\lambda_0^4 N_A \left(\frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \right)} \quad (22)$$

бу ифодадан топамиз:

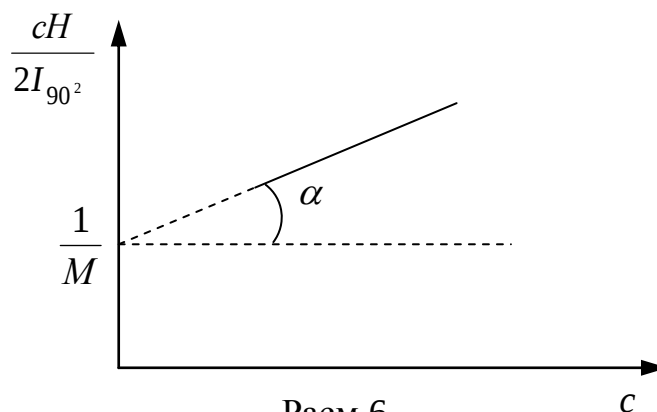
$$\left(\frac{cH}{2I_{90^\circ}} \right)^{-1} = \frac{1}{M} + 2A_2 c + 3A_3 c^2 + \dots \quad (23)$$

$A_2, A_3 \dots$ номли вириал коэффицентлар молекулаларнинг ўзаро таъсирини ҳисобга олади, улар идеал эритмада (бундай эритмада молекулалараро таъсирлар компенсация қилинган бўлади) нолга айланадилар. (23) ифодадан кўриниб турибдики M ни фақат битта концентрацияда I_{90° ни ўлчаб топиш мумкин эмас. Бунинг учун I_{90° бирнечта концентрация қийматларида ўлчанади ва кейин концентрациянинг $C=0$ қийматига экстраполяция қилинади. Бундай экстраполяцияда (6.23) ифода қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$M = \left(\frac{cH}{2I_{90^\circ}} \right)^{-1} \quad (24)$$

Бу экстраполяция графикда қуйидаги йўл билан амалга оширилади: $\frac{cH}{2I_{90^\circ}}$

нинг концентрация c га боғлиқлик графиги тузилади (бу концентрацияларда график тўғри чизик кўринишида бўлиши керак). Бу график вертикал ўқни $\frac{1}{M}$ қийматда кесиб ўтади. (расм 6). α бурчакнинг тангенс A_2 ни топишга имкон беради: $\operatorname{tg} \alpha = 2A_2$



Расм 6.

АДАБИЁТЛАР

1. Т. Гилсон, П. Хендра. «Лазерная спектроскопия КР в химии». Издательство «Мир», Москва. 1973 г.
2. Г. Грей «Электроны и химическая связь». Издательство «Мир», Москва. 1967 г.
3. И. И. Кондиленко, П.А. Коротков «Введение в атомную спектроскопию». Издательство «Высшая школа», Киев. 1976 г.
4. В.Е. Эскин «Рассеяние света растворами полимеров». Издательство «Наука», Москва. 1973 г.
5. Г. Эйринг, Дж. Уолтер «Квантовая химия». Издательство «Мир», Москва. 1978 г.
6. М.А. Ельяшевич «Атомная и молекулярная спектроскопия». Москва. Физматиз, 1962 г.
7. А.Л. Букаченко, А.М. Вассерман «Стабильные радикалы». Москва. Химия 1973 г.
8. Т.И. Лихтенштейн «Метод спиновых меток в молекулярной биологии». Издательство «Наука», Москва. 1974 г.
9. Г. Чанг «Физическая химия с приложениями в биология». Издательство «Мир», Москва. 1980 г.
10. Я. Рабек «Экспериментальные методы в химии полимеров». Издательство «Мир», Москва. 1983 г.
11. М.Л. Суцинский «Комбинационное рассеяние света и строение вещества». Издательство «Наука», Москва. 1981 г.
12. Л. Веллюз, М. Легран, М. Грожан «Оптический круговой дихроизм». Издательство «Мир», Москва. 1967 г.
13. Л.П. Казаченко «Молекулярная спектроскопия жидкостей». Издательство БГУ (Минск). 1978 г.
14. С.Н. Андреев, М.Ф. Смирнова «Строения электронных оболочек атомов, теория химической связи». Издательство Ленинградского Университета, 1974 г.