

**Məsimov E.Ə., Prudko V.V., Mahmudov R. H.**

**MAKROMOLEKUL MƏHLULLARINDA  
İŞİĞİN SƏPİLMƏSİ**

*Kitab Bakı Dövlət Universitetinin "Fizika Problemləri  
Institutu" nun Elmi Şurasının qərarı ilə dərc olunur*

**Bakı-2007**

Prof. E.Ə. Məsimovun ümumi redaktorluğu ilə

539  
\* M54

*Rəy verənlər:*

**Mahmudov A.Ü.**, kimya elmləri doktoru, professor  
**Əhmədov F.A.**, fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor

**E.Ə.Məsimov, V.V.Prudko, R.H. Mahmudov.** Makromolekul məhlullarında işığın səpilməsi — Bakı 2007, 100 səh.

Təqdim olunan kitabda işığın ayrıca götürülmüş molekuldan, qazlardan, mayelərdən və məhlullardan səpilməsinin klassik nəzəriyyələri verilmişdir. Kitabda eyni zamanda işığın polimer məhlullarından səpilməsi nəzəriyyəsi əsasında polisaxaridlərin duru və qatı məhlullarının quruluşlarının tədqiqi sahəsində müəlliflər tərəfindən alınan nəticələr şərh edilmişdir.

BDU-nun  
Elmi kitabxanası

M 1805000000 - 38  
2007

© "Ləman Nəşriyyat Poliqrafiya" MMC, 2007

## Ә Д Ә В І Ү Ү А Т

1. *Masimov A.A., Zaslavski B.Y., Gasanov A.A., Rogozin S.V.* // Relationship between the relative hydrophobicity of macromolecules and the hydrophobic character of their aqueous solutions. *Chromatogr*, 1984, V.294, №1, P261-267
2. *Масимов Э.А., Гаджиев С.А., Прудько В.В., Махмудов А.У., Юрханов В.В.* // ДАН Азерб ССР, 1983, т XXXIX, № 6 с 28-31
3. *Lange H.* // Charakteristierung microgelhaltiger Poly-merisate durch Lichtstreuung – Kollid z. und z.für Polymere, 1970, B.240, N 1-2, p. 747.
4. *Mie G.* // *Annal.* № 3, p 377.
5. *Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И.* // Характеристические функции светорассеяния дисерсных систем. Саратов: Изд. СГУ, 1977, с. 176.
6. *Rees D.A.* // *Adv. Chem. Biochem.*, 1969, v. 24, p. 267.
7. *Гаджиев С. А., Масимов Э. А., Прудько В. В., Ибрагимов Ч. И.* // Изв. АН АЗССР. Серия физ.-техн. и матем. наук, 1980, № 6, с. 84.
8. *Гаджиев С. А. // Прудько В. В., Масимов Э. А.* Изв. вузов. Физика 1979, № 10, с. 108.
9. *Angstrom A.* // *Geograf. Analler.*, 1929, B. 11, S. 156
10. *Папков С.П.* // Студнеобразное состояние полимеров. М. Химия, 1974, с. 114.
11. *Гликман С.А.* // В кн.: Процессы гелеобразования. Саратов : Изд-во СГУ, 1968, с. 5.
12. *Гаджиев С. А., Прудько В. В., Масимов Э. А.* // Изв. вузов МВ и ССр СССР. Физика, 1979, №10, с. 108.
13. *Масимов Э. А.* // Изв. АН АЗССР. Сер. физ.-техн. и матем. наук, 1977, № 4, с. 93.
14. *Aizawa M., Suzuki S., Suzuki T., Toyota H.* // *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1973, v. 46, № 1, p 116.

$\alpha$	$K$	$g$	$v$	$n$
25,0	2,392	1,101 +2	2,509	-2,115
25,2	2,353	1,075 +2	2,571	-2,011
25,4	2,317	1,050 +2	2,631	-1,895
25,6	2,282	1,026 +2	2,692	-1,985
25,8	2,245	1,002 +2	2,758	-2,186
26,0	2,207	9,772 +1	2,827	-2,211
26,2	2,171	9,541 +1	2,896	-2,020
26,4	2,140	9,330 +1	2,961	-1,903
26,6	2,108	9,125 +1	3,028	-2,049
26,8	2,075	8,911 +1	3,100	-2,231
27,0	2,041	8,701 +1	3,175	-2,146
27,2	2,011	8,509 +1	3,247	-1,888
27,4	1,984	8,335 +1	3,315	-1,829
27,6	1,956	8,160 +1	3,386	-2,035
27,8	1,927	7,978 +1	3,463	-2,135
28,0	1,899	7,806 +1	3,539	-1,893
28,2	1,875	7,656 +1	3,609	-1,596
28,4	1,855	7,518 +1	3,675	-1,642
28,6	1,832	7,373 +1	3,747	-1,895
28,8	1,807	7,224 +1	3,824	-1,862
29,0	1,786	7,092 +1	3,896	-1,461
29,2	1,771	6,981 +1	3,958	-1,183
29,4	1,756	6,876 +1	4,018	-1,351
29,6	1,738	6,761 +1	4,087	-1,583
29,8	1,721	6,647 +1	4,157	-1,366

$\alpha$	$K$	$g$	$v$	$n$
19,0	3,405	2,063 +2	1,339	-4,952 -1
19,2	3,386	2,030 +2	1,361	-5,961 -1
19,4	3,363	1,996 +2	1,384	-6,676 -1
19,6	3,340	1,962 +2	1,408	-6,823 -1
19,8	3,317	1,928 +2	1,433	-6,989 -1
20,0	3,292	1,895 +2	1,458	-7,766 -1
20,2	3,265	1,861 +2	1,485	-8,825 -1
20,4	3,236	1,826 +2	1,513	-9,400 -1
20,6	3,206	1,792 +2	1,542	-9,469 -1
20,8	3,177	1,758 +2	1,571	-9,813 -1
21,0	3,146	1,724 +2	1,602	-1,079
21,2	3,112	1,690 +2	1,635	-1,174
21,4	3,077	1,655 +2	1,669	-1,197
21,6	3,043	1,622 +2	1,703	-1,195
21,8	3,009	1,589 +2	1,739	-1,261
22,0	2,973	1,556 +2	1,776	-1,387
22,2	2,935	1,522 +2	1,815	-1,463
22,4	2,897	1,489 +2	1,856	-1,443
22,6	2,860	1,457 +2	1,896	-1,431
22,8	2,823	1,426 +2	1,938	-1,528
23,0	2,784	1,394 +2	1,983	-1,672
23,2	2,743	1,361 +2	2,030	-1,717
23,4	2,704	1,330 +2	2,077	-1,661
23,6	2,666	1,301 +2	2,124	-1,658
23,8	2,628	1,271 +2	2,174	-1,788
24,0	2,587	1,241 +2	2,226	-1,919
24,2	2,546	1,211 +2	2,281	-1,903
24,4	2,508	1,183 +2	2,335	-1,816
24,6	2,471	1,156 +2	2,390	-1,853
24,8	2,432	1,129 +2	2,447	-2,024

$\alpha$	$K$	$g$	$v$	$n$
12,8	3,030	2,725 +2	1,014	9,063 -1
13,0	3,073	2,721 +2	1,015	8,905 -1
13,2	3,114	2,716 +2	1,017	8,626 -1
13,4	3,154	2,709 +2	1,020	8,088 -1
13,6	3,190	2,700 +2	1,023	7,506 -1
13,8	3,224	2,690 +2	1,027	7,147 -1
14,0	3,257	2,678 +2	1,032	6,941 -1
14,2	3,289	2,666 +2	1,036	6,583 -1
14,4	3,318	2,653 +2	1,042	5,998 -1
14,6	3,344	2,637 +2	1,048	5,459 -1
14,8	3,368	2,620 +2	1,055	5,172 -1
15,0	3,391	2,603 +2	1,062	4,931 -1
15,2	3,413	2,585 +2	1,069	4,412 -1
15,4	3,431	2,565 +2	1,077	3,687 -1
15,6	3,446	2,543 +2	1,087	3,165 -1
15,8	3,459	2,520 +2	1,096	2,988 -1
16,0	3,472	2,498 +2	1,106	2,777 -1
16,2	3,483	2,475 +2	1,116	2,151 -1
16,4	3,490	2,450 +2	1,128	1,305 -1
16,6	3,494	2,423 +2	1,140	7,556 -2
16,8	3,497	2,396 +2	1,153	5,986 -2
17,0	3,499	2,369 +2	1,166	3,527 -2
17,2	3,499	2,342 +2	1,180	-3,386 -2
17,4	3,496	2,313 +2	1,194	-1,177 -1
17,6	3,490	2,283 +2	1,210	-1,660 -1
17,8	3,483	2,253 +2	1,226	-1,846 -1
18,0	3,476	2,223 +2	1,243	-2,265 -1
18,2	3,465	2,192 +2	1,260	-3,096 -1
18,4	3,452	2,160 +2	1,279	-3,864 -1
18,6	3,437	2,127 +2	1,299	-4,168 -1
18,8	3,421	2,095 +2	1,319	-4,332 -1

$\alpha$	$K$	$g$	$v$	$n$
6,6	1,160	2,024 +2	1,365	1,837
6,8	1,225	2,074 +2	1,332	1,794
7,0	1,289	2,120 +2	1,303	1,746
7,2	1,354	2,164 +2	1,276	1,721
7,4	1,419	2,207 +2	1,252	1,714
7,6	1,485	2,250 +2	1,228	1,703
7,8	1,552	2,290 +2	1,206	1,676
8,0	1,618	2,329 +2	1,186	1,645
8,2	1,685	2,366 +2	1,168	1,620
8,4	1,752	2,400 +2	1,151	1,597
8,6	1,818	2,434 +2	1,135	1,567
8,8	1,884	2,465 +2	1,121	1,534
9,0	1,950	2,494 +2	1,108	1,512
9,2	2,015	2,522 +2	1,096	1,498
9,4	2,081	2,548 +2	1,084	1,478
9,6	2,146	2,573 +2	1,074	1,440
9,8	2,209	2,595 +2	1,065	1,396
10,0	2,272	2,615 +2	1,056	1,366
10,2	2,334	2,634 +2	1,049	1,350
10,4	2,395	2,651 +2	1,042	1,330
10,6	2,456	2,667 +2	1,036	1,296
10,8	2,515	2,681 +2	1,031	1,256
11,0	2,573	2,693 +2	1,026	1,224
11,2	2,630	2,703 +2	1,022	1,196
11,4	2,685	2,712 +2	1,019	1,162
11,6	2,739	2,718 +2	1,016	1,123
11,8	2,791	2,723 +2	1,015	1,093
12,0	2,843	2,727 +2	1,013	1,071
12,2	2,893	2,730 +2	1,012	1,040
12,4	2,941	2,730 +2	1,012	9,908 -1
12,6	2,987	2,729 +2	1,013	9,385 -1

*Cədvəl 2. Aqar üçün (m=1,10) K( $\alpha$ ) və g( $\nu$ ) asılılıqları.*

$\alpha$	K		g		$\nu$		n
1,0	1,207	-2	1,390	+1	1,988	+1	3,362
1,2	2,172	-2	2,083	+1	1,326	+1	3,066
1,4	3,405	-2	2,800	+1	9,869		2,762
1,6	4,841	-2	3,483	+1	7,931		2,522
1,8	6,468	-2	4,136	+1	6,679		2,421
2,0	8,359	-2	4,812	+1	5,742		2,472
2,2	1,064	-1	5,565	+1	4,965		2,583
2,4	1,335	-1	6,403	+1	4,315		2,621
2,6	1,642	-1	7,270	+1	3,801		2,527
2,8	1,968	-1	8,092	+1	3,414		2,360
3,0	2,305	-1	8,843	+1	3,124		2,225
3,2	2,655	-1	9,552	+1	2,892		2,182
3,4	3,032	-1	1,027	+2	2,691		2,200
3,6	3,440	-1	1,100	+2	2,511		2,213
3,8	3,875	-1	1,174	+2	2,353		2,185
4,0	4,329	-1	1,246	+2	2,218		2,132
4,2	4,798	-1	1,315	+2	2,101		2,087
4,4	5,284	-1	1,382	+2	1,999		2,056
4,6	5,786	-1	1,448	+2	1,908		2,026
4,8	6,303	-1	1,512	+2	1,828		1,997
5,0	6,835	-1	1,574	+2	1,756		1,980
5,2	7,387	-1	1,635	+2	1,690		1,979
5,4	7,959	-1	1,697	+2	1,628		1,972
5,6	8,546	-1	1,757	+2	1,573		1,936
5,8	9,138	-1	1,814	+2	1,523		1,881
6,0	9,733	-1	1,867	+2	1,480		1,843
6,2	1,034		1,919	+2	1,439		1,839
6,4	1,096		1,972	+2	1,401		1,850



$\alpha$	$K$	$g$	$v$	$n$
24,2	3,224	1,534 +2	1,501	-8,433 -1
24,4	3,201	1,510 +2	1,524	-9,034 -1
24,6	3,177	1,487 +2	1,549	-9,347 -1
24,8	3,153	1,464 +2	1,573	-9,573 -1
25,0	3,128	1,441 +2	1,598	-1,008
25,2	3,102	1,417 +2	1,625	-1,084
25,4	3,075	1,394 +2	1,652	-1,143
25,6	3,047	1,370 +2	1,680	-1,164
25,8	3,020	1,347 +2	1,709	-1,180
26,0	2,992	1,325 +2	1,738	-1,235
26,2	2,963	1,302 +2	1,769	-1,314
26,4	2,933	1,279 +2	1,800	-1,368
26,6	2,902	1,256 +2	1,833	-1,383
26,8	2,872	1,234 +2	1,866	-1,404
27,0	2,842	1,212 +2	1,900	-1,466
27,2	2,810	1,189 +2	1,936	-1,537
27,4	2,779	1,167 +2	1,972	-1,571
27,6	2,747	1,146 +2	2,010	-1,576
27,8	2,716	1,125 +2	2,047	-1,609
28,0	2,684	1,103 +2	2,087	-1,685
28,2	2,651	1,082 +2	2,127	-1,749
28,4	2,618	1,061 +2	2,169	-1,755
28,6	2,586	1,041 +2	2,212	-1,744
28,8	2,555	1,021 +2	2,254	-1,785
29,0	2,523	1,001 +2	2,299	-1,871
29,2	2,490	9,817 +1	2,345	-1,921
29,4	2,458	9,623 +1	2,392	-1,903
29,6	2,426	9,437 +1	2,440	-1,885
29,8	2,395	9,254 +1	2,488	-1,937
30,0	2,364	9,071 +1	2,538	-2,019

$\alpha$	$K$	$g$	$\nu$	$n$
18,6	3,391	2,099 +2	1,097	3,547 -1
18,8	3,403	2,084 +2	1,105	3,167 -1
19,0	3,414	2,068 +2	1,113	2,883 -1
19,2	3,424	2,053 +2	1,122	2,560 -1
19,0	3,414	2,068 +2	1,113	2,883 -1
19,2	3,424	2,053 +2	1,122	2,560 -1
19,4	3,432	2,036 +2	1,131	2,100 -1
19,6	3,438	2,020 +2	1,140	1,593 -1
19,8	3,443	2,002 +2	1,150	1,191 -1
20,0	3,447	1,984 +2	1,161	8,892 -2
20,2	3,449	1,966 +2	1,171	5,375 -2
20,4	3,450	1,947 +2	1,182	6,613 -3
20,6	3,450	1,928 +2	1,194	-4,160 -2
20,8	3,448	1,908 +2	1,207	-8,007 -2
21,0	3,444	1,888 +2	1,219	-1,156 -1
21,2	3,440	1,868 +2	1,233	-1,615 -1
21,4	3,434	1,847 +2	1,246	-2,146 -1
21,6	3,426	1,826 +2	1,261	-2,582 -1
21,8	3,418	1,805 +2	1,276	-2,882 -1
22,0	3,408	1,783 +2	1,291	-3,233 -1
22,2	3,397	1,762 +2	1,307	-3,788 -1
22,4	3,385	1,740 +2	1,324	-4,415 -1
22,6	3,371	1,717 +2	1,341	-4,858 -1
22,8	3,356	1,695 +2	1,359	-5,112 -1
23,0	3,341	1,672 +2	1,377	-5,450 -1
23,2	3,324	1,650 +2	1,396	-6,039 -1
23,4	3,306	1,627 +2	1,416	-6,683 -1
23,6	3,287	1,603 +2	1,436	-7,107 -1
23,8	3,267	1,580 +2	1,457	-7,368 -1
24,0	3,246	1,557 +2	1,479	-7,781 -1

$\alpha$	$K$	$g$	$v$	$n$
12,6	2,398	2,191 +2	1,051	1,296
12,8	2,446	2,200 +2	1,046	1,261
13,0	2,494	2,209 +2	1,042	1,236
13,2	2,541	2,216 +2	1,039	1,220
13,4	2,588	2,223 +2	1,036	1,201
13,6	2,634	2,230 +2	1,033	1,171
13,8	2,679	2,235 +2	1,030	1,135
14,0	2,722	2,238 +2	1,029	1,106
14,2	2,765	2,241 +2	1,027	1,084
14,4	2,807	2,244 +2	1,026	1,059
14,6	2,847	2,245 +2	1,026	1,026
14,8	2,887	2,245 +2	1,025	9,918 -1
15,0	2,925	2,245 +2	1,026	9,663 -1
15,2	2,962	2,243 +2	1,026	9,449 -1
15,4	2,998	2,241 +2	1,027	9,146 -1
15,6	3,033	2,238 +2	1,029	8,727 -1
15,8	3,066	2,234 +2	1,031	8,330 -1
16,0	3,098	2,229 +2	1,033	8,076 -1
16,2	3,129	2,223 +2	1,036	7,893 -1
16,4	3,159	2,217 +2	1,038	7,605 -1
16,6	3,187	2,210 +2	1,042	7,165 -1
16,8	3,214	2,202 +2	1,046	6,719 -1
17,0	3,239	2,193 +2	1,050	6,403 -1
17,2	3,263	2,184 +2	1,054	6,169 -1
17,4	3,285	2,174 +2	1,059	5,862 -1
17,6	3,307	2,163 +2	1,064	5,445 -1
17,8	3,326	2,151 +2	1,070	5,033 -1
18,0	3,345	2,139 +2	1,076	4,709 -1
18,2	3,361	2,126 +2	1,083	4,400 -1
18,4	3,377	2,113 +2	1,090	4,001 -1

$\alpha$	$K$	$g$	$v$	$n$
6,6	8,248 -1	1,439 +2	1,600	1,916
6,8	8,733 -1	1,478 +2	1,557	1,902
7,0	9,223 -1	1,517 +2	1,518	1,868
7,2	9,717 -1	1,554 +2	1,482	1,835
7,4	1,022	1,589 +2	1,449	1,816
7,6	1,072	1,624 +2	1,418	1,809
7,8	1,124	1,658 +2	1,388	1,800
8,0	1,176	1,692 +2	1,361	1,784
8,2	1,228	1,724 +2	1,335	1,764
8,4	1,281	1,756 +2	1,311	1,743
8,6	1,335	1,787 +2	1,289	1,722
8,8	1,388	1,816 +2	1,268	1,699
9,0	1,442	1,844 +2	1,248	1,679
9,2	1,496	1,872 +2	1,230	1,664
9,4	1,550	1,899 +2	1,213	1,654
9,6	1,605	1,925 +2	1,196	1,637
9,8	1,660	1,949 +2	1,181	1,612
10,0	1,714	1,973 +2	1,167	1,583
10,2	1,768	1,996 +2	1,154	1,560
10,4	1,822	2,017 +2	1,141	1,544
10,6	1,876	2,038 +2	1,130	1,528
10,8	1,930	2,058 +2	1,119	1,509
11,0	1,984	2,076 +2	1,109	1,486
11,2	2,038	2,094 +2	1,099	1,462
11,4	2,090	2,111 +2	1,091	1,437
11,6	2,143	2,127 +2	1,083	1,410
11,8	2,195	2,141 +2	1,075	1,386
12,0	2,246	2,155 +2	1,069	1,367
12,2	2,297	2,168 +2	1,062	1,351
12,4	2,348	2,180 +2	1,056	1,329

## ƏLAVƏLƏR

*Cədvəl 1. Aqaroza üçün ( $m=1,10$ )  $K(\alpha)$  və  $g(\nu)$  asılılıqları*

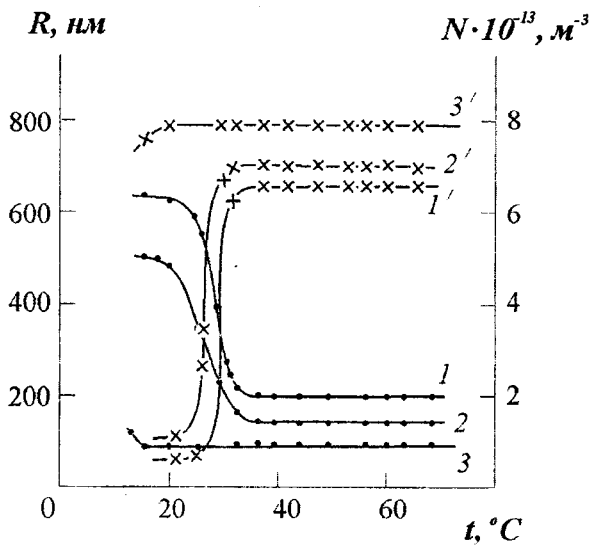
$\alpha$	$K$	$g$	$\nu$	$n$
1,0	8,342 -3	9,603	2,398 +1	3,348
1,2	1,498 -2	1,437 +1	1,602 +1	3,060
1,4	2,348 -2	1,931 +1	1,193 +1	2,765
1,6	3,341 -2	2,404 +1	9,577	2,528
1,8	4,464 -2	2,855 +1	8,065	2,412
2,0	5,756 -2	3,313 +1	6,949	2,437
2,2	7,293 -2	3,816 +1	6,033	2,535
2,4	9,122 -2	4,376 +1	5,262	2,593
2,6	1,121 -2	4,964 +1	4,638	2,542
2,8	1,347 -1	5,540 +1	4,156	2,408
3,0	1,583 -1	6,076 +1	3,789	2,274
3,2	1,829 -1	6,578 +1	3,500	2,203
3,4	2,089 -1	7,073 +1	3,255	2,199
3,6	2,370 -1	7,579 +1	3,038	2,216
3,8	2,672 -1	8,094 +1	2,845	2,211
4,0	2,990 -1	8,607 +1	2,675	2,178
4,2	3,322 -1	9,106 +1	2,528	2,136
4,4	3,666 -1	9,592 +1	2,400	2,100
4,6	4,022 -1	1,007 +2	2,287	2,070
4,8	4,390 -1	1,053 +2	2,187	2,044
5,0	4,770 -1	1,098 +2	2,096	2,028
5,2	5,165 -1	1,143 +2	2,014	2,025
5,4	5,575 -1	1,189 +2	1,937	2,024
5,6	6,000 -1	1,233 +2	1,867	2,008
5,8	6,434 -1	1,277 +2	1,803	1,970
6,0	6,873 -1	1,319 +2	1,746	1,929
6,2	7,319 -1	1,359 +2	1,694	1,909
6,4	7,776 -1	1,399 +2	1,646	1,911

dəyişikliklərə məruz qaldığı halda (şəkilə 1, 1', 2, 2' ayrılırları), *KJ*-in  $c=1$  mol qiymətində heç bir dəyişiklik baş vermir (3, 3' ayrılırları).

