

Rozptyl světla

Dipolmoment $p = \alpha E$ (koef. polarisovatelnosti x int. el. pole – foton)

Nehomogenita prostředí – rozptyl

Čisté prostředí – rozpouštědlo:

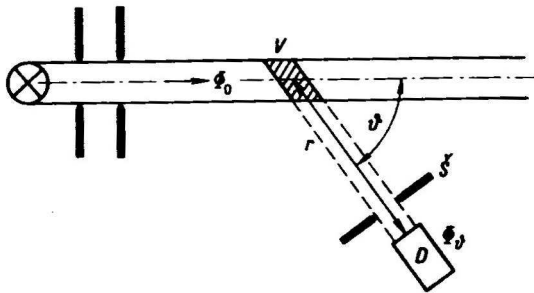
fluktuace hustoty

$$\langle (\Delta\rho)^2 \rangle = kT\beta_0\rho_0^2/\Delta V \quad \rho - \text{hustota} = \rho_0 + \Delta\rho \text{ pro elementární objem } \Delta V$$

$$k - \text{Boltzmanova k.}, \beta_0 - \text{stlačitelnost}$$

$$r^2 \Phi_\vartheta / \Phi_0 = R_\vartheta = \kappa (1 + \cos^2 \vartheta) V / \lambda^4 \quad \text{Einstein, Smoluchowski}$$

vzdálenost, světelný tok rozptýlený (objemem V ve vzdálenosti r) a primární, Rayleighův poměr, κ - optická konstanta látky – f(hustoty, indexu lomu, T aj.)



Obr. 2.12 Schéma měření toku rozptýleného světla
š – štěrba,
V – rozptylující objem dané látky, D – detektor

Roztoky – navíc (a zejména) koncentrační fluktuace – řádově větší

$$\langle (\Delta c)^2 \rangle = kTc_0 / \Delta V (\delta\Pi/\delta c) \quad \Pi - \text{osmotický tlak}$$

Projeví se změnou indexu lomu n (pokud se neliší - $dn/dc = 0$ - bez vlivu)

Malé částice - $d < \lambda/20$ - kulová symetrie rozptylu - intenzita stejná ve všech směrech
redukována intenzita $R = (1 + \cos^2 \vartheta) / R_\vartheta$ nezávisí na ϑ , měření jen pro $\vartheta = 90^\circ$

$$Kc_m/R = 1/M_r + 2Bc_m + \dots \text{ (viriální koeficient B závisí na tvaru)}$$

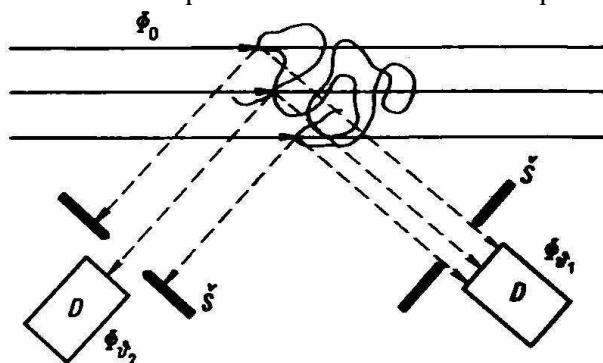
optická konstanta K - zjištění z dn/dc_m $K = (2\pi^2 n^2 / N_A \lambda^4) \cdot (dn/dc_m)$

$$R_\vartheta = r^2 (\Phi_\vartheta - \Phi_\vartheta^0) / \Phi_0$$

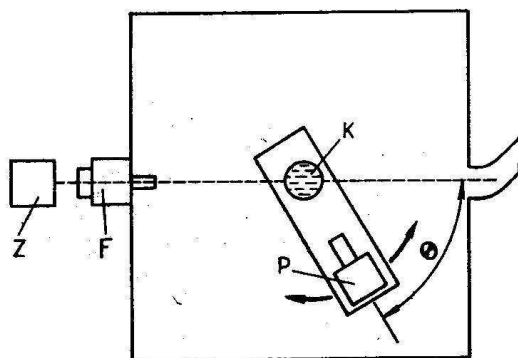
roztok - rozpouštědlo / primární

měření pro řadu koncentrací pro $\vartheta = 90^\circ$ - vynesení Kc_m/R proti c_m

Větší částice - interference pro různé $\vartheta \Rightarrow$ nutno měřit pro řadu úhlů ($45^\circ - 135^\circ$)



Obr. 2.13 Zeslabení toku rozptýleného světla při jeho rozptýlení velkými částicemi
š – štěrba, D – detektor



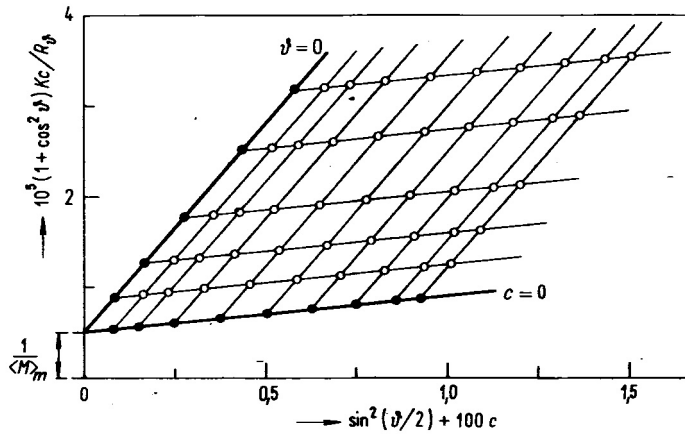
Obr. 86 Schéma přístroje pro měření rozptýlu světla
Z – zdroj, F – filtr, K – kyveta s roztokem, P – fotonásobič, ϑ – úhel měření

rozptylová funkce P_ϑ a tvarová konstanta S

$$Kc_m/R = 1/M_r \cdot P_\vartheta + 2Bc_m + \dots$$

$$1/P_\vartheta = S \cdot \sin^2 \vartheta/2 = 1 + (16\pi^2 n_0^2 / 3\lambda^2) \langle R_G^2 \rangle \sin^2 \vartheta/2$$