Cədvəl 3.5

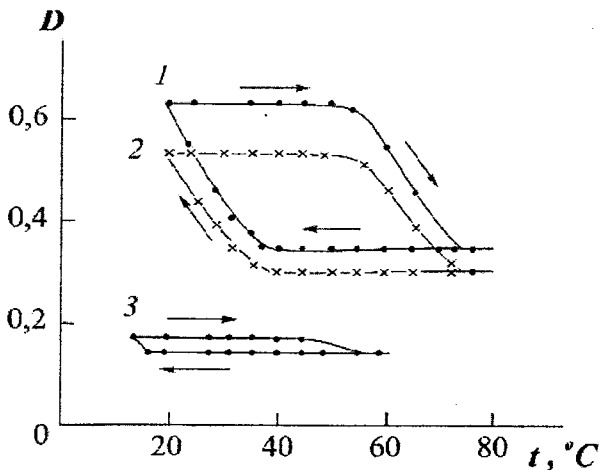
$C_{KJ}$	$S_{xalis}$ ( $\lambda=490nm$ )	$T_{gel}$	$T_{or}$
-	25,5	37,5	72,0
0,1	20,5	35,0	71,5
1,0	4,2	16,0	55,0

Elmi ədəbiyyatdan məlumdur ki, [29, 30] *KJ*-i suya daxil etdikdə o, suyun strukturunu (hidrogen rabitələrini) dağıdır. Suyun strukturunun dağılması aqarozanın suda həll olmasını artırır və bu da öz növbəsində geləmələgəlmə prosesini çətinləşdirir. Bu nəticə [30]-da *KJ*-in sulu məhlullarında aktivləşmə parametrlərinin hesablanmış qiymətləri ilə də təsdiq olunur.



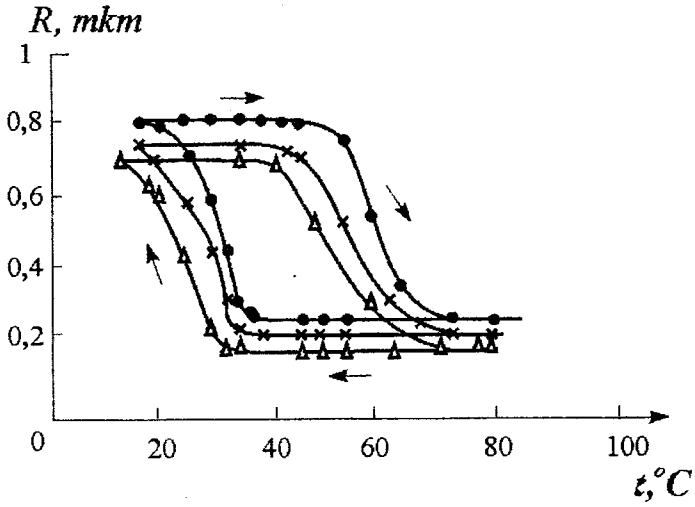
Şəkil 3.15. MÜH-lərin ölçülərinin ( $R$ ) və sayının ( $N$ ) temperatur asılılığı.

Hər bir temperatur üçün optik sıxlığın kinetik əyriləri öyrənilmişdir.  $D(t^\circ)$  asılılığı həm məhlulu soyutduqda həm də qızdırdıqda təcrübi olaraq ölçülmüşdür və kinetik əyrilərdən istifadə edərək gəlin əmələ gəlməsi ( $t_{gel}$ ) və əriməsi ( $t_{ar}$ ) temperaturları müəyyən edilmişdir. MÜH-lərin sayı və



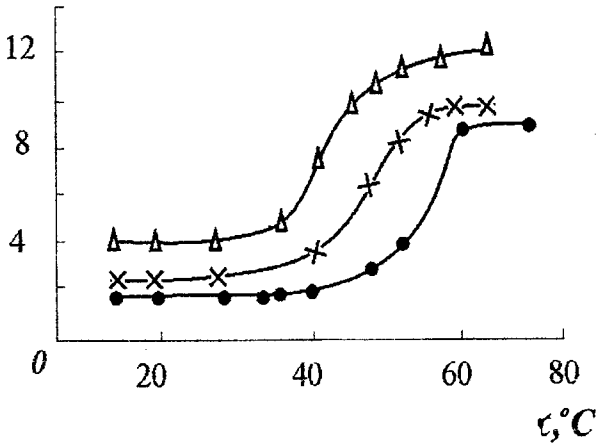
Şəkil 3.14. Optik sıxlığın temperatur asılılığı

ölçüləri [5] metodu ilə təyin edilmişdir. Optik sıxlığın temperatur asılılığı şəkil 3.14-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi gəlin möhkəmliyini xarakterizə edən histerezis həlqəsinin sahəsi aqaroza-su məhlulunda sistemə əlavə olunan  $KJ$ -in konsentrasiyası artdıqca azalır və  $KJ$ -in konsentrasiyası  $c=1M$  olduqda soyuma və qızma əyriləri praktiki olaraq üst-üstə düşür (cədvəl 3.5). Cədvəldə eyni zamanda gəlmə-əmələgəlmə ( $t_{gel}$ ) və gəlin ərimə temperaturlarının  $KJ$ -in konsentrasiyasından asılılığı da verilmişdir. Şəkil 3.15-də gəlmə-məhlul və məhlul-gəlmə faza keçidləri temperaturları ətrafında MÜH-lərin sayının ( $N$ ) və ölçülərinin ( $R$ )  $KJ$ -in konsentrasiyasından asılılığı göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi,  $KJ$ -in konsentrasiyasının kiçik qiymətlərində MÜH-lərin parametrləri keçid temperaturu ətrafında güclü



a)

$N \cdot 10^{-13}, m^{-3}$



b)

Şəkil 3.13.  $Al_2(SO_4)_3$ -in müxtəlif konsentrasiya-larında MÜH-lərin ölçülərinin a) sayının b) temperatur asılılığı:  $\bullet$ -0,001M;  $\times$ -0,005M,  $\Delta$ -0,05M



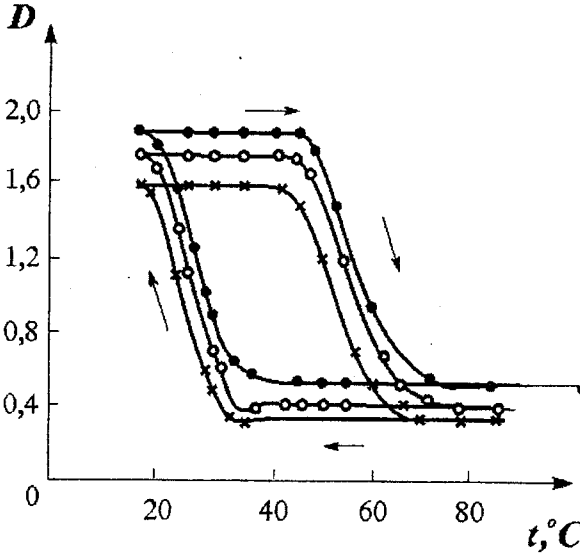
konsentrasiya artdıqca artmaqda davam etmələrinə baxmayaraq  $D$  və  $v$  azalır. Müəlliflər bu hadisəni qlükozanın  $c > 1$  mol konsentrasiyalarında aqar-su fəza torunun strukturunda baş verən dəyişikliklərlə, başqa sözlə molekullarası qarşılıqlı rabitələrin nisbətən zəif rabitələrlə izah olunmaları ilə izah edirlər. Prudko V.V. [28] aqar-su sistemində geləmələgəlmə proseslərinə karbamidin, qliserinin, saxarozanın təsirlərini tədqiq edərək belə nəticəyə gəlmişdir ki, karbamidin, saxarozanın təsirlərini tədqiq edərək belə nəticəyə gəlmişdir ki, karbamid sistemin strukturunu dağıdır və geləmələgəlmə prosesinə ləngidici təsir göstərir ( $t_{gel}$  və  $t_{or}$  qiymətləri və histerezisin sahəsi azalır), digərləri isə geləmələgəlmə prosesinə ləngidici təsir göstərir və daha möhkəm gellərin əmələ gəlməsi üçün şərait yaradırlar.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, polisaxaridlərin sulu məhlullarında baş verən məhlul-gel keçidinin xarakteristikalarını öyrənmək, əvvəlcədən xassələri məlum olan və çox geniş tətbiq sahələri olan (yeyinti, farmakoloji, tibbi sənaye və s.) gellərin alınmasında böyük əhəmiyyət kəsb edir.

[22]-də kalium yodidin təsiri ilə aqaroza-su sistemində molekulüstü hissəciklərin (MÜH) ölçülərinin və sayının temperaturdan asılılığı öyrənilmişdir. [29]-də viskozimetrik ölçmələrlə göstərilmişdir ki, aqaroza-su məhluluna daxil edilən  $KJ$ -un konsentrasiyası  $c > 1$  mol olduqda bu sistemdə gel əmələ gəlmir. Ona görə [22]-də tədqiq olunan məhlullarda  $KJ$ -in konsentrasiyası 1 moldan aşağı götürülmüşdür.

Sistemdə baş verən dəyişiklikləri öyrənmək üçün optik sıxlığın ( $D$ ) dispersiya metodundan istifadə edilmişdir. Hər bir məhlulda müxtəlif dalğa uzunluqları üçün optik sıxlığın temperaturdan asılılığı ölçülmüşdür.

(saxarozanın polihidratı) əmələ gətirirlər və məhlulda makromolekullar saxaroza-su aqreqları ilə birləşərək gəlin struktur torunu möhkəmləndirirlər.



**Şəkil 3.12.** 1%-li aqaroza məhlulu üçün  $Al_2(SO_4)_3$ -in müxtəlif konsentrasiyalarında optik sıxlığın temperatur asılılığı: ●-0,001M, ○-0,005M, ×-0,01M, \* -0,05M ( $\lambda=364nm$ ).

Bakto aqarın ("Typ USA") Sulu məhlullarının gələmələgətirmə proseslərinə qlükozanın təsirinin [27] tədqiqi göstərmişdir ki, qlükozanın konsentrasiyasının  $c < 1$  mol qiymətlərində gəlin möhkəmliyi  $c \gg 1$  mol qiymətlərindəki möhkəmliyindən böyük olur. Qlükozanın sistemdəki konsentrasiyasının kiçik qiymətlərində (1 mola qədər) optik sıxlıq, MÜH-lərin ölçüləri  $R$ ,  $t_{gel}$ , və  $t_{ar}$  kəmiyyətlərinin qiymətləri qlükozanın konsentrasiyası böyüdükcə artdıqları halda,  $c > 1$  mol qiymətlərində  $t_{gel}$ , və  $t_{ar}$  -nin qiymətləri

şəkərlərin hamısı aqaroza-su sistemində gel əmələgəlmə prosesini gücləndirir və bu təsirin artma dərəcəsinə görə onlar qlükoza-saxaroza-rafinoza kimi sraya düzülürlər. Bu şəkərlər aqaroza

*Cədvəl 3.4.*

Aqaroza-su-  $Al_2(SO_4)_3$  sistemləri üçün  
geləmələgəlmə və gəlin ərimə temperaturu.

Aqarozanın konsentrasiyası, %	$Al_2(SO_4)_3$ konsentrasiyası, M	$t_{gel}$ °C	$t_{er}$ °C
0,5	-	34,5	71,5
	0,001	34,0	71,0
	0,005	32,0	69,0
	0,050	28,0	60,0
1,0	-	37,0	73,5
	0,001	36,5	73,0
	0,005	35,0	72,0
	0,050	32,0	70,5
2,0	-	39,0	74,0
	0,001	38,0	73,0
	0,005	37,5	72,0
	0,050	35,0	70,0

nın sulu məhlulunun özlülüyünü, optik sıxlığını və əmələ gələn gəlin möhkəmliyini artırır. Müəlliflər [23], bu nəticəni şəkərin və aqarozanın hidrophil quruluşlarının bir-birləri ilə hidrogen rabitələri yaratmaları və bunun nəticəsində gəlin torunu əmələ gətirən ilişmə nöqtələrinin sayının artması ilə izah edirlər. Digər müəlliflər də anoloji nəticəyə gəlmişlər. [25, 26].

Saxaroza-su sisteminin tədqiqi göstərmişdir ki, saxaroza molekulları su molekulları ilə hidrogen rabitələrinə girərək bu rabitələr boyu zəncirləri psevdopolimer birləşmələri

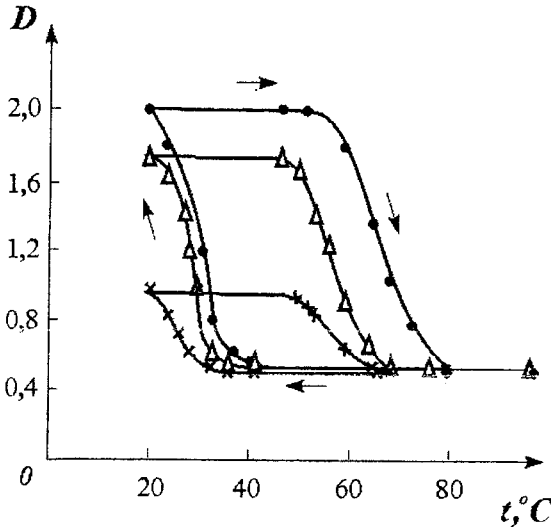
və gəlin əriməsi temperaturları üst-üstə düşmür və böyük istilik histe rezisi müşahidə olunur. Histerezis ilgəyinin polimerin konsentrasiyasından asılılığının tədqiqi göstərir ki, polimerin konsentrasiyası artdıqca geli xarakterizə hər üç parametrlər  $t_{gel}$ ,  $t_{ar}$  və ilgəyin sahəsi artır. Bu onu göstərir ki, Ris modelinə görə [6] polimerin konsentrasiyası artdıqda əmələ gələn gəlin fəza torunun yaranmasında iştirak edən molekulüstü hissəciklər tez yəni daha daha böyük temperaturalarda əmələ gəlir. Geli qızdırdıqda isə onun daha möhkəm molekulüstü strukturları gec, yəni temperaturun daha böyük qiymətlərində dağılmağa başlayır və uyğun olaraq  $t_{ar}$  artır. Deyilənlərin nəticəsində gəlin histerezis ilgəyinin sahəsi-gəlin möhkəmliyi artır.

Aqarozanın 1%-li sulu məhlulunda məhlul-gel faza keçidi ətrafında optik sıxlığın temperatur asılılığı (sistemdə  $Al_2(SO_4)_3$  duzunun müxtəlif konsentrasiyaları üçün) şəkil 3.12-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi  $Al_2(SO_4)_3$  histerezis ilgəyini sola (temperaturun azalması istiqamətində) aşağı ( $D$ -nin azalması istiqamətində) sürüşdürür. Duzun konsentrasiyasının artması  $D$ ,  $t_{gel}$  və  $t_{ar}$  parametrlərinin qiymətlərini daha da azaldır (cədvəl 3.4). Bu alınan nəticələri müəlliflər onunla izah etmişlər ki,  $Al_2(SO_4)_3$  -in əlavə olunması nəticəsində sistemdə əmələ gələn molekulüstü strukturları dağdır, onların ölçüləri ni kiçildir, sayını isə artırır və uyğun olaraq gələmə-gələmə prosesinə tormozlayıcı təsir göstərir. Aqarozu-su sistemini soyutduqda və qızdırdıqda əmələ gələn MÜH-lərin ölçülərinin ( $R-t$ , şəkil 3.13a) və saylarının ( $N-t$ , şəkil 3.13b) duzun müxtəlif konsentrasiyaları üçün alınmış temperatur asılılıqları yuxarıda deyilənləri tamamilə təsdiq edir.

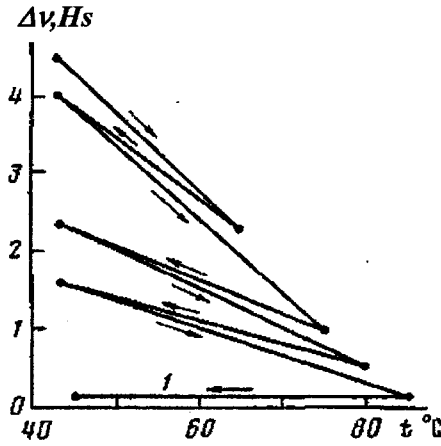
[23, 24]-də aqarozanın sulu məhlullarında gələmə-ləgələmə prosesinə qlükozanın, saxarozanın və rafinozanın təsiri tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, [23] tədqiq olunan

### 3.4. Bəzi maddələrin aqar-su və aqaroza-su sistemlərində məhlul-gel faza keçidlərinə təsiri

Qabaqcadan xassələri məlum olan (geləmələgəlmə temperaturu  $t_{gel}$ , gelin ərimə temperaturu  $t_{ər}$ , gelin möhkəmliyini xarakterizə edən histerezis ilgəyinin sahəsi və s.) gəllərin alınması əvvəlki fəsildə qeyd olunduğu kimi onların geniş tətbiq sahələri olan təbabətdə, yeyinti sənayesində farmakologiyada və s. çox böyük əhəmiyyət kəsb edir. Əksər hallarda müxtəlif xassələrə malik olan gəlləri almaq üçün məhlula bir sıra üzvi və qeyri-üzvi əlavələr daxil edilir. [22]-də  $Al_2(SO_4)_3$  duzunun aqarozanın müxtəlif konsentrasiyalı sulu məhlullarında məhlul-gel faza keçidinə təsiri öyrənilmişdir. Şəkil 3.11-də aqarozanın müxtəlif konsentrasiyalı sulu məhlullarında optik sıxlığın məhlul-gel faza keçidləri ətrafında temperatur asılılığı göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, bütün tədqiq olunan məhlullar üçün geləmələgəlmə



Şəkil 3.11. Qızdırma və soyutma zamanı aqarozanın 0,5%-li (x), 1%-li ( $\Delta$ ) və 2%-li ( $\bullet$ ) Sulu məhlulları üçün optik sıxlığın temperatur asılılığı ( $\lambda=364$  nm).



Şəkil 3.11. 2%-li sulu aqaroza məhlullarından alınan qismən formalaşmış gəlin əriməsi və soyudulması zamanı suyun PMR-xəttinin eninin dəyişməsi.

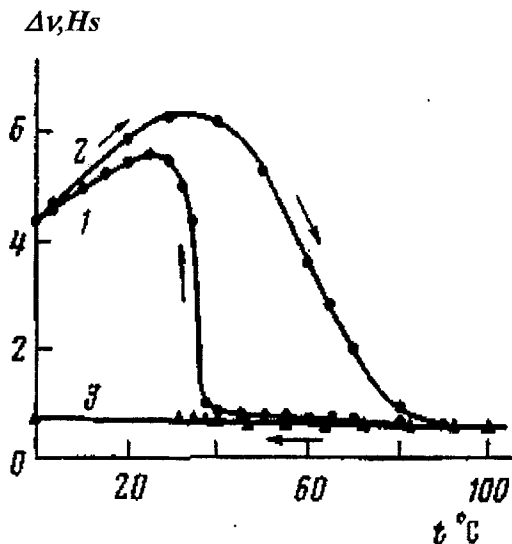
asılılığı müxtəlif temperatur rejimlərində öyrənilmişdir. Məhlulun temperaturunu 90°C-dən (sistem molekulyar dispers halında olduqda) aşağı salsaq  $\Delta\nu$  - sistemin gələmələgəlmə temperaturuna qədər dəyişmir (şəkil 3.10, 1 əyrisi). Lakin artıq formalaşmış geli ( $\Delta\nu \sim 4+5\text{Hz}$ ) ərimə temperaturundan kiçik temperatura qədər qızdırıb, sonra soyutsaq  $\Delta\nu$ -nün dəyişmə əyriləri üst-üstə düşür. Bu zaman sistemin qızdırılması zamanı əldə olunan temperatur gəlin tam ərimə temperaturuna yaxın olduqca qızdırma və soyutma əyriləri biri-birindən daha çox fərqlənirlər, lakin qismən formalaşdığı halda anoloji hal baş verir.

Beləliklə istilik histerezisinin hər iki metodla tədqiqindən alınan nəticələrin müqayisəsi və təhlili göstərir ki, gel 35+40°C intervalında "yumşalır", ~50°C-də moleküstü struktur dağılır və gel ~85°C-də tam əriyir.

karkasının formalaşması ilə əlaqədardır [18]. Müəlliflər [18] hesab edirlər ki, gel karkası əmələ gəldikdə suyun bir hissəsi “mikrofəzalar” adlanan strukturlarda bağlanıb qalmış olur (bağlı, əlaqəli su) və bu növ su molekullarının yürüklüyü azalır, relaksasiya zəifləyir və  $\Delta\nu$  kəskin artır. Gələcəyə gələnə əyrisinin maksimumu faza keçidinin başa çatdığını göstərir. Beləliklə, məhlul faza keçidində suyun strukturu dəyişir, sistemdə bağlı və sərbəst su olur və ona görə də suyun sistemdə özünü necə aparmasını temperatur dəyişdikcə onun NMR xəttinin xarakteristikalarının necə dəyişdiyini izləməklə sistemdə baş verən struktur dəyişikliklərini tədqiq etmək olur. Temperaturun xəttin eninin maksimumuna uyğun temperaturdan kiçik qiymətlərində  $\Delta\nu$  azalır. Ola bilsin ki, bu hadisə polimerin hidrofob qrupları ilə əhatə olunmuş su molekullarının qarşılıqlı təsirlərinin zəifləməsi ilə əlaqədardır. Gelin ərimə əyrisindən (şəkil 3.10, 2 əyrisi) görünür ki, bağlı suyun sərbəst suya keçməsi karkası yaradan molekulüstü strukturların dağılmasından (əriməsindən) daha tez baş verir. Bu gelin müəyyən elastikliyi ilə izah edilə bilər. Sistemi (geli) qızdırdıqda “mikrofəzalar” dağılmadan genişlənir, su molekullarının yürüklüyü artır və bu isə su protonlarının NMR xəttinin enini azaldır (maksimumdan sonra)  $\Delta\nu$ -nün sonrakı azalması su molekullarının gel karkası dağıldıqca mikrofəzalardan azad olmaları ilə əlaqədardır.  $t \sim 90^\circ\text{C}$ -də gel tə əriyir və məhlul halına keçir.

Gelin ərimə əyrisində kiçik temperaturlar oblastında  $\Delta\nu$ -nün anomal xarakteri –temperatur artdıqda  $\Delta\nu$ -nün atması müşahidə olunur. Bu hadisə [7]-də gelin fəza torunun istidən genişlənmə əmsalı ilə bağlanmış suyun is-tidən genişlənmə əmsalları arasındakı fərqlə izah olunur. Sistemdə qismən ərimiş və qismən formalaşmış gel halındakı xassələrini tədqiq etmək üçün su molekullarının NMR xəttinin eninin  $\Delta\nu(t)$

Yüksək temperaturlarda məhlulda suyun NMR xəttinin eni təmiz suyun NMR xəttinin eni ilə üst-üstə düşür. Bununla əlaqədardır ki, yüksək temperaturlarda su molekulları



Şəkil 3.10 2%-li sulu aqaroza məhlullarının soyudulması (1) və onlardan alınan gəllərin əridilməsi (2) zamanı alınan, və təmiz suyun PMR xəttinin temperatur asılılığı

sərbəst hərəkət edirlər, yəni yumaq konformasiyalı polimer molekulları və hətta yumaq spiral faza keçidi onların bu sərbəst hərəkətlərinə mane olmurlar. Su molekullarının yerləşdiyi lokal maqnit sahələri ortaladır, relaksasiya müddətləri böyük qiymətlər alırlar və ona görə də NMR xəttinin eni kiçik olur.

Sistemdə məhlul-gei faza keçidi baş verdikdə yeni fazanın yaranması zamanı suyun PMR xəttinin eni  $\Delta\nu$  kəskin artır. Bu bispirallardan əmələ gələn aqreqatların və gel



hissəciklərin ölçüləri və kütlələri kiçik olur və onların dağılması üçün sərf olunan enerji də az olur. Və tərsinə, gəlin formalaşması aşağı temperaturlarda baş verirsə əmələ gələn molekulüstü hissəciklərin ölçüləri və kütlələri böyük olur və onları dağıtmaq üçün daha çox istilik enerjisi sərf olunur.

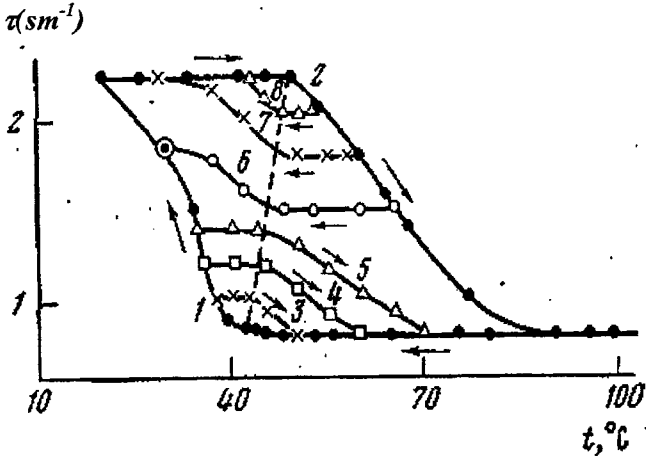
Qismən ərimiş gəlləri soyutduqda anoloji hadisə baş verir. Tam pozulmamış molekulüstü nizamlıqolan gəli soyutduqda soyuma əyrisi bulanıqlığın böyük qiymətləri istiqamətinə gələmələgəlmə temperaturu isə yüksək temperatur istiqamətinə sürüşür (şəkil 3.9, 6-8 əyriləri). Beləliklə, molekulüstü hissəciklər istilik enerjisinin təsiri ilə az dağılmış olduqca gələmələgəlmə temperaturu böyük olur. Şəkildən görünür ki, qismən formalaşmış gəllərin gələmələgəlmə temperaturlarından keçən düz xətt çəksək bu düz xətt tam formalaşmış gəlin əriməyə başlanması temperaturuna ekstartpolyasiya olunur (şəkildə qırıq xətt).

Qeyd etmək lazımdır ki, məhlulda polimerin konsentrasiyası azaldıqda histerezis ilgəyinin sahəsi kiçilir, ərimənin başlanğıc temperaturu isə azalır. Bu isə polimerin konsentrasiyası azaldıqda gəl torunu əmələ gətirən molekullararası rabitələrin sayının azaldığını göstərir. [20]-də 2%-li aqaroza-su sistemində məhlul-gel faza keçidi temperaturu ətrafında su protonlarının nüvə maqnit rezonansı (NMR) xəttinin eninin ( $\Delta\nu$ ) temperatur asılılığı tədqiq edilmişdir.

Alınan nəticələr şəkil 3.10-də göstərilmişdir. Şəkildə eyni zamanda təmiz suyun NMR xəttinin eninin temperatur asılılığı da göstərilmişir (3 əyrisi). Şəkildən görüldüyü kimi  $\Delta\nu$ - $^{\circ}\text{C}$  asılılığında da histerezis ilgəyi müşahidə olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, temperaturun dəyişmə sürətini sabit saxladıqda histerezis ilgəyi təkrar olunur.

Təcrübə göstərir ki, əgər polimerin məhluldakı konsentrasiyasına uyğun gələmələgəlmə temperaturuna

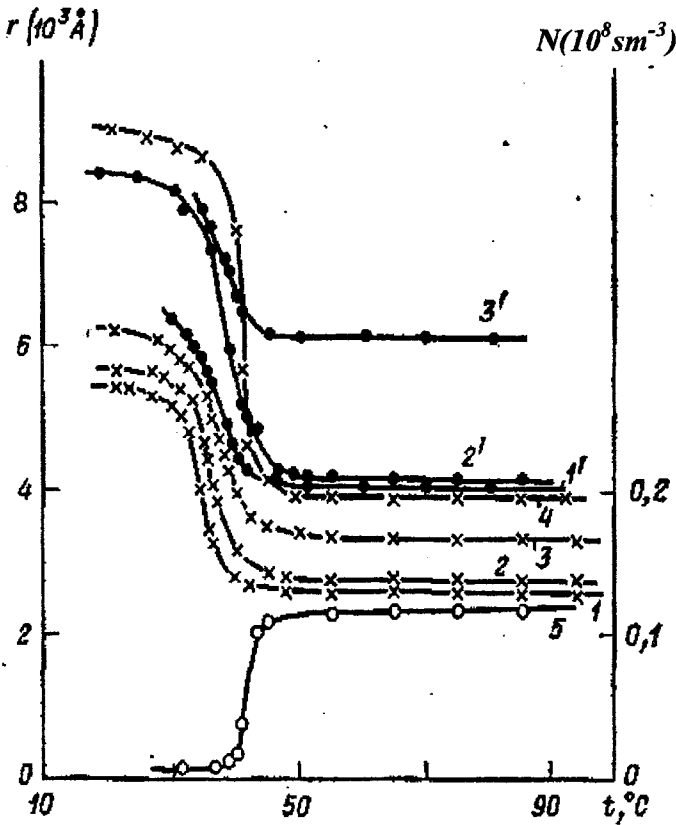


**Şəkil 3.9.** 2%-li sulu aqaroza məhlulları nın soyudulması (1) və onlardan alınan gellərin əridilməsi (2) zamanı bulanıqlığın dəyişməsi, qismən formalaşmış gəlin əriməsi (3-5), qismən əridilmiş strukturların soyuması (6-8)

çatmamış qızdırmağa başlasaq və formalaşmış geli ərimənin başlanğıc nöqtəsinə qədər qızdırıb sonra soyutsaq histerezis ilgəyinin 1 əyrisinin aşağı hissəsi və 2 əyrisinin yuxarı hissəsi tamamilə təkrar olunur. Maraqlıdır ki, qismən formalaşmış gəlin əriməsi (şəkil 3.9, 3-5 əyriləri) bu gəlin strukturu möhkəm olmadığı üçün tam formalaşmış gələ nisbətən daha kiçik temperaturda baş verir. Bu halda gəlin ərimə əyrisi bulanıqlığın kiçik qiymətləri oblastına sürüşmüş olur. Bu onunla əlaqədardır ki, gəlin formalaşması daha yuxarı temperaturalarda baş verdikdə əmələ gələn molekulüstü

Adətən  $T_g$  və  $T_{or}$  temperaturlarının kəskin fərqlənməsini (histerezisi) gellərin qeyri-tarazlıq halında olması, fazalara ayrılmanın tamamlanmaması nöqtəyi- nəzərindən izah edirlər. Bu onu göstərir ki, histerezis hadisəsi relaksasiya xarakteri daşıyır və ona görə də geləmələgəlmə prosesi tamamlandıqca  $\Delta T = T_{or} - T_{gel}$  fərqi azalmalıdır. Lakin təcrübələr göstərir ki, [18] gel uzun müddət saxlandıqda  $T_{or}$  artır  $T_{gel}$  isə dəyişməz qalır. gelin formalaşması zamanı  $\Delta T$  -nin azalması gəldə daha mükəmməl strukturun yaranması və bu strukturun kooperativ şəkildə dağılması ilə əlaqədardır.

Müşahidə olunan histerezisin mexanizmini daha müfəssəl öyrənmək məqsədilə həm bərk fazanın yaranma və əriməsi zamanı baş verən struktur dəyişikliklərini həm də bu zaman həlledicidə baş verən struktur dəyişmələrini qiymətləndirməyə imkan verən spektrin görünən oblastında işıq səpilməsi və proton rezonansı metodundan istifadə olunmuşdur [18]. Tədqiqat obyektini olaraq [18]-da aqarozanın 2%-li məhlulu götürülmüşdür. PMR ölçüləri yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malik PЯ-2310 spektrometrində 60 MHz tezlikdə aparılmışdır. Şəkil 3.9-də 2%-li aqarozaya su sistemində məhlul-gel keçidi ətrafında gelin formalaşmasını və əriməsini təsvir edən histerezis ilgəyi göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi, sistemi soyutduqda temperaturun 90-45°C intervalında optik sıxlıq dəyişmir (1 əyrisi). Temperaturun geləmələgəlmə qiymətinə yaxın qiymətindən başlayaraq  $\tau$  -kəskin artır, sonra isə artma sürəti azalır və otaq temperaturunda  $\tau$  yenidən sabit qalır. Bu artıq gelin tam formalaşması ilə əlaqədardır. Geli qızdırdıqca (2 əyrisi)  $\tau$   $t \sim 50^\circ\text{C}$ -yə qədər dəyişmir. Bu onu göstərir ki, geləmələgəlmə prosesində formalaşan molekulüstü nizamlılıq dəyişmir. 50°C-dən başlayaraq bu nizamlılıq pozulur, molekulüstü strukturlar dağılmağa başlayır və temperaturun  $t \sim 85-90^\circ\text{C}$  qiymətində  $\tau$  sistem soyudulmağa başladığı andakı qiymətini bərpa edir.



Şəkil 3.8. Aqarozanın 1- 0,15; 2- 0,2; 3- 0,5; 4- 1% və aqarın 1'- 0,5; 2'- 1; 3'- 2% məhlulları üçün MÜH-lərin ölçülərinin ( $r$ ) və 1%-li aqaroza məhlulunda hissəciklər sayının temperatur asılılığı.

müxtəlif konsentrasiyalı məhlullar üçün temperatur asılılıqları 3.8-cü şəkildə göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi molekulüstü hissəciklərin ölçüləri konsentrasiya artdıqca böyüyür və onların temperatur asılılıqları  $\tau-t$  °C asılılıqlarının analoqudur: yüksək temperaturlarda sabit qalır  $\tau \neq f(t)$ , müəyyən  $t \leq t_{kr}$  temperaturundan aşağı temperaturlarda  $\tau$  əvvəlcə sürətlə artır, sonra isə otaq temperaturunda yenidən sabit qalır. Bu sistemin gel halına keçməsinə uyğun gəlir. Molekulüstü hissəciklərin sayı ( $N$ ) üçün tərs asılılıq müşahidə olunur.  $N(t)$  asılılığı 1%-li aqarozanın sulu məhlulu üçün 3.8-də (5-əyrisi) göstərilmişdir.

### 3.3. Aqaroza-su sistemində məhlul-gel faza keçidi zamanı histerezis hadisəsi

Aqar-su və aqaroza-su məhlullarında məhlul-gel faza keçidlərinin tədqiqi göstərdi ki, belə keçidlər üçün histerezis hadisəsi xarakterikdir. Histerezis hadisəsi özünü ən çox gələmələgəlmə və gəlin ərimə temperaturlarının müxtəlif qiymətlər (bəzən kəskin fərqlənən) almaqlarında özünü göstərir. Məhlul-gel faza keçidi zamanı müşahidə olunan histerezis hadisəsinin PMR və bulanıqlıq metodları ilə tədqiqi göstərdi ki, hər iki metodla gəlin əmələ gəlmə ərimə temperaturlarının qiymətləri üst-üstə düşür. Formalaşmış gəlin bu metodlarla əriməsini tədqiq etdikdə bulanıqlıq spektri metodu molekulüstü quruluşun dağılmağa başladığı temperaturu, PMR metodu isə gəlin yumşalmağa başladığı temperaturu müəyyən edir [19].

[5]-də optik sıxlığın (və ya bulanıqlığın) məhlula düşən dalğanın uzunluğundan asılılığından istifadə edərək  $\lg D - \lg \lambda$  ( $\lg \tau - \lg \lambda$ ) qrafikinin düzxətli hissəsinin bucaq əmsalı- $n$  dalğa eksponenti təyin olunmuşdur (II fəsil  $\tau \sim \lambda^{-n}$  düsturu).

Molekulüstü hissəciklərin ölçülərinin ( $\alpha$ ) və nisbi sındırma əsalının ( $m$ ) ölçüsüz funksiyası olan  $n$  kəmiyyəti

$$n = -\frac{\partial \lg D}{\partial \lg \lambda} \text{ və ya } n = -\frac{\partial \lg \tau}{\partial \lg \lambda} \quad (3.1)$$

kimi təyin olunmuşdur. Burada  $\alpha = \frac{2\pi r \mu_o}{\lambda}$ ;  $m = \frac{\mu}{\mu_o}$ ,  $r$ -

MÜH-lərin radiusu,  $\mu$  və  $\mu_o$  uyğun olaraq MÜH-lərin və dispers mühitin sındırma əmsallarıdır. Nisbi sındırma əmsalının qiymətləri aqar üçün  $m=1,12$ , aqaroza üçün  $m=1,10$  götürülmüşdür.  $m$  və  $n$ -in qiymətlərini bilərək əlavədəki cədvəldən (1) molekulüstü hissəciklərin  $\alpha$ -nisbi ölçüləri və  $K(\alpha, m)$  səpilmə əmsalları tapılmışdır. Nəhayət

$$r = \frac{\alpha \lambda_{orta}}{2\pi \mu_o} \quad (3.2)$$

və

$$N = 1,26 \cdot 10^{17} \frac{\tau}{(\lambda'_{ort})^2 K(\alpha, m) \cdot \alpha^2} \text{ sm}^{-3} \quad (3.3)$$

ifadələrindən istifadə edərək MÜH-lərin orta radiusu və sayı

hesablanmışdır. Burada  $\lambda'_{ort} = \frac{\lambda_{orta}}{\mu_o}$  -dir.  $\lambda_{orta}$  isə  $\lg D - \lg \lambda$

asılılığındakı düzxətli hissənin ortasında dalğa uzunluğunun qiymətidir. Molekulüstü hissəciklərin ölçülərinin və sayının

səpilmə kiçik və sabit olduğu halda, böyük ölçülü aqreqlardan işığın səpilməsi böyük olur və  $\tau$  artır. Temperaturun daha kiçik qiymətlərində yuxarıda qeyd olunduğu kimi əmələ gələn aqreqların ölçüləri və sayı özlərinin qərarlaşmış qiymətlərini alırlar və  $\tau$ -yenidən məhlulun yeni strukturuna uyğun qiymət alaraq, yenidən sabit qalır.  $\tau$ -nın belə qiymətləri sistemin gel halına-yəni fəza torunun əmələ gəlməsinə uyğundur.

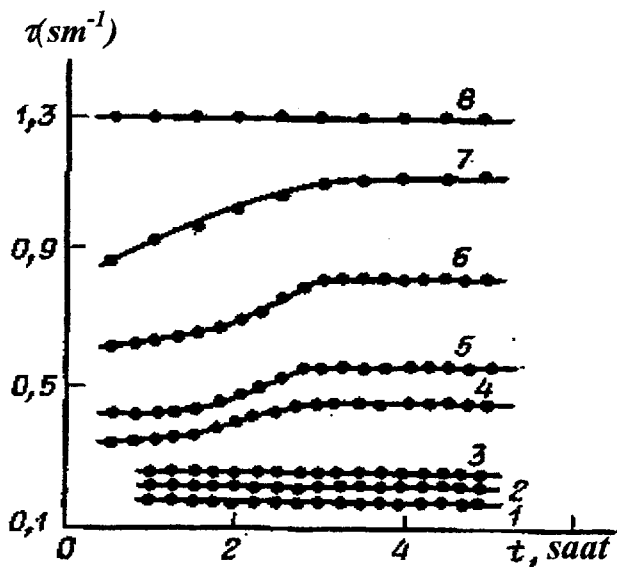
Alınan nəticələri geləmələgəlmənin özlülük əmsalının ölçülməsi metodu ilə tədqiqindən alınan nəticələrlə müqayisəsi göstərir ki, molekulüstü hissəciklərin əmələ gəlməyə başladığı temperatur polisaxarid məhlullarında geləmələgəlmə temperaturu ilə üst-üstə düşür. Aqar-su və aqaroza-su sistemlərində müxtəlif metodlarla təyin olunan geləmələgəlmə temperaturları (polimerin eyni konsentrasiyaları üçün) 3.3 cədvəlində verilmişdir

*Cədvəl 3.3.* Aqar- su və aqaroza-su sistemləri üçün geləmələgəlmə temperaturları.

Polimer	c, %	$t_2, ^\circ\text{C}$ (özlülüyə əsasən)	$t_2, ^\circ\text{C}$ (bulanıqlığa əsasən)
Aqar	0,5	39	38,5
	1	40	40
	2	41,5	41
Aqar	0,15	34,5	34
	0,2	35,5	35
	0,5	38,5	37,5
	1	41,5	41

Temperaturun müəyyən qiymətində struktur dəyişiklikləri başa çatır və  $\tau$ -t asılılığı sabit qalır (şəkil 8 asılılığı).

Alınan nəticələr müəllif tərəfindən Ris modeli [6] əsasında izah olunmuşdur. Hamı tərəfindən qəbul olunmuş bu model

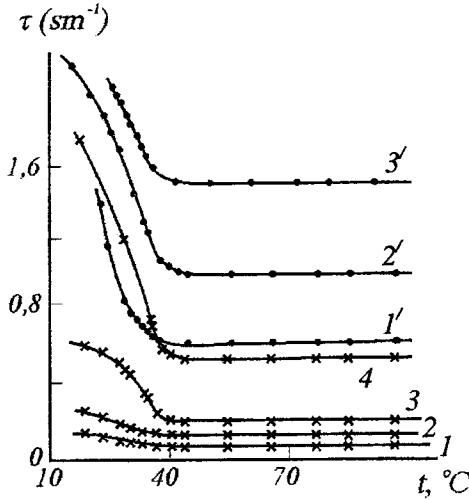


Şəkil 3.7. Aşağıdakı temperaturalarda aqarozanın 0,2%-li sulu məhlullarında bulanıqlığın kinetik əyriləri: 1- 40; 2-38; 3-36; 4-35; 5-34; 6-33; 7-32; 8-19°C

lə görə yüksək temperaturalarda makromolekullar məhlulda yumaq konformasiyasında olurlar [12]. Məhlulun temperaturunu aşağı saldıqda makromolekulyar yumaqların səthlərinin qarşılıqlı təsirləri nəticəsində yumaqlar açılırlar və spirallar sonra isə bir-biriləri ilə ikiqat spirallar əmələ gətirirlər. Temperaturun sonrakı azalması nəticəsində bu bispirallar birləşərək müəyyən aqreqatlar molekulyar hissəciklər (MÜH). Yüksək temperaturalarda yumaq konformasiyalı makromolekulların ölçüləri kiçik olduğundan



Sistemdə gedən struktur dəyişmələrinə temperatur dəyişmələrinin təsirini aradan qaldırmaq üçün bu dəyişmələrin baş verdiyi temperaturun ətrafındakı bütün nöqtələrdə bütün



Şəkil 3.6. Bəzi məhlullar üçün bulanıqlığın temperatur asılılığı.

məhlullar üçün  $\tau$ -nün kinetik əyriləri öyrənilmişdir ( $\tau$ -nün  $t = \text{const}$  olduqda zamandan asılılıqları). Xarakteri bütün məhlullar üçün eyni olan belə əyrilərə misal olaraq aqarın 0,2%-li sulu məhlulu üçün alınan nəticələr şəkil 3.7-də göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi 40°C, 38°C-də və 35°C-də  $\tau$  sabit qalaraq zamandan asılı omur. Lakin 34°C-də  $\tau$  zamandan asılı olaraq dəyişməyə başlayır. Bu, məhlulda struktur dəyişmələrinin başlanğıcı ilə əlaqədardır. 4 əyrisinin (şəkil 3.6) sabit qalan hissəsi məhlulda əmələ gələn molekulüstü hissəciklərinin ölçülərinin və sayının qərarlaşmış qiymətlərinə uyğun gəlir. Temperaturu azaltdıqda bu strukturlar daha sürətlə əmələ gəlirlər (şəkildə 5,6,7 əyriləri).

faza halının və müxtəlif fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsinə küllü miqdarda elmi-tədqiqat işləri həsr olunmuşdur. Gel halının tədqiqi fundamental elm nöqtəyindən də çox maraqlıdır:

Tipik geləmələgətirən polimerlərə misal olaraq aqarı və aqarozanı göstərmək olar. Bu polisaxaridlərin sulu məhlulları müəyyən temperatur intervalında (polimerin konsentrasiyasından asılı olaraq) gel əmələ gətirirlər və geniş tətbiq sahələrinə malikdirlər.

[19]-də bulanıqlıq spektri metodu ilə, Olayn kimya reaktivləri zavodunun istehsalı olan B( TY-6-09-4157-75) markalı aqarozaya və Bakto-aqarın «Typ USA» sulu məhlulları tədqiq olunmuşdur.

Tədqiq olunan sistemlər şişməyə qoyulmuş və 24 saatdan sonra  $95 \div 100^{\circ}\text{C}$  temperaturda həll edilmişdir. Sonra isə məhlullar yüksək temperaturda Şotti filtrindən süzülmüşdür. Nümunənin temperaturu U-10 termostatu vasitəsilə  $0,1^{\circ}\text{C}$  dəqiqliyi ilə sabit saxlanılmışdır. Optik sıxlığın ( $D$ ) və ya bulanıqlığın ( $\tau$ ) temperaturdan və dalğa uzunluğundan asılılığını öyrənmək üçün KФK-YXЛЧ2 tipli fotokolorimetrdən və CФ-46 tipli spektrofotometrdən istifadə olunmuşdur.

Şəkil 3.6- də aqarın ( $1'$ ,  $2'$ ,  $3'$ ) və aqarozanın (1-4 əyriləri) müxtəlif konsentrasiyalı sulu məhlulları üçün bulanıqlığın temperatur asılılığı göstərilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi məhlulun soyudulması zamanı geniş temperatur intervalında ( $\sim 85-45^{\circ}\text{C}$ ) bulanıqlıq dəyişmir, lakin temperaturun müəyyən qiymətindən aşağı qiymətlərdə (bu temperatur polimerin məhluldakı konsentrasiyasından asılıdır) bulanıqlıq ( $\tau$ ) kəskin artmağa başlayır. Bu hər iki sistemin quruluşunda baş verən dəyişikliklərlə əlaqədardır. Qeyd etmək lazımdır ki, məhlulda polimerin konsentrasiyası böyük olduqca ( $\tau$ )-nın qiyməti daha böyük olur.

Bu nəticə onu göstərir ki, aqarozanın sulu məhlulu yuxarı kritik ayrılma temperaturuna (YKAT) malikdir. Doğrudan da temperatur artdıqda həlledicinin termodinamik keyfiyyəti yaxşılaşır (B artır), konsentrasiyanın fluktuasiyası isə azalır.

3.5-ci şəkildə müşahidə olunan ikinci maksimum yəqin ki, açılmış makromolekulların bir-birləri ilə kontaktda olaraq qarşılıqlı təsirdə olmaları nəticəsində əmələ gələn böyük aqreqlərin və sonra isə gəlin torunun yaranması ilə əlaqədardır.