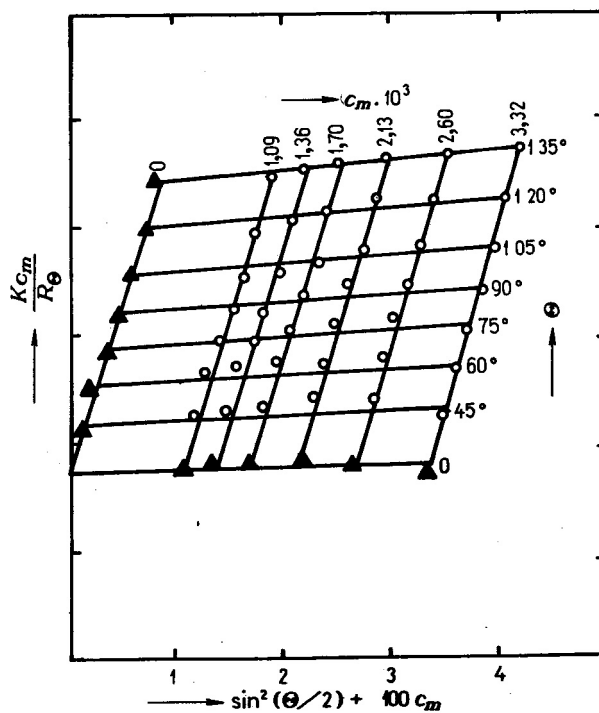
$$Kc_m/R = 1/M_r \cdot S \cdot \sin^2 \vartheta/2 + 2Bc_m + \dots$$



Obr. 2.14 Zimmův diagram látky o relativní molekulové hmotnosti $\bar{M}_m = 200\,000$

násobky se zvolí pro přiměřené rozložení bodů, experimentální body o pro $\vartheta = 0$ a $c_m = 0$ se extrapoluje - plně •

stanovení M_r z průsečíku, $B = sm_{\vartheta=0}/2$, R_G ze $sm_{c_m=0}$ $R_G = sm_{c_m=0} \cdot M_r \cdot 3\lambda^2/16\pi^2$

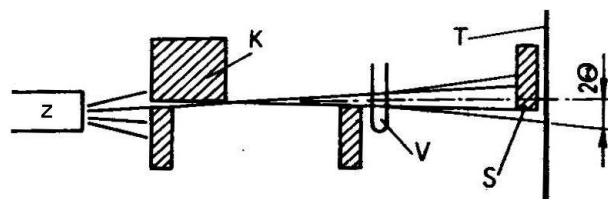


Obr. 85 Zimmův diagram pro určení molekulové hmotnosti poly-L-prolinu v propionové kyselině na základě měření rozptylu světla
Význam symbolů je v textu

po výpočtu $M_r - M_w$ (průměr) = 58000, $R_G = 54$ nm, $B = 2,2 \cdot 10^{-4}$ cm³ mol g⁻²

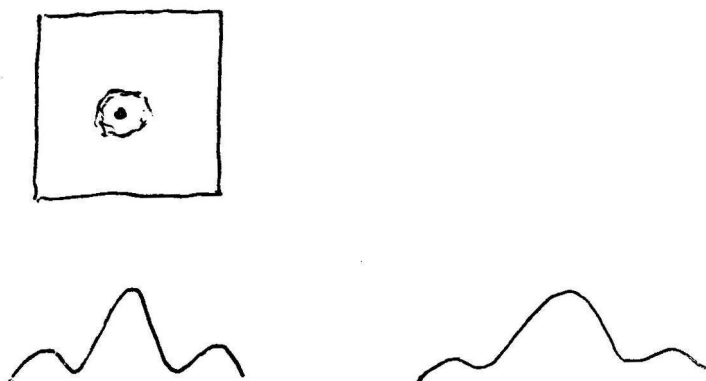
Rozptyl Rentgenova záření v malých úhlech

Detektor – fotografická deska, GM



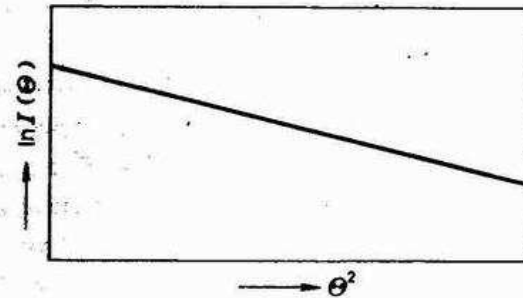
Obr. 88 Schéma přístroje pro měření rozptylu paprsků X v malých úhlech
Z – zdroj paprsků X, K – kolimátor, V – vzorek, T – rovina pozorování (detektor), S – destička pohlcující paprsky X

$$\Theta \in 1-2^\circ$$



Záznam rozptylu X v malých úhlech a densitogramy pro kulovité (vlevo)

$$i_{\theta} = I_0 \exp\left(-\frac{16\pi^2}{3\lambda^2} R_G^2 \theta^2\right)$$



Obr. 87 Rozptyl paprsků X v malých úhlech

$I(\theta)$ – intenzita rozptýlených paprsků pod úhlem θ

Vztah platí pro kulovité částice, protáhlé – srovnání s křivkami vypočtenými.

Široký obor velikostí 2 – 2000 nm

Přístrojově náročné a nákladné.