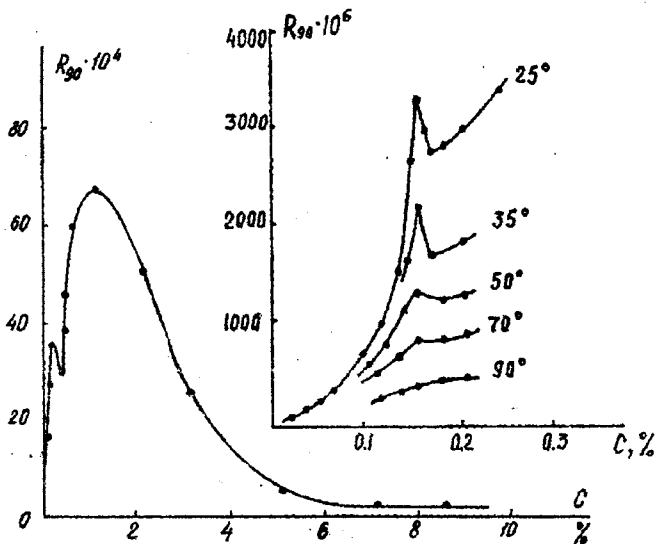
### **3.2. Aqaroza-su sistemində məhlul-gel faza keçidinin bulanıqlıq spektrinin dispersiyası metodu ilə tədqiqi.**

II fəsildə gördük ki, bulanıqlıq spektri metodunda mürəkkəb strukturlu polimer məhlullarında olan makromolekul aqreqlərindən (molekulüstü hissəciklərdən) işığın səpilməsi həqiqi məhluldan səpilməsinə nisbətən böyük olur və bu əlavə səpilmə cihazlar vasitəsilə qeyd oluna bilər. Bulanıqlıq metodunun bu xüsusiyyətlərindən istifadə edərək bir çox alimlər polimer məhlullarında əmələ gələn molekulüstü hissəciklərin ölçülərinin, saylarının konsentrasiyalarının, sındırma əmsallarının, hissəciklər tərəfindən mühitin molekullarının immobilizasiya dərəcələrinin və s. dəyişmə dinamikasını geniş tədqiq etmişlər. Bu nöqteyi nəzərdən bulanıqlıq spektri metodu bəzi polimer məhlullarında baş verən məhlul-gel faza keçidlərinin mexanizminin və kinetikasının öyrənilməsinə imkan verir.

Qeyd edək ki, bəzi polimer məhlulları müəyyən konsentrasiya və temperatur intervalında, elastikliyi saxlamaqla axıcılıq qabiliyyətini tam itirir. Sistemin bu halı gel halı adlanır. Gəllər təbabətdə, biotexnologiyada, yeyinti sənayesində geniş tətbiq olunur. Gəllərin quruluşunun və onun

Qeyd etmək maraqlıdır ki, aqarozanın sulu məhlulunda işığın səpilmə əmsalının ( $R_{90}$ ) polimerin konsentrasiyasından asılılığında iki maksimum müşahidə olunur: kiçik ensiz ( $c=0,15\%$ ) və böyük enli ( $c=1\%$ ) (şəkil 3.5).

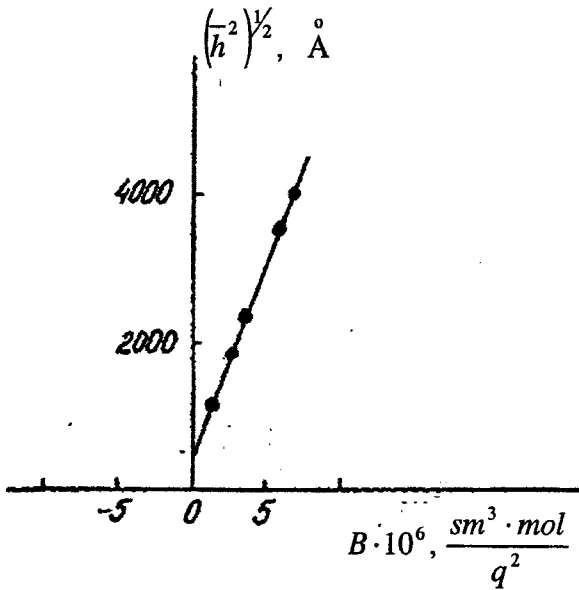
İşığın səpilməsinin polimerin konsentrasiyasından asılılığının ekstremal xarakter daşması prinsipcə polimerin molekulyar kütləsindən və onun həlledici ilə qarşılıqlı təsirindən asılı olan konsentrasiya fluktuasiyası ilə əlaqədardır. 3.5.-ci şəkildə eyni zamanda ensiz maksimum müşahidə olunan konsentrasiya oblastında səpilmənin temperaturdan asılılığı tədqiq olunmuşdur. Göründüyü kimi temperatur artdıqca maksimumun vəziyyəti dəyişməz qaldığı halda, onun intensivliyi azalar və  $t=90^{\circ}\text{C}$ -də maksimum müşahidə olunmur.



Şəkil 3.5. Aqarozanın sulu məhlulları üçün işığın səpilməsinin intensivliyinin ( $R_{90}$ ) konsentrasiyadan asılılığı.

molekulun ucları arasındakı orta kvadratik məsafənin  $\left(\overline{h^2}\right)^{1/2}$  təyin edilməsi üçün  $\theta$ -həllədicidən, yəni ikinci virial əmsalı  $B=0$  olan ideal həllədicidən istifadə olunmalıdır. Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, (şəkil 3.2) bu üç həllədicidən dimetilasetamid (DMAA) aqaroza üçün  $t=64^\circ\text{C}$ -də  $\theta$ -həllədicisi kimi qəbul oluna bilər.  $\theta$ -şəraitdə ( $t=64^\circ\text{C}$ ) aqarozanın makromolekulunun ucları arasındakı orta kvadratik məsafə  $\left(\overline{h^2}\right)^{1/2} = 800 \text{ \AA}$  qiymətini alır. Təqribən eyni nəticə bu kəmiyyətin ikinci virial əmsaldan asılılığı qrafikindən də alınır (şəkil 3.4).

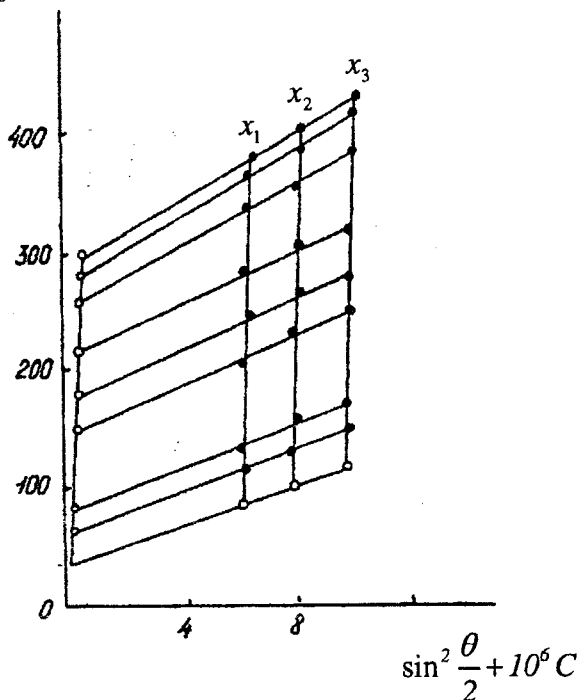
Bu iki kəmiyyət arasındakı korrelyasiya osmotik effektlə, yəni duru məhlullarda olan makromolekul yumaqlarının seqmentləri arasındakı qarşılıqlı təsirin artması ilə ( $B$ -nin artması ilə) əlaqədardır.



Şəkil 3.4. Aqaroza üçün  $\left(\overline{h^2}\right)^{1/2}$  parametrinin ikinci virial əmsalından asılılığı.

aqarozanın konsentrasiyasının  $C < C_{kr}$  qiymətlərində aqarozanın sulu məhlulu həqiqi məhlul sayıla bilər. Konsentasiyanın  $C > C_{kr}$  qiymətlərində isə aqreqasiya müşahidə olunur və bu faktı makromolekulun xarakteristikalarını təyin etdikdə nəzərə almaq lazımdır. Aqaroza-su sistemində aqreqasiyanın sürəti temperatur artdıqca azalır və  $t=85^{\circ}\text{C}$ -də aqreqasiya prosesi dayanır. 3.2-cu şəkildən gördüyü kimi, su aqaroza üçün pis, dimetilsulfoksid isə yaxşı həlledicidir və onların heç biri ideal həlledici deyil. Lakin həyəcanlanmamış makromolekulun ölçülərinin, məsələn makro

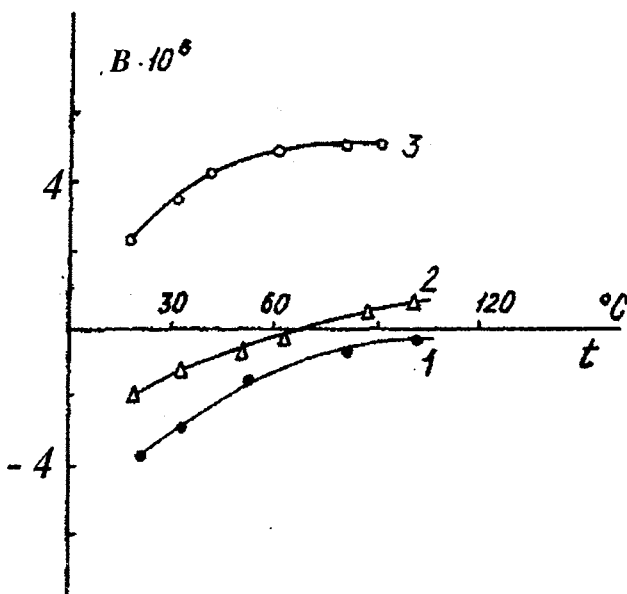
$$\frac{Kx}{(R_{\theta})_{90^{\circ}}} \cdot 10^6 \text{ C}, \frac{\text{mol}}{q}$$



Şəkil 3.3. Aqarozanın DMSO-da sulu məhlulları üçün Zimm diaqramı:  $c_1=0,006\%$ ;  $c_2=0,008\%$ ;  $c_3=0,010\%$  ( $t=20^{\circ}\text{C}$ ).

edir. Məlum olmuşdur ki,  $\left(\frac{dn}{dc}\right)$  kəmiyyəti aqarozanın sulu məhlulu üçün temperatur artdıqca azaldığı halda, bu kəmiyyət aqarozanın dimetilsulfoksiddə məhlulu üçün temperaturdan asılı olmur.

Aqarozanın duru sulu məhlullarında aqreqatların əmələ gəlmə sürəti polimerin konsentrasiyasından və temperaturdan asılıdır. İşığın səpilməsinin asimmetriyasının kinetikasının



Şəkil 3.2. Aqarozanın suda (1), DMMA-da (2) və DMSO-da (3) məhlulları üçün B-nin temperatur asılılığı.

öyrənilməsi aqarozanın sulu məhlullarında makromolekulların aqreqasiya etməyə başlamasının kritik konsentrasiyasının qiymətini tapmağa imkan verir. Məlum olmuşdur ki,

Cədvəl 3.1.

Aqaroza-su sistemi üçün aqreqların  $\overline{M}_w$   $(\overline{R}_g^2)^{1/2}$  parametrlərinin qiymətlərinin zamandan asılılığı (20°C-də).

Sutkaların sayı	1	2	3	4	5	6
$\overline{M}_w$ , q/mol	127000	167000	590000	910000	1000000	1100000
$(\overline{R}_g^2)^{1/2}$	700	420	300	310	310	310

Cədvəl 3.2.

Aqarın və aqaroidlərin aqreqlarının  $(\overline{M}_w)$  və makromolekullarının  $(\overline{M}_{2w})$  molekul kütləsinin bir sutkadan sonrakı qiymətləri.

Nümunə	Aqar	Na-A	K-A	Ca-A
$\overline{M}_w$ , q/mol	156000	110000	190000	140000
$(\overline{M}_{2w})$	4800	3000	10500	11500

Aqarozanın duru sulu məhlullarında əmələ gələn aqreqlar zamandan asılı olaraq sıxlaşır və onların ölçüləri azalır (3.1-ci cədvəl). Aqarozanın sulu məhlullarında aqreqların əmələ gəlməsini, dimetilsulfoksiddəki məhlullarında isə belə aqreqların olmamasını adətən temperaturdan asılı olmayan sındırma əmsalının inkrementinin  $(\frac{dn}{dc})$  bu məhlullar üçün temperaturdan asılı olması da sübut



[3] tətbiq edilmişdir Bu halda polimerin molekul kütləsinin tapılan qiyməti  $M_{2w} = 1,3 \cdot 10^4 q/mol$  olmuşdur. Alınan nəticənin doğruluğunu sübut etmək üçün aqarozanın başqa bir həlledicidə – dimetilsulfoksiddə duru məhlulu tədqiq edilmişdir. Dimetilsulfoksidin həlledici kimi götürülməsi onun aqaroza üçün yaxşı həlledici olması ilə əlaqədardır. Aydındır ki, yaxşı həlledicilərdə polimer molekulaları ilə həlledici molekulaları arasındakı qarşılıqlı təsirlər makromolekullar arasındakı qarşılıqlı təsirlərdən böyükdür və ona görə də həll olan polimerlərin molekulalarının birləşərək aqreqatlar əmələ gətirmə ehtimalı azdır. Bəzi həlledicilərin aqarozaya hərisliyini, yəni onların həlledici kimi termodinamik keyfiyyətlərini müəyyən etmək üçün onların ikinci virial əmsallarının temperaturdan asılılığı tədqiq olunmuşdur. Alınan nəticələr şəkil 3.2-də göstərilmişdir.

Göründüyü kimi dimetilsulfoksid – aqaroza məhlulu üçün ikinci virial əmsalı bütün temperatur intervalında müsbət qiymətlər alır. Aqarozanın sulu məhlulları üçün isə ikinci virial əmsalı eyni temperatur oblastında mənfi qiymətlər alır. Qeyd etmək maraqlıdır ki, aqarozanın dimetilasetamidə məhlulu üçün ikinci virial əmsal  $t=64^{\circ}C$ -yə qədər mənfi, sonra isə müsbət qiymətlər alır. Alınan nəticələr göstərir ki, aqarozanın dimetilsulfoksiddəki məhlulunda aqreqatlar əmələ gəlməməlidir və bu məhlulda aqarozanın makromolekulunun həqiqi parametrlərini  $\left( M_w, \left( \overline{R^2} \right)^{1/2} \right)$  təyin etmək olar.

Deyilənləri 3.3-ci şəkildə göstərilən Zimm diaqramının düzxətli olması və zamandan asılı olaraq dəyişməməsi sübut edir. Aqarozanın dimetilsulfoksid məhlulunda təyin olunmuş molekulyar kütləsinin qiyməti onun sulu məhlulunda Lanqe metodu ilə alınan qiyməti ilə üst-üstə düşür ( $M_w \sim 3 \cdot 10^4 q/mol$ ).

xətti xarakter daşımına əsaslanır (şəkil 3.1). Aqarın, aqarozanın K və Na aqaroidlərin duru sulu məhlullarının tədqiqi [1,2] zamanı onların Zimm diaqramının əyilmiş xarakter daşdığı müşahidə olunmuşdur. Işığın aqarozanın duru

sulu məhlullarından səpilməsindən alınan nəticələrə əsasən

$$\frac{Hx}{(Rk)_{90^\circ}} - \sin^2 \frac{\theta}{2} + kx \quad \text{asıllığı} \quad 3.1 \quad \text{şəkində}$$

göstərilmişdir [1,2]. Şəkildən görüldüyü kimi bu asılılıq Zimm nəzəriyyəsiindən fərqli olaraq əyri xarakter daşıyır. Alınmış bu nəticələr aqarozanın sulu duru məhlullarında müəyyən molekulüstü strukturların olmasını göstərir. Təcrübələr

göstərmişdir ki,  $\frac{Kc}{(R_k)_{90^\circ}} - \sin^2 \frac{\theta}{2} + kx$  koordinatlarında alınan

əyrixətli Zimm diaqramı zamandan asılı olaraq düzlənir və müəyyən müddətdən sonra düzxətli xarakter alır. Bu onu göstərir ki, müəyyən zaman müddətində hissəciklər aqreqasiya edərək özlərinin molekulyar kütlə və ölçülərinin sabit qiymətlərini alırlar. Aqreqatların Zimm diaqramı vasitəsilə hesablanmış molekulyar kütlələrinin ( $M_w$ ) və orta

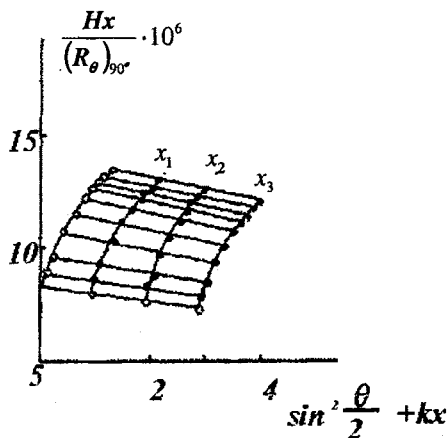
kvadratik  $(R_g^2)^{1/2}$  ətalət radiuslarının qiymətlərinin zamandan

asıllığı aqarozanın duru sulu məhlulları üçün 3.1-ci cədvəldə aqarın Na-aqaroidin, K-aqaroidin və Ca-aqaroidin sulu məhlulları üçün 24-saatdan sonra götürülmüş qiymətləri isə 3.2-ci cədvəldə verilmişdir. Molekulyar kütlənin zamandan asılı olaraq dəyişməsi onun polimerin molekulunun molekulyar kütləsi yox, məhz formalaşan aqreqatın kütləsi olduğunu göstərir. Polimerlərin molekullarının həqiqi molekulyar kütlələrini tapmaq üçün yeni hazırlanmış məhlul tədqiq olunmuş (hesab etmək olar ki, yeni hazırlanmış məhlulda əmələ gələn aqreqatların sayı azdır) və sistemdə aqreqatların, mikrogel hissəciklərinin olmasını nəzərə alan Lange metodu

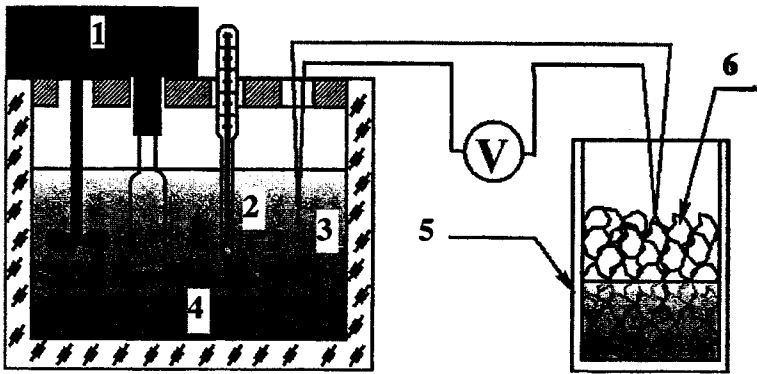
### III fəsil. İŞIĞIN POLİMER MƏHLULLARINDAN SƏPİLMƏSİ

#### 3.1. İşığın səpilməsi metodu ilə bəzi polisaxaridlərin duru sulu məhlullarının strukturunun tədqiqi.

I Fəsildə göstərildiyi kimi, polimerlərin duru məhlullarının strukturunu tədqiq etmək üçün işığın Reley səpilməsinə əsaslanan Zimm metodundan geniş istifadə olunur. Zimm metodu məhluldan səpilən işığın intensivliyini xarakterizə edən  $Kx/R_\theta$  kəmiyyətinin  $\sin^2 \frac{\theta}{2} + kx \sin^2 \frac{\theta}{2} + kc$  kəmiyyətindən asılılığının

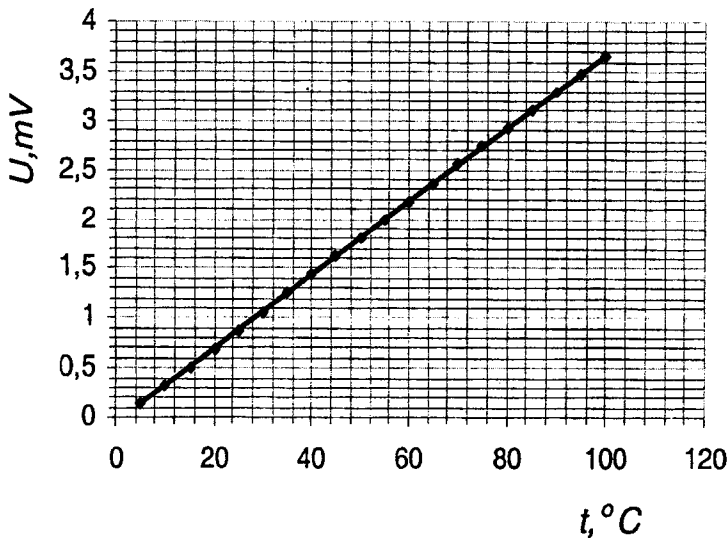


Şəkil 3.1. Aqarozanın sulu məhlulları üçün Zimm diaqramı:  $c_1=0,006\%$ ;  $c_2=0,008\%$ ;  $c_3=0,010\%$  ( $t^\circ\text{C}$ )



Şəkil 2.3. Termocütün dərəcələnmə sxemi: 1-qızdırıcı, qarışdırıcı və temperatur tənzimləyicisinin yığıldığı blok; 2-civəli termometr; 3-termocütün birinci kontaktı; 4-termostat; 5-əriyən buzlu termostat; 6-termocütün ikinci kontaktı.

3. Həmin cədvəl əsasında  $U(\text{mV}) \sim t(^{\circ}\text{C})$  asılılığı qurulur (şəkil 2.4).



Şəkil 2.4 Termocütün dərəcələnmə əyrisi.

küvət qoyulur. Bu zaman həllediciyə nisbətən məhlulda udulma daha çox olduğundan cihazın əqrəbi meyl edir.

Bu meyl optik sıxlığın göstəricisi olur. Ölçülər bir neçə dəfə aparılır və  $D$ -nin orta qiyməti təyin olunur. Sonra bu ölçüləri müxtəlif dalğa uzunluqlarında yerinə yetirərək optik sıxlıq və bulanıqlıq spektrlərini alır.ıq.

Geləmələgətirən polimerlərin (a qar, aqaroza və s.) tədqiq edərkən nəzərə almaq lazımdır ki, temperaturun və konsentrasiyanın müəyyən qiymətlərində bu məhlullarda məhlul-gel faza keçidi baş verir, yəni məhlul bərkidir. Məhlulun sonrakı qızdırılması zamanı o bərk hala (gel halına) keçid temperaturunda yox, daha yüksək temperaturlarda əriməyə başlayır və beləliklə bu sistemlərdə böyük istilik histerezisi müşahidə olunur. Ona görə bu tip sistemlərdə həm soyuma həm də qızma əyriləri tədqiq olunur.

## 2.4. Termocütün dərəcələnməsi

Təcrübə zamanı termocütdə alınan e.h.q. voltmetrin girişinə verilir. Bu zaman voltmetrin hər bir göstərişinə temperaturun müəyyən qiyməti uyğun gəlir.

Təcrübəyə başlamazdan əvvəl termocüt dərəcələnilir, yəni voltmetrin göstərişləri ilə temperaturun qiymətləri arasında birqiymətli asılılıq tapılır. Yalnız bundan sonra həmin termocütdən sistemin (məhlulun) temperaturunu ölçmək üçün istifadə edilir. Termocütün dərəcələnmə prosesi aşağıdakı kimi həyata keçirilir:

1. Termocütün bir ucu (şəkil 2.3, 3) termostatın daxilinə digər ucu isə əriyən buzlu termostata (şəkil 2.3, 5) yerləşdirilir.
2. Temperaturu  $3-4^{\circ}\text{C}$  – dən bir dəyişərək, termostatda stabil temperatur qərarlaşdıqdan sonra, termometrin (şəkil 2.3, 2) və voltmetrin göstərişləri qeyd olunur və cədvəl qurulur.

keçən işıq seli fotoelementin üzərinə düşür və onlardan keçən işıq sellərinin intensivlikləri müqayisə olunur (şəkil 2.2 , 7,8).

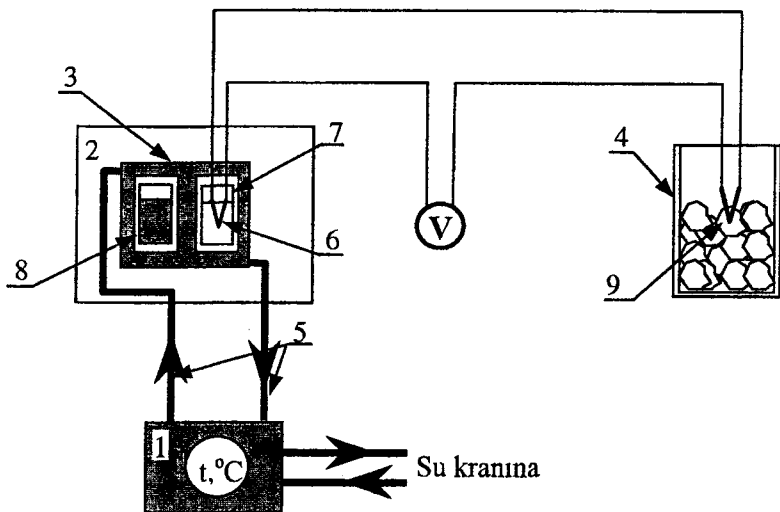
Məhlul və təmiz həlledici olan küvetlər xüsusi hazırlanmış və su ilə qızdırılan termoköynəkdə (istilik köynəyində) yerləşdirilir (şəkil 2.2, 3). Termoköynək kontakt termometri olan termostatla birləşdirilir (şəkil 2.2, 1). Küvetlərdə temperatur  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$  dəqiqliyi ilə təyin edilir.

Məhlulların hazırlamaq üçün müəyyən miqdarda həllolan maddənin (polimer) üzərinə su əlavə olunur. Suyun miqdarı məhlulun almaq istədiyimiz konsentrasiyasından asılıdır. Məsələn, 2%-li məhlul almaq istəsək 2 q polimer 98 q su götürülməlidir. Alınan sistem 1 gün ərzində şişməyə qoyulur, bir gündən sonra sistem  $85 \div 90^{\circ}\text{C}$  - də polimer suda tam həll olana və bircinsli homogen məhlul alınana qədər qızdırılır.

Məhlul hazır olduqdan sonra işçi küvetə (şəkil 2.2, 8) tökülür, digər küvetə (şəkil 2.2, 7) həlledici tökülür, sonra hər iki küvet termoköynəkdə yerləşdirilir. Əvvəldən termoköynəyin temperaturu  $\sim 75^{\circ}\text{C}$ -yə çatdırılır.

Termocütün bir ucu həlledicidə (şəkil 2.2, 7), bir ucu isə  $0^{\circ}\text{C}$ - temperaturu təmin edən əriyən buzlu termostatın (şəkil 2.2, 4) daxilində yerləşdirilir. Ölçülər sistemdə baş verən faza keçidlərindən uzaq temperaturlarda hər beş dərəcədən, faza keçidi oblastında isə bir dərəcədən bir aparılır. Hər bir temperaturda sistem tarazlıq halına gələnə qədər gözlənilir. Gözləmə vaxtı müxtəlif temperaturlarda müxtəlif ola bilər. Tarazlığın yaranmasını nəzarət etmək üçün hər bir temperaturda ölçülən kəmiyyətin (optik sıxlığın) zamandan asılı kinetik əyriləri qurulur. Sistem tarazlıq halına yüksək temperaturlarda daha tez gəlir. Optik sıxlığı ( $D$ ) təyin etmək üçün əvvəl işıq selinin qarşısında həlledici olan küvet qoyulur, cihazın “kobud” və “dəqiq” tənzimləyən dəstəkləri vasitəsilə cihazın əqrəbi “0” halına gətirilir. Sonra işıq selinin qarşısına həlledici olan küvetin əvəzinə tədqiq olunan məhlul olan

Optik sıxlığın ( $D$ ) və ya bulanıqlığı ( $\alpha$ ) təyin etmək üçün fotoelektrik kolorimetrdən (FEK-56 M) və spektrofotometrdən (SF-46) istifadə olunmuşdur (şəkil 2.2, 6).



**Şəkil 2.2** Optik sıxlığın temperatur asılılığını tədqiq etmək üçün qurğunun sxemi: 1-termostat; 2-fotokolorimetr, 3- su ilə qızdırılan istilik köynəyi; 4-0°C sabit temperaturu təmin etmək üçün, əriyən buzlu termostat; 5- şlanqlar sistemi; 6- termocütün həlledici içərisində olan ucu; 7 - içərisində həlledici olan küvet; 8- içərisində məhlul olan küvet; 9- termocütün buzda olan ucu.

Kolorimetrdə dalğa uzunluqları 400-670 nm oblastı əhatə edir.

Məhlul olan küvetin ölçüləri işıq selinin məhlulda udulmasının intensivliyinə uyğun olaraq seçilir. Udulma böyük olduqda ( $D > 0,3 \div 0,5$ ) küvetin uzunluğu  $\sim 1-3 \text{ mm}$ , kiçik udulmalarda ( $D < 0,3 \div 0,5$ )  $\sim 30-50 \text{ mm}$  götürülür.

Fotoelektrik kolorimetrin iş prinsipi ondan ibarətdir ki, növbə ilə təmiz həlledicidən və tədqiq olunan məhluldan

$$R = R_0 = \frac{K(\alpha, m)\alpha^2}{0,75} 10^{-10}, \text{ sm}^2 \quad (2.33)$$

İxtiyari dalğa uzunluğu üçün ( $\overset{\circ}{\text{Å}}$ -lərlə ifadə olunmuş) sındırma əmsalı  $\mu_0(\lambda' = \lambda/\mu_0)$  olan digər mühit üçün

$$R = 5,967 \cdot 10^{-8} R_0(\lambda')^2 \quad (2.34)$$

alaraq. (3.2.10), (3.2.29) və (3.2.30) ifadələrindən vahid həcdəki hissəciklərin sayı ( $N$ ) üçün

$$N = 1,26 \cdot 10^{12} \frac{\tau}{(\lambda')^2 K(\alpha, m)\alpha^2}, \text{ sm}^{-3} \quad (2.35)$$

düsturunu alarıq.

Beləliklə, STT metodu çökdürülmüş polimerin strukturunun – kolloid hissəciklərinin ölçüsünü (2.34) və vahid həcmdəki sayını (2.35) təhlil etməyə imkan verir.

Baxılan metoda xəta ya əsasən bulanıqlığın ( $\tau$ ) ölçülməsi və  $n$  kəmiyyətinin  $\tau = \tau(\lambda)$  spektrindən analitik və qrafik hesablanmaları zamanı yol verilir.

Qeyd etmək lazımdır ki, işığın səpilməsinin aşağıdakı cədvəldə verilən xarakteristik funksiyalar həm monodispers, həm də polidispers (əksər polimer və bioloji sistemlərə aid etmək olar) sistemlərin təhlili üçün yararlıdır.

### 2.3. Təcrübi qurğu və ölçmə texnikası

Optik sıxlığın və ya bulanıqlığın dispersiyasını müxtəlif temperaturlarda tədqiq etmək üçün istifadə olunan qurğunun blok-sxemi şəkil 2.2-də göstərilmişdir.

Tədqiq olunan məhlulun temperaturunu ölçmək üçün dərəcələnməmiş mis-konstantan termocütündən (şəkil 2.2, 6) istifadə olunmuşdur.



Titrləmə prosesinə struktur faktorunun ( $\nu$ ) qiymətini təcrübi olaraq təyin etmək üçün onun dalğa eksponenti ( $n$ ) ilə əlaqəli aşağıdakı iki tənliklər sistemi

$$\nu = \frac{2\alpha(m-1)}{K(\alpha, m)} \quad (2.32)$$

$$n = \frac{\alpha}{K(\rho, m)} \frac{\partial K(\rho, n)}{\partial \alpha}$$

müəyyən edilmişdir.

$\nu(\alpha, m)$  və  $n(\alpha, m)$  kəmiyyətlərinin hesablanmış qiymətlərinə görə və (2.32) tənliyinə uyğun  $m$  sabit ( $m = const$ ),  $\alpha$ -nı isə dəyişən götürsək  $\nu(n)$  asılılığı kalibrə olunur (cədvəlləşdirilir). Aqar və aqaroza üçün Mi nəzəriyyəsinə əsasən hesablanmış  $g(\nu)$ , və  $K(\alpha)$  asılılıqları əlavədə cədvəl 1 və 2-də göstərilmişdir.

$m$ -in qiymətlərinin diskret toplusu üçün  $\nu(n)$  asılılığının xarakteri titrləmə prosesində  $\nu$ -ni və  $n$ -i tapmağa imkan verir.

Titrləmə mərhələlərində bulanıqlı spektrini ölçməklə (2.29)-ə görə çökmüş polimerin  $M_v$  konsentrasiyasını  $\tau$ -nün ( $\lambda = \lambda_{orta}$  qiymətində) və dalğa eksponentinin təcrübi qiymətlərinə görə birbaşa hesablamaq olar.

Titrləmənin gedişində  $n$ -in ölçülməsi eyni zamanda çökmüş polimerin hissəciklərinin ölçülərini təyin etməyə imkan verir. Bu halda  $\alpha$ -nın qiyməti məlum olduğundan (2.32) düsturu ilə vahid həcmdəki hissəciklərin sayını da tapmaq olar. Səpilmə əmsalının ( $K(\alpha, m)$ ) cədvəlləşdirildiyin nəzərə alaraq (2.32) ifadəsini dəyişdirsək cıvənin suda spektrinin yaşıl xətti üçün  $t = 25^\circ C$ -də  $R$  üçün aşağıdakı ifadəni alırıq

Bu metodun klassik variantında titrləmə əyrisi bulanıqlığın və ya optik sıxlığın çökdürücünün həcmi payından asılılığı ilə uyğunlaşdırılır ( $M_\gamma(\gamma) \sim \tau(\gamma)$ ). Bu zaman  $\tau$ -nın  $M_\gamma$  ilə mütənasib olduğu qəbul edilir. Lakin kolloid sistemlər üçün  $\tau \sim M_\gamma$  mütənasibliyi mübahisəlidir.

Polimerlərin çökdürülmə əyrisini təyin etmək üçün yeni metoddan — bulanıqlığın dispersiyasının  $\tau(\gamma)$  ölçülməsinə əsaslanan spektroturbidimetrik metoddan (STT) istifadə olunur. Bu metod titrləmə prosesində  $M_\gamma$  - nı bir başa ölçməyə imkan verir.

STT nəzəriyyəsində çökmüş polimerin konsentrasiyası ilə sistemin bulanıqlığı arasında

$$M_\gamma = s\nu\tau \quad (2.29)$$

münasibəti müəyyən olunmuşdur.

Burada  $S$  sistemin fiziki sabitlərinin funksiyadır

$$S = \frac{d_0 \cdot \lambda'}{2302,4(m_1 - 1)\lambda_0} \quad (2.30)$$

Burada  $\lambda' = \lambda_{\text{ona}}/\mu_0$ ,  $d_0$  - sıxlıq,  $m_1$  - polimerin kondensə olunmuş halda nisbi sındırma əmsəlidir.  $S$ -in ölçü vahidi  $q/100 \text{ sm}^2$ -dir.

(2.29) ifadəsində ikinci vuruq çökmüş polimerin  $\alpha$  və  $m$  xarakteristikalarının ölçüsüz funksiyasıdır.

$$\nu = \frac{2\alpha(m-1)}{K(\alpha, m)} = \frac{\rho}{K(\rho, m)} \quad (2.31)$$

İşığın səpilməsinin xarakteristik funksiyası olan  $\nu = \nu(\alpha, m)$ ,  $K(\alpha, m)$ -u bilməklə (2.31) ifadəsindən tapıla bilər.

Eyni  $\alpha$  və  $m$  üçün  $n(\alpha, m)$  və  $g(\alpha, m)$  funksiyalarının qiymətləri düzbucaqlı sistemin oxlarında göstərilir. Bu zaman  $n$ -un  $g$ -dən asılı iki əyrilər ailəsi alınır: onlardan biri  $m = const$  götürülərkə  $n$  dəyişəni ilə, digəri isə  $n = const$  götürülərkə  $m$  dəyişəni ilə təyin olunur. Beləliklə, konkret sistem üçün  $n$  və  $g$ -nin cüt eksperimental qiymətləri  $n$ -un  $g$ -dən asılılığı torunda (cədvəlləşdirilmiş törunda)  $m$ -un və  $\alpha$ -nın müəyyən qiymətlərində bir nöqtə verir. Kolloid sistemlərinin parametrlərinin bu metodla təyin olunması zamanı buraxılan xəta 5-10% - dən artıq olmur.

Kolloid – dispers halında olan və ya bu hala gətirilən polimer və bioloji sistemlərdə polimerin çəki konsentrasiyasının təyin olunması böyük əhəmiyyət kəsb edir. Buna misal olaraq polimer məhlullarını titrləməklə polimerin  $M_\gamma - \gamma$  çökdürülmə əyrisinin qurulmasını göstərmək olar.

Burada  $M_\gamma$  - çökdürülmüş polimerin konsentrasiyası ( $q/dl$ ),  $\gamma$  - məhlula əlavə olunan çökdürücünün həcmi payıdır.

Çökdürülmə əyrisi polimer materiallarının ən vacib xarakteristikasından olan onun molekulyar kütləsinin paylanması (MKP) xarakterizə edir. Molekulyar kütləsinin paylanması (MKP) polimer məhlullarının fiziki və mexaniki xassələri ilə yanaşı polimerləşmə proseslərinin mexanizmi haqqında da fikirlər söyləməyə imkan verir. polimerlərin molekulyar kütləsinin paylanmasının təyini metodlarının içərisində ən sadə və tez nəticə verəni turbidimetrik titrləmə metodudur. Bu metod təcrübədə istifadə olunan polimerin kiçik miqdarda götürülməsinə imkan verir ( $10^{-3} + 10^{-4} q / sm^3$ ).

Qeyd edək ki, polimerin MKP əyrisi məhlulların titrlənməsi metodu ilə təyin olunduqda uyğun kalibrləşmə qurulduqdan sonra alınır. Lakin titrləmə əyrisinin özü MKP haqqında müəyyən məlumatlar daşıyır və bəzi məsələlərin həllində titrləmə əyrisinin tədqiqi kifayətdir.

Əgər istənilən dispers sistem üçün ixtiyarı dalğa uzunluğunda ( $\lambda$ ) bulanıqlıq ölçülmüş olarsa onda  $g(\alpha, m)$  üçün

$$g(\alpha, m) = \frac{\tau d_2 \lambda}{c d_{12} \lambda'_0 \mu_0} \quad (2.28)$$

alarıq. Burada  $d_2$  – hissəciklərin sıxlığı,  $d_{12}$  – dispers sistemin sıxlığı,  $\lambda'_0 = 4093,6 \text{ \AA}$   $25^\circ \text{C}$  -də suda civənin yaşıl xəttinin uzunluğudur.  $g(\alpha, m)$ -un (2.24) ifadəsindən görünür ki, onun ölçü vahidi  $[g] = \text{sm}^{-1}$ -dir.

Beləliklə işığın səpilməsinin xarakteristik funksiyası olan  $g(\alpha, m)$ ,  $K(\alpha, m)$  vasitəsilə (2.27) tənliyinin köməyi ilə  $\alpha$  və  $m$ -dən asılı olaraq cədvəlləşdirilə (kalibrləşdirilə) bilər. Bu kəmiyyət eyni zamanda  $\frac{\tau}{c}$ -nin təcrübədən tapılmış

qiymətlərinə görə (2.28) tənliyi vasitəsilə təyin oluna bilər. Deməli, verilmiş dalğa uzunluğunda  $\tau$ -nun təcrübədən tapılması  $\alpha$  və  $m$  kəmiyyətlərini tapmağa imkan verir (əgər bu kəmiyyətlərdən biri və hissəciklərin konsentrasiyası məlum olarsa).

$n(\alpha, m)$  və  $g(\alpha, m)$  xarakteristik funksiyaların kombinasiyası hissəciklərin ölçülərini və sındırma əmsalını eyni vaxtda tapmağa imkan verir. Bəzi hallarda bu metod eyni zamanda dispers fazanın həcmi konsentrasiyasını da təyin etməyə imkan verir. Bunun üçün bulanıqlıq spektrindən ( $\tau = \tau(\lambda)$ ) başqa təcrübədən heç bir optik parametrin tapılmasına ehtiyac olmur. Bu metodla hissəciklərin  $\alpha$  və  $m$  parametrlərinin təyin olunması onların yalnız  $n(\alpha, m)$ -ə və ya  $g(\alpha, m)$ -ə görə ayrılıqda təyin olunması zamanı meydana çıxan birqiymətsizlikləri ( $n$  və  $g$  funksiyalarında mövcud olan ekstremumlara görə) aradan qaldırır.

sistemin hissəciklərinin ölçülərinin diapozonu haqqında mülahizə yürütmək olar.

Qeyd edək ki, hissəciklərin parametrlərini  $n$ -ə görə təyin etdikdə  $n = n(\alpha, m)$  asılılığının ossilyasiya etməsi nəticəsində meydana çıxan qeyri-birqiymətliliyi bu üsulla aradan qaldırmaq olur.

İşığın səpilməsinin digər xarakteristik funksiyasını tapmaq üçün dispers sistemin məxsusi bulanıqlığına baxaq

$$\tau_{\text{məxsusi}} = \left( \frac{\tau}{c} \right)_0 = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\tau}{c} \right) \quad (2.25)$$

$c$  - dispers fazanın çəki konsentrasiyasıdır. Ümumi halda  $\alpha = \frac{2\pi r \mu_0}{\lambda}$  - ifadəsindən  $r$ -u  $\alpha$  ilə əvəz edib və  $N = \frac{3c}{4\pi r^3}$  olduğunu nəzərə alsaq

$$\tau_{\text{məxsusi}} = \left( \frac{\tau}{c} \right)_0 = \frac{3\pi K(\alpha, m)}{2\lambda' \alpha} \quad (2.26)$$

alarıq. Burada  $\lambda' = \lambda / \mu_0$  -dir.

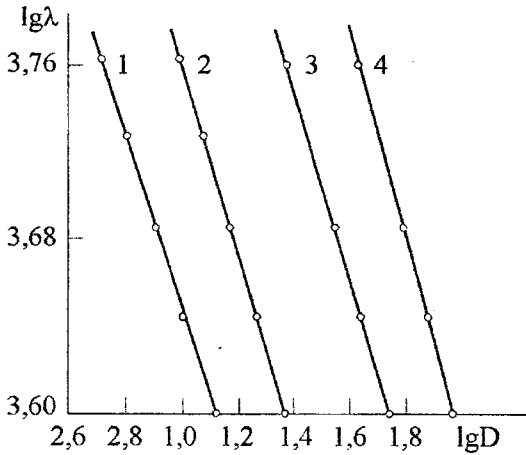
Dispers sistemdə dispers fazanın hissəcikləri arasında qarşılıqlı təsirin və çoxqat səpilmə effektinin olmaması və ya cüzi olması kriteriyası məxsusi bulanıqlığın  $(\tau/c)$ -nin konsentrasiyadan asılı olmamasıdır  $[\tau/c \neq f(c)]$ . Bu halda  $\tau/c = (\tau/c)_0$  olur.

Əgər  $c$  faizlərlə ifadə olunubsa, dispers mühit sudursa və  $\lambda_0 = 5460,7 \text{ \AA}$  (vakuuma nəzərən) üçün (2.26)-dən

$$\frac{\tau}{c} = 1,1512 \cdot 10^3 \frac{K(\alpha, m)}{\alpha} = g(\alpha, m) \text{ sm}^{-1} \quad (2.27)$$

alarıq.

xəttləri) akrilat lateksi dispers sistemi üçün  $\log \lambda - \log D$  asılılığı göstərilmişdir.



**Şəkil 2.1.** Müxtəlif dərəcədə durulmuş akrilat lateksi dispers sistemləri üçün  $\log \lambda - \log D$  asılılığı

$n$ -in qiyməti  $\log \tau - \log \lambda$  və ya  $\log D - \log \lambda$  xətti asılılıqlarının bucaq əmsallarından təyin olunmuşdur

$$n = -\frac{\Delta \lg D}{\Delta \lg \lambda} = -\frac{\Delta \lg \tau}{\Delta \lg \lambda} \quad (2.24)$$

$n$ -in (2.24)-a görə tapılmış təcrübi qiyməti  $\Delta \lg \lambda$  intervalının orta qiymətinə bərabər  $\lambda_{orta}$  dalğa uzunluğuna uyğun gəlir. Əgər dalğa uzunluğunun bu diapazonunda udulma olmadıqda  $\lg \tau - \lg \lambda$  asılılığı əyrizətli olarsa (bu adətən ölçüləri  $r \geq 1-2$  mikron olan böyük hissəciklər üçün olur).  $n$ -in qiyməti əyrini differensialamaqla qrafik olaraq tapılır. Eyni bir dalğa uzunluğu intervalında  $\log \tau - \log \lambda$  asılılığının əyilmə xarakterinə görə dispers

ki,  $\alpha$  və ya  $m$ -in bu cür təyin olunma üsulunda dispers fazanın konsentrasiyasını bilmək tələb olunmur, bu isə pis təyin olunmuş dispers sistemlər üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Qeyd etmək maraqlıdır ki, əgər (2.21) və (2.22) ifadələrini  $K$  əmsalı üçün differensial tənliklər kimi qəbul etsək və  $\Delta\alpha$  və ya  $\Delta\rho$ -nu çox kiçik seçsək ( o qədər kiçik ki, arqumentlərin dəyişmə diapazonunda  $n$  praktiki olaraq sabit qalsın) onda (2.22)-dən

$$d\alpha^n = dK(\alpha, m) \quad (2.23)$$

və

$$K(\alpha, m) = \text{const} \cdot \alpha^n \quad (2.24)$$

alaraq.  $K(\rho, m)$  üçün analogi tənlik alınır. Buradan görünür ki, üstlü ifadələrinin üstü  $\alpha$  və ya  $\rho$ -nun məhdud dəyişmə intervalında sabit vuruq dəqiqliyi ilə  $K(\alpha, m)$  və ya  $K(\rho, m)$  əyriələrini xarakterizə edir.

Bir sıra işlərdə  $m = m(\lambda)$  və  $\mu_0 = \mu_0(\lambda)$  sındırma əmsallarının dispersiyasının  $n$ - kəmiyyətinə və  $n$ -in kalibrləşmiş (2.21) və (2.22) asılılıqlarına təsirinə baxılmışdır. Dalğa eksponentinin ( $n$ ) geniş dalğa uzunluqları intervalında ölçülmüş  $n = n(\lambda)$  spektral asılılığına əsaslanaraq J.Dreyer və G.Hilbig hissəciklərin ölçülərinə görə paylanma funksiyasını  $f(r)$  qiymətləndirmişlər. Onların aldığı nəticələrə görə tətbiq olunan metod böyük polidispersliyə malik köbud sistemlər üçün (piqmentlər, kvars, qibs, xırdalanmış şüşə və s.) çox effektivdir.

Bulanıqlıq metodunun polimer və bioloji sistemlərə tətbiqi praktikası göstərdi ki, əksər hallarda ikiqat loqarifmik  $\lg D - \lg \lambda$  asılılığında təcrübi nöqtələr  $\Delta\lambda \approx 0,2 - 0,3$  mikron intervalında düz xətt üzərində kifayət qədər yaxşı yerləşirlər. Məsələn, 2.1-ci şəkildə müxtəlif dərəcədə durulmuş (1-4

$$\tau = \lambda^{-n} \quad (2.19)$$

düsturu ilə [9] ifadə etməyə imkan verir. Burada  $n$ ,  $\alpha$  və  $m$ -dən asılı ölçüsüz dalğa eksponenti adlanan kəmiyyətdir və

$$n = -\frac{\partial \lg \tau}{\partial \lg \lambda} \quad (2.20)$$

kimi təyin edilir. (2.20) və (2.16) düsturlarını birləşdirsək bulanıqlıq üçün

$$\tau = N\pi r^2 K(\alpha, m) \quad (2.21)$$

alarıq. (2.21)-u (2.20)-də yerinə yazsaq və  $m$ -in və  $\mu_0$ -in dispersiyasını nəzərə almasaq  $n$ -in qiyməti

$$n = \frac{\rho}{K(\rho, m)} \frac{\partial K(\alpha, m)}{\partial \rho} \quad (2.22)$$

olar. (2.22) və (2.17) tənlikləri işığın səpilməsinin xarakteristik funksiyalarının [ $n = n(\alpha, m)$ ] kolloid hissəciklərinin nisbi ölçülərindən və nisbi sındırma əmsalından asılı kalibrlənmiş qiymətlərini tapmağa əsas verir. Belə kalibrlənmiş asılılıqlardan istifadə edərək [ $n = n(\alpha, m)$ ] və ya [ $n = n(\rho, m)$ ]  $n$ -in (2.20)-dən tapılmış təcrübi qiymətinə görə ( $m$ -in məlum qiymətlərində) ya hissəciyin nisbi ölçülərini

$\left( \alpha = \frac{2\pi r \mu_0}{\lambda} \right)$ , ya da əgər hissəciyin ölçüsü di-gər

metodlarla təyin edilmiş olarsa (məsələn, mikroskopla) nisbi sındırma əmsalını ( $m = \mu/\mu_0$ ) təyin etmək olar. Çox vacibdir



$K(\alpha, m)$  kəmiyyəti (2.17)-dən göründüyü kimi bir hissəcikdən səpələn enerjinin onun həndəsi kölgəsinin sahəsinə düşən enerjiyə nisbətinə bərabərdir. Beləliklə,  $K(\alpha, m)$  dispers fazanın hissəciyinə düşən işıq selinin enerjisini nə dərəcədə effektiv səpdiyini göstərir. Optik qarşılıqlı təsirlərin mürəkkəb xarakterli olması nəticəsində səpici hissəciyin elektromaqnit sahəsini həyəcəndirməsi, hissəciyin özünün en kəsiyindən böyük oblastı əhatə edə bilər və bu səbəbdən səpilmə əmsalı vahiddən böyük ola bilər. Ölçüləri dalğa uzunluğundan qat-qat böyük olan hissəciklər üçün  $K=2$  olur (həndəsi optika qanunlarına görə isə  $K=1$  olur).

$K(\alpha, m)$  səpilmə əmsalının işığın səpilməsi nəzəriyyəsinin dəqiq dusturları ilə hesablanmış qiymətləri ilə yanaşı dispers sistemlərin analizi metodlarının inkişafı üçün bir sıra müəlliflər tərəfindən alınmış aproksimasiya ifadələri mühüm rol oynamışdır. Məsələn, «yumşaq» hissəciklər ( $\alpha \gg 1$  və  $m \sim 1,00$ ) üçün sadə

$$K(\rho) = 2 - \frac{4 \sin \rho}{\rho} + \frac{4(1 - \cos \rho)}{\rho^2} \quad (2.18)$$

ifadəsi alınmışdır. Burada  $\rho = 2\alpha(m-1)$ - elektromaqnit dalğası sferik hissəciyin diametri boyunca keçdikdə əmələ gələn faza sürüşməsidir.

(2.18) ifadəsi işığın səpilmə nəzəriyyəsində ən faydalı dusturlardan biri olmaqla  $\rho$ -nun sıfırdan böyük ( $\rho > 0$ ) və  $m$ -in vahiddən fərqlənən bütün qiymətlərində  $K(\rho, \alpha)$  əyrisinin xarakterik xüsusiyyətlərini müəyyən edir.

Bulanıqlığın  $\tau(\lambda)$  asılılığının kiçik  $\Delta\lambda$  intervalında müntəzəm xarakter daşması buianıqlıq spektrini Anqstremın

$$\tau = 2,3 \frac{D}{\ell} \quad (2.14)$$

münasibətinin alarıq.

Kooperativ effektləri və çoxqat səpilmələri nəzərə almasaq dispers sistemin bulanıqlığı işıq dəstəsinin ayrı-ayrı hissəciklərdən səpilməsi nəticəsində baş verən enerji itkilərinin cəminə bərabər olacaqdır.

$$\tau = R \cdot N \quad (2.15)$$

$N - 1 \text{ sm}^3$  -də olan hissəciklərin sayı ( $\text{sm}^{-3}$ ),  $R - 1$  san-də bir hissəcikdən səpələn (düşən şüanın intensivliyinin vahid olması şərtilə) enerjidir.

$R$  – kəmiyyəti dalğa uzunluğunun ( $\lambda$ ), hissəciyin nisbi ölçüsünün və nisbi sındırma əmsalının ( $m$ ) funksiyasıdır və hissəciyin optik kəsiyi adlanır.

(2.15)-dən görüldüyü kimi  $R$ -in ölçüsü  $\text{sm}^2$ -dir.

Sferik hissəciyin optik kəsiyinin ( $R$ ) onun həndəsi kəsiyinin sahəsinə ( $S = \pi r^2$ ,  $r$  – sferin hissəciyin radiusudur) nisbəti səpilmə əmsalı və ya səpilmənin effektivlik faktoru ( $K$ ) adlanır.

$$\frac{R}{S} = K(\alpha, m) \quad (2.16)$$

$K(\alpha, m) \sim K(\rho, m)$ -kəmiyyəti işığın kolloid hissəciklərdən səpilməsini xarakterizə ən vacib faktorlardan biridir. Çoxlu sayda nəzəri və praktiki xarakterli məsələlərin həlli üçün lazım olan bir sıra xarakteristik funksiyaları səpilmə əmsalı vasitəsilə ifadə etmək olar.

(2.16) ifadəsinin sürətini və məxpəcini  $J_0$ -a vurmaqla  $K(\alpha, m)$  - in fiziki mənasını aydınlaşdırmaq olar.

$$K(\alpha, m) = \frac{R}{\pi r^2} = \frac{J_0 R}{J_0 \pi r^2} \quad (2.17)$$

$$\tau = \frac{-dJ \cdot s_0}{J \cdot dx \cdot s_0} \quad (2.8)$$

burada  $s_0$  səpən həcmnin en kəsiyinin sahəsidir.

Digər tərəfdən,  $dJ/J$ -kəmiyyətini dispers sistemdə işıq kvantının səpilmə ehtimalı ( $P$ ) kimi də qəbul etmək olar.

$$P(dx) = -\frac{dJ}{J} \quad (2.9)$$

Əgər  $dx = \ell$  olarsa onda  $P(\ell) = 1$  olar. Onda (2.8)-dən

$$\tau = \ell^{-1} \quad (2.10)$$

olar. Burada  $\ell$  -sərbəst yolun uzunluğudur.

Beləliklə  $\tau$  qiymətə dispers sistemdə işıq kvantının sərbəst yolunun uzunluğunun tərs qiymətinə bərabərdir. (2.7) Buqer tənliyini loqarifmalasaq

$$\tau = \lg \frac{J_0}{J} / l \quad (2.11)$$

və ya

$$\tau = 2,3 \ln \frac{J_0}{J} / \ell \quad (2.12)$$

alırıq.

Spektrofotometrlərdə ölçülən optik sıxlığın qiymətini

$$D = \ln \frac{J_0}{J} \quad (2.13)$$

(2.12)-dən yazsaq bulanıqlıqla optik sıxlıq arasında

Təcrübələr göstərir ki, əksər mürəkkəb strukturlu polimer sistemlərdə məhlulun tam bulanıqlığı

$$\tau = \tau_{\text{molekul}} + \tau_{\text{molekulüstü}} \quad (2.5)$$

molekulyar bulanıqlıqdan bir yarım – iki tərtib böyük olur ( $\tau \gg \tau_{\text{molekul}}$ ). Təcrübədə təyin olunan bulanılıq spektri  $\tau = \tau(\lambda)$  praktiki olaraq mürəkkəb strukturlu məhlulda molekulüstü hissəciklərdən səpilməni xarakterizə edir. Bu səbəbdən molekulyar səpilmə üçün (2.3) düzəlişini etməyə ehtiyac qalmır.

## 2.2. Monodispers sistemlər üçün işığın səpilməsinin xarakteristik funksiyaları

1.4-də (I fəsil) verilmiş ekstinksiya əmsalı və ya bulanılıq ( $\tau$ ) əmsalı üzərində bir qədər ətraflı dayanaq.

İçərisində kolloid məhlul olan qabdan (küvətdən) paralel işıq dəstəsi keçdikdə  $dx$  məsafəsində səpilmə nəticəsində intensivliyin azalması ( $-dJ$ ) düşən dəstənin intensivliyi (1.31)-yə görə

$$-dJ = \tau J dx \quad (2.6)$$

olur.

(2.6)-nı inteqrallasaq

$$J = J_0 \exp(-\tau l) \quad (2.7)$$

Buqer tənliyini alarıq. Burada  $J_0$ ,  $x=0$  olduqda düşən işıq dəstəsinin intensivliyi,  $l$  -küvətin uzunluğudur. İntensivliyin ölçü vahidini ( $|J| = \text{erq}/\text{sm}^2 \cdot \text{san}$ ) nəzərə alsaq bulanılığın fiziki mənası aydın olur: düşən dəstənin intensivliyini vahid qəbul etsək bulanılıq kolloid sisteminin  $1 \text{ sm}^3$  həcmindən  $1 \text{ san}$ -də bütün istiqamətlərdə səpilən işıq enerjisinin miqdarına deyilir

Bulanıqlıq spektri metodunda mürəkkəb strukturlu polimer məhlullarında dispers faza kimi molekulüstü molekullar ansanblı, dispers mühit kimi isə makromolekulların həlledicidə həqiqi məhlulu götürülür. Bu model işıqın makromolekulların aqreqlərindən (molekuüstü hissəciklərdən) səpilməsi həqiqi məhluldan (konsentrasiyanın flüktuasiyasından) səpilməsinə nisbətən çox olduqca özünü daha çox doğruldur.

İşıqın molekulüstü hissəciklərdən səpilməsinin molekulyar səpilmədən böyük üstünlüyü polimer məhlullarının optik sıxlıqlarının spektrofotometrlərdə ölçülməsini mümkün edir.

Molekulüstü və molekulyar səpilmələrin tərtiblərini daha ciddi molekulyar səpilmənin bulanıqlığını ( $\tau_M$ ) Debay-Bini tənliyindən qiymətdirməklə tutuşdurmaq olar.

$$\tau_M = \frac{HMd_2}{p \left( \frac{1+(p-1)v_2}{pv_2(1-v_2)} \right)} - 2\chi_1 \quad (2.3)$$

Burada  $H = 32\pi^3 \mu_0^2 \left( \frac{dH}{dc} \right) \frac{2}{3} \lambda^4 N_A$  - optik sabit,  $p$  - polimerin və həlledicinin (suyun) molyar həcmələrinin nisbəti (adətən polimerləşmə dərəcəsi tərtibində olur),  $M$  - polimerin molekulyar kütləsi,  $d_2$  - polimerin sıxlığı,  $v_2$  - polimerin məhlulda həcmi payı,  $\chi_1$  -Flori-Xaqqins qarşılıqlı təsir sabiti,  $N_A$  - Avoqadro sabiti,  $c$ (q/ml) - polimerin konsentrasiyasıdır.  $\chi_1$  kəmiyyətini ikinci variat əmsalın ( $A_2$ ) təcrübədən tapılmış qiymətini bilməklə Van-Laar tənliyindən hesablamaq olar.

$$A_2 = \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) \frac{\bar{v}_2}{V_1} \quad (2.4)$$

$\bar{v}_2$  - polimerin parsial məxsusi həcmi,  $V_1$  - həlledicinin molyar həcmidir.

$$\tau \sim \lambda^{-n} \quad (2.1)$$

ifadəsindən tapılan  $n$  kəmiyyəti öz limit qiymətini

$$n_0 = \lim_{\phi \rightarrow 0} n \quad (2.2)$$

hətta çoxqat səpilmələrdə belə saxlaya bilər. Burada  $\tau$  - bulanıqlıq,  $\lambda$  - dalğa uzunluğudur. Bu hal sözsüz ki, bulanıqlıq spektri metodunun imkanlarını genişləndirir və onun bir sıra sistemlərə tətbiqini, xüsusi halda qatı polimer məhlullarında molekulüstü hissəciklərin formalaşmasını tədqiq etməyi mümkün edir.

Bulanıqlıq spektri metodu hissəciklərinin ölçüləri ( $r$ ) 0,03-3 mikron olan nisbi sındırma əmsalının ( $m = \mu/\mu_0$ ) ( $\mu$  və  $\mu_0$  hissəciklərin və dispers mühitin sındırma əmsallarıdır)  $1,00 < m \leq 1,30$  qiymətlər diapozonunda olan sistemləri optimal xarakterizə etməyə imkan verir. Hissəciklərinin ölçülərinin və sındırma əmsallarının göstərilən qiymətlər diapozonu polimer və bioloji dispers sistemlərdə  $m$  və  $r$ -in aldığı qiymətlər diapozonu ilə uyğun olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, bulanıqlıq spektrinin hissəciklərin formasına nisbətən az həssaslığı səpilmə əmsalının  $K(\rho, m)$  ( $\rho = 4\pi r(\mu - \mu_0)\lambda$ ) hissəciklərin formasına, sındırma əmsalına və digər bəzi faktorlara az həssaslığı ilə əlaqədardır. Bu, Mİ nəzəriyyəsi əsasında hesablanan işığın səpilməsinin xarakterik funksiyalarına düzgün formaya malik olmayan və xaotik orientasiyalı zərrəciklərin tədqiqində istifadə olunmasına imkan verir. Bundan əlavə bulanıqlıq metodunun tətbiqi səpilmə işığının intensivliyinin bucaqdan asılılığının təhlilinə əsaslanan metodların tədqiq olunan sistemlərin ciddi təmizlənməsi (tozdən və digər kənar əlavələrdən) tələbini qoymur.

Belə sistemlərin strukturu haqqında – hissəciklərin ölçü diapozonu, konsentrasiyası, dispers fazanın sındırma əmsalı, dispersiya mühitinin molekullarının yürüklüyünün azalma dərəcəsi haqqında ilkin məlumatlar ya praktiki olaraq olmur, ya da çox məhdud məlumatlar olur. Bu səbəbdən işığın ənənəvi səpilmə metodlarının bu növ sistemlərə tətbiq etmək olmur. Belə sistemlərin mürəkkəbliyi məhlulda kəmiyyət nisbətləri məlum olmayan molekulyar – dispers faza ilə molekulüstü hissəciklərin kolloid-dispers fazalarının eyni zamanda mövcudluğu ilə də əlaqədardır.

Bulanıqlıq metodu mürəkkəb strukturlu belə sistemlərdə molekulüstü hissəciklərin yuxarıda qeyd olunan xarakteristikalarını geniş temperatur intervalında təyin etməyə imkan verir. Bulanıqlıq spektrini  $\tau = f(\lambda)$  sadə və geniş yayılmış SF və FEK tipli cihazlarda öyrənmək mümkün olur. Bulanıqlıq metodu ixtiyari ölçülərə malik olan sferik hissəciklərdə işığın səpilməsinin dəqiq Mİ nəzəriyyəsinin nəticələrinə əsaslanır. Metodun nəzəriyyəsinin və təcrübənin inkişafı, bu metoda istifadə olunan işığın səpilməsinin xarakteristikasının geniş və sistematik cədvəlləşdirilməsinə ehtiyağın olduğunu göstərdi. Kleninin işlərində tərtib olunan və bizim istifadə edəcəyimiz işığın səpilməsinin xarakteristik funksiyaları cədvəlləri çox sadə və əlverişlidir.

Bulanıqlıq metodunda tətbiq olunan işığın səpilməsinin xarakteristik funksiyaların istifadə olunmasında ikiqat və çoxqat səpilmələrin ümumiyyətcə olmaması nəzərdə tutulur. Təcrübə göstərir ki, bu şərt polimer məhlullarının hətta kifayət qədər böyük konsentrasiyalarında ödənilir. Belə məhlullarda molekulüstü hissəciklər polimer maddəsinin yüzədə və mində bir hissəcini təşkil edir. Onların həcmi konsentrasiyası  $\phi \sim 10^{-4} + 10^{-2}$  olur ki, bu konsentrasiyalarda ikiqat səpilmə ehtimalı belə çox kiçik olur. Tədqiqatlar göstərir ki, bulanıqlıq metodunda istifadə olunan işığın səpilməsinin ən vacib xarakteristikaların biri olan, dalğa eksponenti adlanan və

Bu səbəbdən mayelərin, qazların və bəzi şəffaf bərk cisimlərin optik təmizliyini bilmək, yəni onlarda olan kolloid hissəciklərinin xarakteristikalarını bilmək və nəzarət etmək və bunun sadə yollarını tapmaq, araşdırmaq hədsiz vacibdir. Çox geniş yayılmış və vacib olan «qeyri-müəyyən» sistemlərin optik analizi ilk baxımdan qeyri-mümkündür, çünki «qeyri-müəyyənlik» yuxarıda qeyd olunan dörd vacib parametrimolekulüstü hissəciklərin ölçülərini, formasını və daxili quruluşunu və nisbi sındırma əmsalını əhatə edir.

Vəziyyətdən çıxış yolunu Xeller, Sedloçek və Klenin tapmışlar. Onlar ilk baxışdan paradoksial görünən üsuldən istifadə etmişlər. Məsələnin həlli üçün «əlavə» parametrlər daxil etməklə naməlum parametrlərin sayı ilə tənliklərin sayı arasında balans yaratmışlar. Onlar təcrübə aparılan zaman bir dalğa uzunluğu ( $\lambda_0$ ) əvəzinə dalğalar toplusundan ( $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_n$ ) istifadə etmişlər.

Bu sadə üsul *bulanıqlıq spektri metodu* adlanır.

## 2.1. Dispers sistemlər

Yüksəkmolekullu birləşmələrin fiziki-kimyasında, biologiyada, təbabətdə, astrofizikada, kosmik tədqiqatlarda və elmin digər sahələrində, texnikada və istehsalatda dispers sistemlər çox vacib yer tuturlar. Bu sistemlərə polimer məhlullarında və gəllərində olan molekulüstü və mikrogel hissəcikləri, bakteriyaların suspenziyasını, immunokimyəvi reaksiyaların məhsullarını, dumanı, buludu, ulduzlararası tozu və s. aid etmək olar.

Dispers sistemlərin xassələrinin tədqiqində işığın səpilməsi effektinin analizi, xüsusi halda dispers sistemlərin spektroturbidimetriyası çox geniş tətbiq olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, bu sistemlərin əksəriyyəti əvvəlki bölmədə deyildiyi kimi «pis təyin olunan» dispers sistemlərdir.



## II fəsil. BULANIQLIQ SPEKTRİ METODU

XX əsrin 50-ci illərindən başlayaraq kolloid sistemlərin fizikası praktiki «təmiz» elmdən tətbiqi elmə qədər böyük təkamül yolu keçmişdir. Onun tətbiq sahələri vulkanologiya və kosmonavtikadan tutmuş kimyəvi texnologiyadan mikrobiologiyaya qədər geniş bir oblastı əhatə edir. Bu növ işlər Amerikada Xeller və Panqanis, SSRİ-də K.S.Şifrin, Çexoslovagiya B.Sedlaçek tərəfindən görülməyə başlamışdır. Bu müəlliflər səpilmə nəzəriyyələri ilə, xüsusi halda Mİ nəzəriyyəsi ilə hesablanma bilməyən və «qeyri-müəyyən» adlanan sistemlərə xüsusi diqqət yetirmişlər. Bu çətinliklər həmin sistemlərdəki hissəciklərin ölçülərinin, vahid həcmdə saylarının, formalarının və onların nisbi sındırma əmsallarının qeyri-müəyyən olmaları ilə əlaqədardır.

Lakin qeyd etmək lazımdır ki, real şəraitdə atmosfer optikası ilə, okeanologiya və bakterialogiya və s. ilə bağlı məhz belə sistemlər həqiqətdə mövcuddur. Belə «qeyri-müəyyən»liklərə polimer məhlullarının işlənməsi və istifadəsi ilə bağlı müxtəlif kimyəvi texnologiyalarda daha tez-tez rast gəlinir. Texnoloqlar bəzən kolloid və molekulyar – dispers strukturların superpozisiyasının (birgə olmasının) nə dərəcədə gözlənilməz neqativ nəticələrə gətirməsini o qədər də yaxşı hiss etmirlər. Texnoloqlar ilk baxışdan homogen görülən sistemlərdə kolloid, molekulyar üstü hissəcikləri (MÜH) aşkar etmək üçün lazım olan sadə metodlara malik olmalıdırlar.

Məlumdur ki, «şəffaf görünən» sistemlərdə kolloid hissəciklərinin olması ümumiyyətlə təhlükəlidir. Kimyəvi texnologiyada bu təhlükə texnoloji rejimin pozulması ilə və nəticədə çağdaş məhsulun alınması ilə bağlı olduğu halda böyük qan itgilərində plazmaəvəzedici kimi istifadə olunan bəzi polimerlərin məhlullarında MÜH-lərin hətta cüzi miqdarda olması daha təhlükəli nəticələrə gətirə bilər.

tezliyə uyğun rəqsinin hesabına polyarizəlməsinin dəyişməsinin dərəcəsi ilə müəyyən olunur.

İnfraqırmızı udulma spektrində həmin tezlikli xəttin intensivliyi isə düşən infraqırmızı işığın təsiri ilə bu rəqsin nə dərəcədə həyacanlanmasından asılıdır. Başqa sözlə, düşən dalğanın elektromaqnit sahəsinin dəyişməsi molekulun halının dəyişmə dərəcəsinə asılıdır. Molekulun düşən elektromaqnit sahəsinə qarşı reaksiya dərəcəsi həmin tezlikdə molekulun elektrik momentinin dəyişməsi ilə müəyyən olunur. Bu iki dəyişmə, polyarizəlmənin və elektrik momentinin dəyişməsi, müxtəlif rəqslərdə müxtəlif cür ifadə oluna bilər. Ona görə də bu rəqslərin bəziləri infraqırmızı spektrlərdə, bəziləri isə kombinasiya səpilməsi spektrində intensivliklərinə görə daha yaxşı təmsil olunurlar. Molekulda elə rəqs ola bilər ki, onun polyarizə etməsi dəyişər, elektrik momenti isə dəyişməz qalar, elə rəqslər də ola bilər ki molekulun polyarizəlməsi dəyişməz, lakin elektrik momenti dəyişir. Birinci haldakı rəqs kombinasiya səpilməsi spektrində əlavə xəttin yaranmasına ikinci halda olan rəqs isə infraqırmızı udulma spektrinə xəttin yaranmasına səbəb olur. Bu isə təcrübədə müşahidə olunan hər iki spektrdə ziddiyəti izah edir.

Kombinasiya səpilməsi metodu cisimlərin molekulyar quruluşunu, molekulların rəqslərinin məxsusi tezliklərin, molekul daxili qarşılıqlı təsir qüvvələrini tədqiq etməyə imkan verir. Bu metod mürəkkəb molekulyar qarışıqlardan ibarət sistemlərin spektral analizində geniş tətbiq olunur

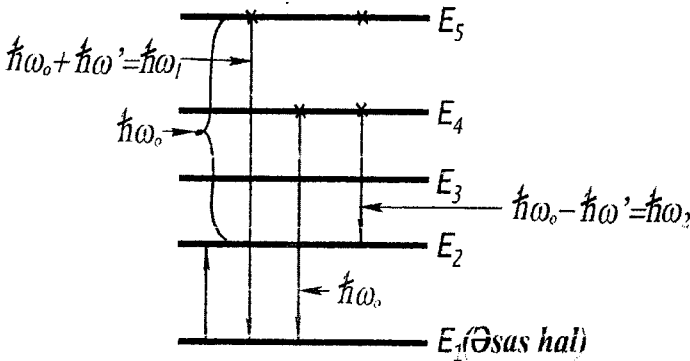
bircinslikdir. Optik qeyri-bircinslik isə  $N \cdot \alpha$  hasilinin müxtəlif dəyişilmələri ( $N$ - $1\text{sm}^3$  olan hissəciklərin sayı,  $\alpha$ -molekulun polyarizəlmə əmsalındır) ilə əlaqədardır. Vahid həcmdəki molekulların sayının fluktuasiyası Reley səpilməsinə gətirir. Rəqsi hərəkət nəticəsində molekula daxil olan atomların konfigurasiyası dəyişir, bu isə öz növbəsində polyarizəlməni dəyişdirir. Doğrudan da belə rəqslər zamanı atomların yerdəyişməsi molekulun daxilindəki sahəni dəyişdirir. Sahənin bu dəyişməsi işığın təsiri ilə sürüşüb molekulu polyarizələndirən elektronlar olan yerdəki effektiv sahəni dəyişdirir. Daxili sahənin dəyişməsi elektronların sürüşməsini həm asanlaşdırır həm də çətinləşdirə bilər. Bu zaman hər iki halda molekulun polyarizəlməsinin dəyişməsi baş verir. Polyarizəlməsi orta polyarizəlmədən fərqlənən bu cür molekullar bütün həcm boyu təsadüfi hadisələrin qanunauyğunluqları ilə paylanmış olurlar.

Bu iki səbəb sındırma əmsalının fluktuasiyasına, yəni optik bircinsliliyin pozulmasına, bu da işığın səpilməsinə gətirir. Molekullarda atomların rəqsləri hesabına polyarizəlmənin dəyişməsi periodik xarakter daşıdığından səpilən işığın intensivliyi də molekul daxili rəqslərin tezliyi ilə ( $\omega_1$ ) periodik dəyişəcəkdir. Ona görə  $\omega_0$  tezlikli (düşən işığın tezliyinə bərabər) səpilən işığın əvəzinə, biz molekul daxili rəqslərin tezliyi ilə ( $\omega_1$ ) modullaşmış səpilən işıq, yəni tezliyi  $\omega_0 + \omega_1$  olan səpilən işıq alırıq. Beləliklə, bu növ səpilmədə biz düşən işığın tezliyinə bərabər ( $\omega_0$ ) spektral xətlə yanaşı onu müşayiət edən dəyişmiş tezliyə malik olan xətlər də müşahidə edirik. Düşən işığın tezliyi ilə molekul daxili rəqslərin tezliklərinin kombinasiyasından ibarət tezliyə malik olan və adətən infraqırmızı oblasta düşən səpilən işıq alırıq. Bu cür klassik baxım verilmiş tezlikli kombinasiya səpilməsi spektrindəki və infraqırmızı ümumi spektrində xəttin intensivliklər fərqlinin olmasını izah etməyə imkan verir. Kombinasiya səpilməsi spektrindəki  $\omega_1$  tezlikli xəttin intensivliyi, molekulun bu

artar. Hər iki nəzəri nəticə təcrübi fakt ilə tamamilə uyğun gəlir.

Sadə formada təsvir olunan kvant mexaniki təsəvvürlərin kombinasiya səpilməsinin əsas xarakterini izah etməsinə baxmayaraq onun bəzi vacib xüsusiyyətləri anlaşılmaz qalır. Məsələn, kombinasiya səpilməsi spektrləri ilə infraqırmızı udulma spektrlərinin bir-biri ilə müqayisə etdikdə müəyyən olunmuşdur ki, infraqırmızı spektrlərin bəzi xətləri (hətta bəzi böyük intensivlikli xətləri) kombinasiya səpilmə spektrlərində çox zəif xətlər kimi görünür və bəzən də heç müşahidə olunmur və əksinə kombinasiya səpilməsi spektrinin bəzi intensiv xətləri infraqırmızı absorbsiya spektrlərində müşahidə olunmur. Daha sonra istifadə olunan sadələşdirilmiş kvant baxımı səpilmənin ümumi (klassik) nəzəriyyəsi ilə heç bir əlaqə yaratmağa imkan vermir. Sözsüz ki, məsələni tam əhatə etmək üçün daha mükəmməl kvant nəzəriyyəsindən (Şredinger tənliyinin həlli) istifadə etmək lazımdır. Lakin bu məsələlərə səpilmənin bizə məlum olan klassik nəzəriyyəsi ilə müəyyən mənada aydınlıq gətirmək olar.

Səpilmənin ümumi nəzəriyyəsinə görə onun əsas səbəbi cisimdə müxtəlif səbəblərdən yaranan optik qeyri-



Şəkil 1.7. Kombinasiya səpilməsində enerji keçidləri

fərq qədər  $\Delta E = E_2 - E_1$  enerji ya ala bilər, ya da molekula o qədər enerji verə bilər. Əgər foton həyəcanlanmamış halda olan molekul ilə toqquşursa (şəkil 1.5) bu zaman o molekula  $\Delta E$ -qədər enerji verir, özü isə

$$\hbar\omega_0 - \Delta E = \hbar\omega_1 \quad (1.76)$$

enerjisi ilə səpilir, yəni onun enerjisi  $\Delta E$ -qədər azalır və səpilən işığın spektrinə  $\hbar\omega_1$  enerjili və  $\omega_1$ - tezlikli qırmızı oblastda əlavə xətt əmələ gəlir (şəkil 1.7). Əgər foton həyəcanlanmış molekul ilə toqquşarsa onda molekul öz artıq  $\Delta E$  enerjisini fotona verir (bu daha az ehtimallı prosesdir) və səpilən fotonun enerjisi

$$\hbar\omega_0 + \Delta E = \hbar\omega_2 \quad (1.77)$$

olur və bənövşəyi oblastda əlavə xətt alınır (şəkil 1.7).

Molekulun enerji səviyyələri arasında keçidin enerjisini  $\Delta E = \hbar\omega$ , qəbul etsək, onda (1.76) və (1.77)-dən

$$\hbar\omega_0 - \hbar\omega' = \hbar\omega_1 \quad (1.78)$$

$$\hbar\omega_0 + \hbar\omega' = \hbar\omega_2$$

və buradan da

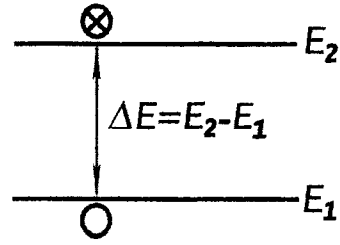
$$\omega_1 = \omega_0 - \omega' \quad (1.79)$$

$$\omega_2 = \omega_0 + \omega'$$

alırıq.

Məlumdur ki, həyəcanlaşmamış əsas halda olan molekulların sayı həyəcanlanmış halda olan molekulların sayında çox olur. Ona görə də spektrin bənövşəyi oblastında (hissəsində) olan xətlərin intensivliyi qırmızı xətlərin intensivliyinə nisbətən xeyri az olacaqdır. Əgər biz cismi qızdırsaq həyəcanlanmış hala keçən molekulların sayı artar və nəticədə bənövşəyi hissədə olan əlavə xətlərin də intensivliyi

Sürüşməyən Reley xəttinin tezliyi ( $\omega_0$ ) ilə peyklərin tezlikləri arasında fərq səpən molekulun fırlanma və ya rəqs enerji səviyyələri aralarındakı keçidlərə uyğun gəlir. Mərkəzi (xətdən) ( $\omega_0$ ) sağda yerləşən əlavə (sürüşən) xətlərə bənövşəyi xətlər (tezliyin böyük (dalğa uzunluğunun kiçik) qiymətləri), solda yerləşən (sürüşən) xətlər isə qırmızı xətlər adlanırlar (tezliyin kiçik, dalğa uzunluğunun böyük qiymətləri).



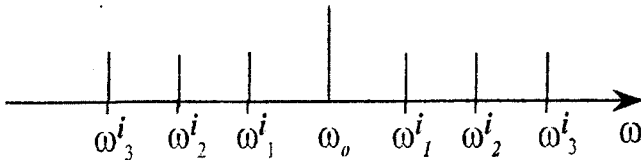
**Şəkil 1.6.** Fotonla molekulun toqquşması nəticəsində əmələ gələn enerji səviyyələri.

Müşahidə olunmuşdur ki, qırmızı xətlərin intensivliyi bənövşəyi xətlərin intensivliyindən xeyli böyükdür. Cismin temperaturunu artırırdıqda isə bənövşəyi xətlərin intensivliyi sürətlə artır. Həyəcanlaşdırıcı xəttin ( $\omega_0$ ) hər iki tərəfində yerləşən əlavə xətlər  $\omega_0$ -a nəzərən simmetrik xətlər sistemi təşkil edirlər. Işığın kvant təsəvvürlərini, yəni işığın hər biri  $\hbar\omega_0$  enerji kvantı daşıyan fotonlar selindən ibarət olduğunu nəzərə alsaq təcrübədən alınan nəticələri izah etmək olar. Əvvəla, səpilən işığın spektrində düşən işığın tezliyinə bərabər xəttin olması onunla izah oluna bilər ki, molekularda  $\omega_0$  tezliyi ilə rəqslər mövcud olurlar. Onlar  $\hbar\omega_0$  enerjisini udaraq həyəcanlaşmış hala keçirlər və qısa bir zamanda  $\hbar\omega_0$  enerjili işıq şüalandırırlar. Əlavə xətlərin yaranması isə fotonun molekularla toqquşması ilə əlaqədardır. Bu zaman iki cür toqquşma — elastiki və qeyri - elastiki toqquşmalar ola bilər. Birinci halda fotonun enerjisi (tezliyi) dəyişmir, yalnız hərəkət istiqaməti dəyişir. Bu Reley səpilməsidir. İkinci halda fotonun molekularla toqquşması qeyri-elastiki xarakter daşıyır və fotonla molekul arasında enerji mübadiləsi baş verir. Bu zaman foton molekuldan onun enerji səviyyələri arasındakı

tənliyi  $\theta \rightarrow 0$  və  $c \rightarrow 0$  qiymətlərinə ekstrapolyasiya olunur. Burada polimerin molyar kütləsi, ikinci virial əmsalı və molekulun  $A$ -əmsalına daxil olan forma və ölçüləri tapılır (şəkil 1.4).

### 1.7. Kombinasiya səpilməsi

Reley qanununa görə səpilən işığın intensivliyinin paylanması düşən (ilkin) işıqda intensivliyin paylanmasından onun spektrinin qısa dalğalı hissəsində enənin böyük olması ilə fərqlənir. Uzun müddət bu fərq düşən və səpilən işığın spektrində yeganə fərq hesab olunurdu. Lakin Sovet fizikləri S.Landsberq və L.İ.Mandelştam və Hind fizikləri Roman və Krişnan qazlardan, mayelərdən və şəffaf kristal cisimlərdən keçən zaman səpilən işığın spektrində düşən işıq tezlikli ( $\omega_0$ ) sürüşməyən spektral xətlə (Reley xəttilə) yanaşı onunla səpici molekulun rəqsi və fırlanma hərəkətlərinin kvantlanmış enerji səviyyələri arasındakı keçidlərə uyğun xətlərin tezliklərinin kombinasiyasından ibarət xətlər də müşahidə etmişlər. Buna görə də bu növ səpilmə kombinasiya səpilməsi adlanır. Kombinasiya səpilməsi spektrinin təhlili göstərmişdir ki, düşən işığın hər bir xəttini əlavə xətlər (peyklər) müşaiyyət edir (aydındır ki, bu mənzərəni müşahidə edə bilmək üçün düşən işıq ayrı-ayrı monoxromatik dalğalardan ibarət olmalıdır).



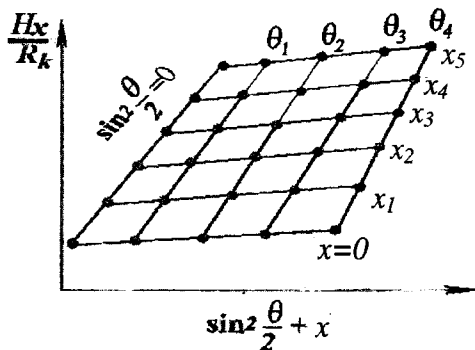
Şəkil 1.5. Kombinasiya səpilməsində əsas və satellit xətlər.

$$y = \frac{2\pi^2 \bar{h}^2}{3\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (1.74)$$

işarə edilmişdir və  $\bar{h}^2$  - polimer zəncirinin başlanğıc və sonu arasındakı orta kvadratik məsafədir.

Duru məhlullarda makromolekullar əsasən yumaq şəklində olduğundan ən çox istifadə olunan (1.73) düsturudur.

Zimm metodu isə ikiqat ekstropolyasiyaya yəni, konsentrasiyanın və səpilmə bucağının sıfır qiymətinə ekstropolyasiyaya əsaslanmışdır. Bundan ötrü müxtəlif bucaqlar altında bir neçə konsentrasiyalarda  $R_k$  -ölçülür və



Şəkil 1.4. Zimm diaqramı.

müxtəlif bucaqlar üçün  $\frac{Hx}{R_k}$  konsentrasiyadan asılılığı qurulur və Zimmın aldığı

$$\frac{Kx}{R} = \frac{1}{M} + A \sin^2 \frac{\theta}{2} + Bc \quad (1.75)$$



interferensiya amili  $P(\theta)$  adlanan kəmiyyətlə xarakterizə olunur. Bu amili nəzərə alsaq (1.67) aşağıdakı şəkllə düşər:

$$\frac{Hx}{R_K} = \frac{1}{MP(\theta)} + 2A_2x \quad (1.69)$$

Debay müxtəlif formalı səpici hissəciklər (polimer yumaqları) üçün daxili interferensiya amilini xarakterizə edən funksiyaları tapmışdır. Yumaq sfera olarsa

$$P(\theta) = \left[ \frac{3}{y^3} (\sin y - y \cos y) \right]^2 \quad (1.70)$$

olur. Burada  $y = \frac{\pi}{\lambda} 2 \sin \frac{\theta}{2} L$  işarə edilmişdir,  $L$  -sferanın radiusudur,  $\lambda$  -dalğa uzunluğudur.

Molekul çubuq şəklində olarsa

$$P(\theta) = \frac{1}{y} \int_0^{2y} \frac{\sin \theta}{\theta} d\theta - \left( \frac{\sin y}{y} \right)^2 \quad (1.71)$$

olur. Burada

$$y = \left( 2\pi \frac{L}{\lambda} \right) \cdot \sin \frac{\theta}{2} \quad (1.72)$$

işarə edilmişdir və  $L$ -çubuğun uzunluğudur.

Qauss yumaqları üçün

$$P(\theta) = \frac{2}{y} (e^{-y} - 1 + y) \quad (1.73)$$

olur. Burada

$$\frac{Hx}{R_K} - x \quad (1.68)$$

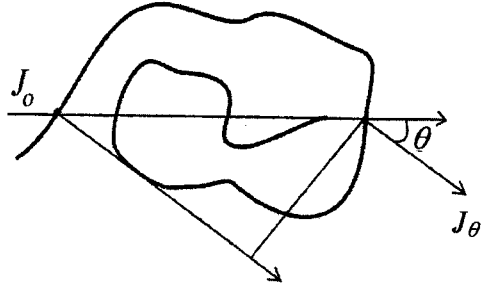
asıllığından tapılır. (şəkil 1.3) Qeyd edək ki, alınan nəticələr yəni, (1.67) tənliyi polimerlərin duru məhlulları üçün doğrudur. Duru məhlullarda polimer

molekulları yumaq şəklində olurlar və onların ölçüləri  $r < 0,05 \pm 0,1\lambda$  tərtibində olduqlarından Reley səpilməsini tətbiq etmək olur. Belə ölçülər polimerlərin molyar kütlələrinin kiçik qiymətlərinə uyğun gəlir. Lakin

polimerin molyar kütləsi böyük olduqca molekulyar yumaqların ölçüləri əvvəlki ölçülərindən çox böyük olur ( $r \gg 0,05\lambda$ ). Bu halda böyük hissəciyin ayrı-ayrı nöqtələrindən səpilən işıq şüaları müəyyən yollar fərqinə ( $\Delta$ ) və buna uyğun

fazalar fərqinə ( $\delta$ ) malik olurlar ( $\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta$ ). Səpilmə bucağı

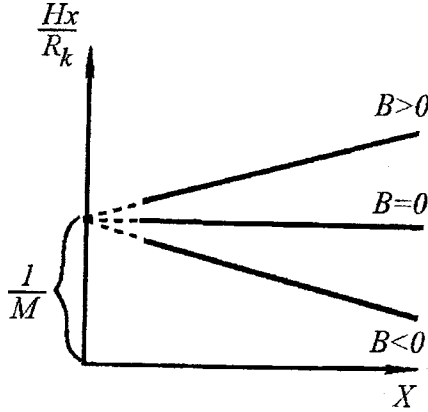
böyük olduqca fazalar fərqi böyük olur. Beləliklə, koherent mənbələrdən gələn işıq şüaları daxili interferensiya edirlər və bu  $\theta=0$  bucağı altında səpilmədən başqa bütün istiqamətlərdə səpilən işıq intensivliyini azaldır. Bu azalma ya nəzərə alınmalıdır (Debay metodu), ya da alınan qiymətlər  $\theta=0$  bucağına ekstrapolyasiya olunmalıdır. Bu azalma daxili



Şəkil 1.4. Işıqın Yumaq konformasiyalı molekuldan səpilməsi.

$$R_k = H \frac{x}{\frac{1}{M} + 2Bx} \quad (1.67)$$

alınır. Burada  $B$ -ikinci virial əmsəldir və həll olan cisim ilə



**Şəkil 1.3.** Molekul kütləsinin və ikinci virial əmsəlinin tapılması.

həllədicisi arasındakı qarşılıqlı təsiri xarakterizə edir.

$B$  əmsəli sıfıra bərabər olduqda, yəni ideal həllədicisi teta həllədicisi olduqda səpilmə əmsəli  $R_k$  konsentrasiyadan xətti asılı olur  $\frac{Hx}{R_k}$  kəmiyyəti isə konsentrasiyadan asılı olmur (şəkil

1.3). İkinci virial əmsəli müsbət olduqda ( $B>0$ )  $\frac{Hx}{R_k}$

konsentrasiyadan xətti asılı olaraq artır,  $B<0$  olduqda isə konsentrasiyadan xətti asılı olaraq azalır.  $B>0$ , olduqda intensivlik konsentrasiyadan zəif,  $B<0$  olduqda isə güclü asılı olur. Təcrübədə polimerin molyar kütləsi və ikinci virial əmsəli

Buradan

$$\frac{P_{osm}}{RT} = \frac{x}{M} \quad (1.63)$$

yazmaq olar.

Osmotik təzyiqli konsentrasiyaya görə diferensiallasaq

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{P_{osm}}{RT} \right) = \frac{1}{M} \quad (1.64)$$

alırıq. (1.64) ifadəsini (1.61)-də yerinə yazsaq

$$R_k = H \cdot Mx \quad (1.65)$$

olar. Buradan görünür ki, polimer məhlullarının çox kiçik konsentrasiyalarında konsentrasiya fluktuasiyalarından səpilmə intensivliyi polimerin molyar kütləsi  $M$  və onun konsentrasiyası ilə düz mütənasib olur. Ona görə də bu metod polimerlərin molyar kütlələrinin tapılmasında geniş tətbiq olunur. Kiçik konsentrasiyalarda polimer molekullarından səpilmə də kiçik olur. Ona görə təcrübədə sıxlığın, konsentrasiyanın və anizotropluğun fluktuasiyasından səpilmələrin daxil olduğu həlledicidən səpilmənin intensivliyi səpilmənin tam intensivliyindən çıxılır. Burada anizotropluq fluktuasiyasından səpilmə çox kiçik olduğundan onu nəzərə almamaq olar.

Çox da kiçik olmayan konsentrasiyalarda (1.63) əvəzinə

$$\frac{P_{osm}}{RT} = \frac{x}{M} + Bx^2 \quad (1.66)$$

götürüldükdə (sıranın ikinci həddi nəzərə alınarsa) (1.65) ifadəsi əvəzinə

Digər tərəfdən, polimer məhlullarında polimerin molyar kütləsinin adətən naməlum olduğunu nəzərə alsaq məhlulun konsentrasiyasını molyar hissələrlə ( $c$ ) yox, çəki hissələri ilə ( $x$ ) ifadə etmək əlverişli olur. Kiçik konsentrasiyalarda eyni zamanda  $n^2$ -ni  $n_0^2$ -ilə əvəz etmək olar. Burada  $n$ -məhlulun,  $n_0$ -isə həlledicinin sındırma əmsəlidir. Dediklərimizi (1.58) düsturunda nəzərə alsaq, sadə çevirmələr apardıqdan sonra işığın polimer məhlullarından səpilmə əmsalı üçün

$$R_K = \frac{2\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 \cdot N_A} \cdot \left( \frac{9n_0^2}{(2n_0^2 + 1)(n_0^2 + 2)} \right)^2 \left( \frac{n - n_0}{x} \right)^2 \frac{RT}{\frac{\partial P_{osm}}{\partial x}} \cdot c \quad (1.59)$$

ifadəsini alırıq.

Sonra (1.59) ifadəsində

$$H = \frac{2\pi^2 n_0^2}{\lambda^4 \cdot N_A} \left( \frac{9n_0^2}{(2n_0^2 + 1)(n_0^2 + 2)} \right)^2 \left( \frac{n - n_0}{x} \right)^2 \quad (1.60)$$

əvəzləməsi etsək o, daha sadə şəkildə yazıla bilər:

$$R_K = H \frac{x}{\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{P_{osm}}{RT} \right)} \quad (1.61)$$

Məlum olduğu kimi məhlulun çox kiçik konsentrasiyalarında osmotik təzyiç Vant-Noff qanununa tabedir.

$$P_{osm} = \frac{xRT}{M} \quad (1.62)$$

Debay 1944-cü ildə mayelərdə və məhlullarda səpilmənin Eynşteyn nəzəriyyəsini polimerlərin duru məhlullarına tətbiq etmişdir.

### 1.6. Işığın polimer məhlullarından səpilməsi

Yüksək molekullu birləşmələrin məhlullarında buxar fazasında həllolan maddənin molekulları praktik olaraq yoxdur. Ona görə də kiçik konsentrasiyalarda buxarın təzyiqini dəqiq ölçmək mümkün olmur. Bu isə konsentrasiyanın fluktuasiya funksiyasını təyin olunmasında çətinlik törədir. Belə hallarda  $f$ -in qiymətini osmotik təzyiqi ölçməklə hesablanır. Hesablamalarla müəyyən edilmişdir ki,  $f$ -funksiyası ilə məhlulun parsial osmotik təzyiqi ( $P_{osm}$ ) arasındakı əlaqə

$$\frac{1}{f} = \frac{V_1}{RT} \frac{\partial P_{osm}}{\partial c_2} c_1 \quad (1.57)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada  $V_1$ -maye həlledicinin molyar həcmi,  $c_1$  və  $c_2$ -uyğun olaraq polimerin və həlledicinin konsentrasiyalarıdır.  $f$ -in (1.57) qiymətini əvvəlki bölmədə məhlullar üçün alınmış konsentrasiyalan səpilmənin (1.56) düsturunda yerinə yazsaq  $R_k$  üçün

$$(R_k)_{90^\circ} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4 N_A} \left( \frac{9n^2}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2)} \right)^2 \left( \frac{\partial n^2}{\partial c} \right) \frac{RT}{\frac{\partial P_{osm}}{\partial c_2}} \frac{c_2 V_m}{V_1} \quad (1.58)$$

ifadəsini alarıq. Kiçik konsentrasiyalarda məhlulun molyar həcmi  $V_m$  həlledicinin molyar həcminə bərabər olur.  $\bar{V}_m = V_1$ .

alarıq.

Göründüyü kimi konsentrasiya səpilməsinin intensivliyini hesablamaq üçün  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial c} = 2n \frac{\partial n}{\partial x}$ ,  $V_m$  və  $f$ -kəmiyyətlərini bilmək

lazımdır. Burada  $\frac{\partial n}{\partial c}$  kəmiyyəti sındırma əmsalının

konsentrasiyadan asılılığından tapılır və  $V_m$  molyar həcmi isə aşağıdakı ifadədən hesablanır:

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{c_1 M_1 + c_2 M_2}{\rho} \quad (1.54)$$

Burada  $M_1$  və  $M_2$ , - komponentlərin molyar kütləsi,  $\rho$  məhlulun sıxlığıdır. Ən çətin təyin olunan  $f$ -kəmiyyətidir. Onu təyin etmək üçün məhlulun termodinamik xassələrinin konsentrasiyadan asılılığını öyrənmək lazımdır. Məsələn, onu bilavasitə məhlulun buxarının təzyiqinin konsentrasiyadan asılılığından təyin etmək olar.

Doğrudan da tarazlıqda komponentlərin kimyəvi potensiallarının maye və buxar fazalarındakı qiymətlərinin bərabərliyindən  $f$  funksiyası üçün aşağıdakı ifadəni ala bilərik:

$$\frac{1}{f} = \frac{c_1}{p_1} \frac{\partial p_1}{\partial c_1} = \frac{c_2}{p_2} \frac{\partial p_2}{\partial c_2} \quad (1.55)$$

Burada  $p_1$  və  $p_2$ , uyğun olaraq, birinci və ikinci komponentin buxar fazasındakı parsial təzyiqləri,  $c_1$  və  $c_2$ -komponentlərin maye fazasındakı konsentrasiyalarıdır.

Beləliklə, (1.53)-də  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial c}$ -ni  $2n \frac{\partial n}{\partial c}$  ilə əvəz edib və  $\frac{\partial n}{\partial c}$ -nin məlum qiymətlərini yazsaq  $R_K$ -üçün son ifadəni alarıq.

$$(R_K)_{90^\circ} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4 N_A} \left( 2n \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \left( \frac{9n^2}{(2n^2 + 1)(n^2 + 2)} \right)^2 c_1 c_2 v_m f \quad (1.56)$$

alarıq. Burada R universal qaz sabiti,  $N_A$ - Avaqadro ədədidir. (1.50) ifadəsini (1.42) –də yerinə yazsaq konsentrasiya fluktuasiyasından səpələn işığın səpilmə əmsalı üçün

$$(R_K)_{90^\circ} = \frac{\pi^2}{2\lambda^2 N_A} \cdot \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c}\right)^2 RT \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{P,T}^{-1} \cdot V_m \quad (1.51)$$

ifadəsini alarıq.

(1.51) ifadəsində törəmə sabiti təzyiq və temperaturda tapılır. Məhlulların termodinamikasında  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{P,T}$  kəmiyyəti məhlulun fazalara ayrılmağa qarşı sabillik ölçüsü kimi qəbul olunur. Böhran nöqtəsində bu kəmiyyət sıfıra bərabər olur.

Məhlulda fluktuasiya böyük olduqca  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{P,T}$  kəmiyyəti kiçik olur. Ona görə də məhlullarda fluktuasiyanın dərəcəsini xarakterizə etmək üçün konsentrasiyanın fluktuasiyası funksiyası adlanan adsız

$$\frac{1}{f} = \frac{c_1 c_2}{RT} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2}\right)_{P,T} \quad (1.52)$$

kəmiyyətindən istifadə etmək məqsədə uyğun hesab olunur. İdeal məhlul üçün  $f=1$ , ideallıqdan müsbət kənara çıxan məhlullar üçün  $f>1$ , mənfi kənara çıxan məhlullar üçün isə  $f<1$  olur. Bu funksiyanın (1.52) qiymətini (1.51) –də yerinə yazsaq

$$(R_K)_{90^\circ} = \frac{\pi^2}{2\lambda^2 N_A} \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c}\right)^2 c_1 c_2 V_m \cdot f \quad (1.53)$$



$\Delta G_v$ -ni konsentrasiyanın dəyişməsinə görə  $G_0$ -ın yaxın ətrafında sıraya ayırısaq və tarazlıqda  $G_v$  minimum qiymət aldığı üçün  $\left(\frac{\partial G}{\partial c}\right)_{G=0}$  olduğunu nəzərə alsaq

$$\Delta G_v = \Delta A = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right) \frac{v}{V_m} \cdot \Delta c^2 + \dots \quad (1.46)$$

yaza bilərik. (1.46) ifadəsini yüksək tərtibli həddləri atmaqla (1.43)-də yerinə yazsaq

$$W = W_0 \exp \left( -\frac{P_{osm}}{2} \cdot \Delta c^2 \right) \quad (1.47)$$

olar. Burada

$$P_{osm} = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right) \frac{v}{V_m \cdot kT} \quad (1.48)$$

kimi işarə edilmişdir.

Eyni qayda ilə  $\overline{\Delta c^2}$  -ni hesablasaq

$$\overline{\Delta c^2} = \frac{\int_0^{\infty} \exp \left( -\frac{P_{osm}}{2} \Delta c^2 \right) \Delta c^2 \cdot dc}{\int_0^{\infty} \exp \left( -\frac{P_{osm}}{2} \Delta c^2 \right) dc} \quad (1.49)$$

və (1.49)-u inteqrallasaq

$$\overline{\Delta c^2} = \frac{1}{P_{osm}} = RT \left( N_A \cdot \frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right)^{-1} \frac{V_m}{v} \quad (1.50)$$

$\theta = \frac{\pi}{2}$  istiqamətində isə

$$(R_K)_{90^\circ} = \frac{\pi_2}{2\lambda^4} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)^2 \overline{\Delta c^2} \cdot \nu \quad (1.42)$$

alarıq. (1.42) ifadəsindən görünür ki, səpilmə əmsalını tapmaq üçün  $\overline{\Delta c^2}$  və  $\nu$ -nin qiymətlərini bilmək lazımdır.

Qapalı sistemin  $\nu$  həcmində konsentrasiyanı tarazlıq qiymətindən  $\Delta c$  qədər dəyişmək üçün lazım olan minimal işi  $\Delta A$  ilə işarə etsək, konsentrasiyanın  $\nu$  həcmində  $\Delta c$  qədər dəyişməsi ehtimalı

$$W = W_0 \exp\left(-\frac{\Delta A}{kT}\right) \quad (1.43)$$

olar.

Biz konsentrasiyanın fluktuasiyasına sabit temperatur və təzyiqdə baxırıq. Məlumdur ki,  $P=const.$ ,  $T=const$  olduqda görülən iş Gibbs termodinamik potensialının dəyişməsinə bərabərdir.

$$\Delta A = \Delta G_\nu \quad (1.44)$$

$G_\nu$ - $\nu$  həcmnin gibbs termodinamik potensialıdır.

Əgər tarazlıq halında ( konsentrasiya  $c$  olduqda ) molyar termodinamik Gibbs potensialını  $G_0$  ilə,  $c+\Delta c$  konsentrasiyasında isə  $G$  ilə işarə etsək,  $\nu$  həcmində konsentrasiyanın  $\Delta c$  dəyişməsi zamanı Gibbs potensialının dəyişməsi

$$\Delta G_\nu = \frac{G - G_0}{V_m} \cdot \nu \quad (1.45)$$

olar. Burada  $V_m$ -məhlulun molyar həcmidir.

Əgər məhlulun izotrop olduğunu qəbul etsək və temperatur fluktuasiyası hesabına səpilməni nəzərə almasaq, iki komponentli məhlul üçün dielektrik nüfuzluğunun fluktuasiyası

$$\Delta \varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \cdot \Delta \rho + \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \Delta c \quad (1.38)$$

olar. Buradan

$$\overline{\Delta \varepsilon^2} = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)^2 \cdot \overline{\Delta \rho^2} + \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)^2 \overline{\Delta c^2} \quad (1.39)$$

yaza bilərik. (1.39)-da  $c$ -molyar konsentrasiyadır. Əgər  $c_1$  - birinci komponentin,  $c_2$  isə ikinci komponentin konsentrasiyası olarsa,  $c = c_1 + c_2$  yaza bilərik. (1.39) ifadəsini (1,37) ifadəsinin yerinə yazaraq səpilmə işığının intensivli-yini alarıq. Bu intensivlik iki həddin-sıxlığın fluktuasiyasından və konsentrasiyanın fluktuasiyasından səpilmə dalğalarının intensivliklərinin cəminə bərabər olar. Əgər intensivlikdən səpilmə əmsalına keçsək ikinci hədd üçün düşən işıq polyarizə olunmuş olduqda

$$R_K = \frac{J_r^2}{J_0 \cdot V} = \frac{\pi^2}{\lambda^4} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)^2 \cdot \overline{\Delta c^2} \cdot \nu \cdot \sin^2 \varphi \quad (1.40)$$

ifadəsi alınır. Təbii işıq üçün isə (1.40) ifadəsi

$$R_K = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial c} \right)^2 \overline{\Delta c^2} \cdot \nu \left( \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \right) \quad (1.41)$$

şəklinə düşər.

$$R = \frac{Jr^2}{J_0 V} = \frac{\pi^2}{2\lambda^4} R_2 T \cdot \beta_T \left( \rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \quad (1.35)$$

Göstərmək olar ki, mayelər üçün (1.29) Eynşteyn düsturu qazlar üçün də doğrudur. Doğrudan da (1.29)-da  $\beta_T = \frac{1}{\rho}$ ,

$kT = \frac{\rho}{N_0}$ ,  $\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = 2(n-1)$  olduğunu nəzərə alsaq, Eynşteyn düsturunun Reley düsturuna çevrildiyini görürük.

### 1.5. Işığın məhlullardan səpilməsi

Məhlullarda əlavə fluktuasiya növü-konsentrasiyanın fluktuasiyası yaranır. Konsentrasiyanın fluktuasiyası sıxlığın və temperaturun fluktuasiyalarından asılı olmadan yaranır, ona görə də səpilmənin tam intensivliyini üç toplananın cəmi kimi müəyyən olunur:

$$J = J_\rho + J_T + J_K \quad (1.36)$$

$J_\rho$ ,  $J_T$ ,  $J_K$ - uyğun olaraq sıxlıq, temperatur və konsentrasiya fluktuasiyasından səpilən işığın intensivlikləridir. Ümumiyyətlə həm təmiz mayelərdən, həm də məhlullardan işığın səpilməsi dielektrik nüfuzluğunun fluktuasiyası hesabına baş verir. Ona görə (1.21) düsturunu dəyişmədən məhlullara da aid etmək olar.

$$J = J_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} V \Delta \bar{\varepsilon}^2 \cdot v \cdot \sin^2 \varphi \quad (1.37)$$

$$-dJ = \tau J dx \quad (1.31)$$

Burada  $\tau$ -ekstinksiya əmsalı adlanır və

$$\tau = -\frac{dJ}{J_0 dx} \quad (1.32)$$

düsturu ilə təyin olunur.

Göründüyü kimi,  $\tau$ -nün ölçü vahidi  $R$ -in ölçü vahidi ilə eynidir. (1.32)-yə görə  $\tau$ -cismın səthinə düşən paralel işıq dəstəsinin intensivliyinin səpən mühitin vahid qalınlığını keçdikdə neçə dəfə azaldığına göstərir və ya  $\tau$   $1 \text{ sm}^2$  səthə düşən işığın intensivliyinin hansı hissəsinin səpən mühitin  $1 \text{ cm}$  qalınlıqlı təbəqəsini keçdikdə səpildiyini göstərir.

Bu iki  $R$  və  $\tau$  kəmiyyətlərini müqayisə etsək görürük ki, əgər səpilmə bütün istiqamətlərdə eyni olarsa, yəni səpilmə bucağından asılılıq olmazsa

$$\tau = 4\pi R \quad (1.33)$$

olar. Lakin əksər hallarda səpilmənin qiyməti səpilmə bucağından asılı olur. Hesablamalar göstərir ki, bu halda  $\tau$  ilə  $R$  arasındakı münasibət

$$\tau = \frac{16\pi}{3} R \quad (1.34)$$

kimi olur.

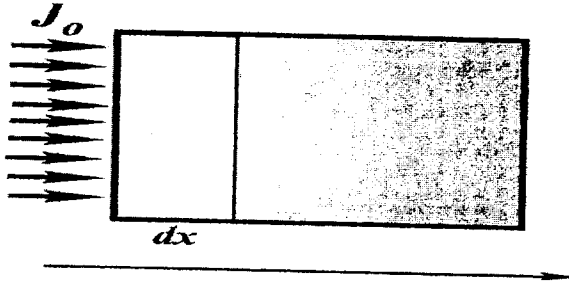
Mayelər üçün  $\theta = \frac{\pi}{2}$  götürməklə (1.29) düsturundan səpilmə əmsalını tapa bilərik.

#### 1. 4. Səpilmə əmsalı

Müxtəlif maddələrin səpmə qabiliyyətlərini xarakterizə etmək üçün səpilmə əmsalı ( $R$ ) adlanan kəmiyyət daxil edilir

$$R = \frac{J}{J_0} \frac{r^2}{V} \quad (1.30)$$

Burada  $J_0$ -düşən işığın intensivliyi,  $J$ - $\theta=90^\circ$ -bucağı altında səpələn işığın intensivliyidir. Göründüyü kimi, səpilmə əmsalının ölçü vahidi  $\text{sm}^{-1}$ -dir. (1.30)-ifadəsinə görə səpilmə əmsalına



Şəkil 1.2. Buger qanununun çıxarılışına aid

aşağıdakı kimi fiziki məna vermək olar: səpilmə əmsalı ədədi qiymətcə düşən işığın intensivliyi vahidə bərabər olduqda cismin  $1\text{cm}^3$  həcmindən işığın düşmə istiqamətinə perpendikulyar istiqamətdə səpici mərkəzdən  $1\text{cm}$  məsafədə yerləşən nöqtədə səpələn işığın intensivliyinə bərabərdir.

Bir sıra hallarda səpilmə əmsalı əvəzinə ekstinksiya əmsalı və ya bulanlıq adlanan  $\tau$ -kəmiyyətindən də istifadə olunur. Mühitdən keçdikdə düşən işığın  $J_0$  intensivliyi səpilmə hesabına tədricən azalır. Kiçik qalınlıqlarda bu zəifləmə təbəqənin qalınlığı ilə düz mütənasib olur.

yekun ifadəsini alırıq. Bu ifadədən göründüyü kimi  $J$  kəmiyyətini tapmaq üçün sıxlığın və temperaturun fluktuasiyalarını hesablamaq lazımdır. Termodinamik hesablamalar göstərir ki, bu iki kəmiyyətin fluktuasiyaları aşağıdakı düsturlarla ifadə olunurlar:

$$\overline{\Delta\rho^2} = -\kappa T \beta_T \cdot \frac{\rho^2}{v} \quad (1.26)$$

$$\Delta\bar{T}^2 = \frac{\kappa T^2}{\rho \cdot C_v \cdot v} \quad (1.27)$$

Burada  $\beta_T$ -mayenin izotermik sıxılma əmsalı,  $C_v$ -sabit həcmdə istilik tutumu,  $k$ -Bolsman sabitidir. Beləliklə, biz  $\Delta\bar{\rho}^2$  və  $\Delta\bar{T}^2$  üçün (1.3.12) və (1.3.13) qiymətlərini səpilən işığın intensivliyinin (1.3.11) ifadəsində yerinə yazsaq, xətti polyarizə olunmuş işığın mayelərdən səpilməsi üçün məşhur Eynşteyn düsturunu alırıq:

$$J = J_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 \cdot r^2} V \cdot \kappa T \beta_T \left( \rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \sin^2 \varphi \quad (1.28)$$

Təbii işıq üçün isə (1.28) əvəzinə

$$J = J_0 \frac{\pi^2}{2\lambda^4 \cdot r^2} \cdot V \kappa T \beta_T \left( \rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (1.29)$$

ifadəsi alınır. Burada  $\theta$ -düşən və səpilən işıq dalğalarının yayılma istiqamətləri arasında qalan bucaqdır.

Bütün  $V$  həcmində səpilən işığın intensivliyi  $J$  isə

$$J = J_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 \cdot r^2} V \cdot \Delta \bar{\varepsilon}^2 \nu \cdot \sin^2 \varphi \quad (1.21)$$

olar. Burada  $V = n \cdot \nu$ ,  $n$ -elementar həcmərin sayıdır.

(1.21)-ə daxil olan dielektrik nüfuzluğunun  $\Delta \varepsilon$  fluktuasiyası məlum olduğu kimi sıxlığın  $\Delta \rho$  və temperaturun  $\Delta T$  fluktuasiyaları ilə

$$\Delta \varepsilon = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T \cdot \Delta \rho + \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho \cdot \Delta T \quad (1.22)$$

kimi əlaqədardır. Bu ifadəni kvadrata yüksəldib, sıxlıqla (həcmə) temperaturun fluktuasiyalarının bir-birindən asılı olmadığını, yəni

$$\Delta \nu \cdot \Delta T = 0 \quad (1.23)$$

olduğunu nəzərə alsaq və alınmış

$$\Delta \bar{\varepsilon}^2 = \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \Delta \bar{\rho}^2 + \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho^2 \Delta \bar{T}^2 \quad (1.24)$$

ifadəsini (1.21)-də yerinə yazsaq səpilən işığın intensivliyi üçün

$$J = J_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 \cdot r^2} V \cdot \left\{ \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T^2 \cdot \Delta \bar{\rho}^2 + \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_\rho^2 \cdot \Delta \bar{T}^2 \right\} \cdot \nu \cdot \sin^2 \varphi \quad (1.25)$$



olur. Hər hansı  $v$  həcmnin həqiqi dipol momenti bu həcmnin daxilində dielektrik nüfuzluğu  $\epsilon$ -un qiymətindən asılı olaraq orta dipol momentindən böyük və ya kiçik ola bilər.  $p'$  isə

$$p' = \frac{\epsilon' - 1}{4\pi} \cdot v \cdot E \quad (1.17)$$

olur.

İşığın mayedən səpilməsi məhz induksiya olunmuş dipol momentlərinin müxtəlif elementar həcmlərdə müxtəlif olması ilə əlaqədardır.

Hər bir elementar həcmdən səpilən dalğanın elektrik sahəsinin qiyməti dipol momentinin  $p$  orta qiymətindən

$$\Delta p = p' - p = \frac{\overline{\Delta \epsilon}}{4\pi} v \cdot E \quad (1.18)$$

kənara çıxması ilə mütənasibdir. Onda səpilən dalğanın elektrik sahəsinin qiyməti (1.3)-ə görə

$$E' = E \cdot \frac{4\pi}{\lambda^2 r} \cdot \frac{\overline{\Delta \epsilon}}{4\pi} \cdot v \cdot \sin \varphi \quad (1.19)$$

olar. Burada  $\varphi$ -düşən dalğanın elektrik sahəsinin istiqaməti ilə səpici həcmdən müşahidə nöqtəsinə çəkilən radius-vektor arasında qalan bucaqdır. Alınmış ifadəni kvadrata yüksəldib  $E'^2$ -ni  $J_0$ -la əvəz etsək  $v$  həcmindən səpilən işığın intensivliyi üçün

$$i = \overline{E'^2} = J_0 \frac{\pi^2}{\lambda^4 r^2} (\overline{\Delta \epsilon})^2 v^2 \cdot \sin^2 \varphi \quad (1.20)$$

alarıq.

səpilmənin indikatrisası düşən şüaya pəpendikulyar olan müstəviyə nəzərən simmetrikdir. Deyilənlərdən belə nəticəyə gəlmək olar ki, istənilən bircinsli mühitdə işığın səpilməsi sıxlıq və temperaturun fluktuasiyaları hesabına əmələ gələn optik qeyri-bircinsliklə əlaqədardır.

### 1.3. İşığın mayelərdən səpilməsi

Əvvəlki bölmədə gördük ki, səpilmənin səbəbi optik qeyri-bircinslikdir. İstilik hərəkəti sıxlığın və temperaturun orta qiymətlərindən fərqli yerli fluktuasiyaya səbəb olur ki, onlar da öz növbəsində dielektrik sabitinin ( $\epsilon=n^2$ ) fluktuasiyasına gətirib çıxarır. Sıxlığın və temperaturun bu növ fluktuasiyaları termodinamik fluktuasiyalar adlanırlar. Əgər molekul özü anizotropdursa onda dielektrik sabitinin fluktuasiyası molekulun orientasiyasının dəyişməsi nəticəsində də əmələ gələ bilər. Bu cür fluktuasiyaları termodinamik nəzəriyyələr əsasında hesablamaq mümkün deyildir.

Mayenin bütün həcmi ölçüləri dalğa uzunluğundan çox kiçik, lakin özündə çoxlu sayda molekul saxlayan elementar həcmərə bölək. Tutaq ki, mayenin üzərinə  $\omega$  tezlikli xətti polyarizə olunmuş işıq düşür.

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (1.15)$$

Bu zaman maye işığın təsiri ilə polyarizə olunur və  $v$ -həcminə düşən orta dipol momenti

$$p = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \cdot v \cdot E \quad (1.16)$$

$$(\Delta \bar{N})^2 = \bar{N}' = N_0 \cdot v \quad (1.11)$$

yazmaq olar. Burada  $N_0$  -  $1 \text{ sm}^3$  həcmdəki molekulların sayıdır.

Tezliyi  $\omega = 2\pi \frac{c}{\lambda}$  ilə əvəz edib (1.11)-i (1.10)-da yerinə yazsaq

$$i_v = J_0 \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} N_0 \cdot v \cdot \alpha^2 \cdot \sin^2 \varphi \quad (1.12)$$

alarıq. Onda hissəciklərin sayının fluktuasiyalarının bir-birindən asılı olmadığını qəbul edərək, tam intensivliyi ( $J$ ) tapmaq üçün (1.12)-ni elementar həcmələri sayına vurmaq lazımdır onda  $J$  üçün

$$J = J_0 \frac{16\pi^4}{\lambda^4 r^2} N_0 \cdot V \cdot \alpha^2 \sin^2 \varphi \quad (1.13)$$

ifadəsini alarıq. Göründüyü kimi, bu ifadə (1.6) Reley düsturu ilə üst-üstə düşür.

Biz indiyə qədər polyarizə olunmuş işığın səpilməsinə baxdıq. Bütün dediklərimizi təbii işıq üçün araşdırsaq səpilmənin intensivliyi üçün aşağıdakı ifadəni alarıq:

$$J = J_0 \frac{8\pi^4}{\lambda^4 r^2} N_0 V \cdot \alpha^2 (1 + \cos^2 \theta) \quad (1.14)$$

$\theta$ -səpilmə bucağıdır yəni, düşən və səpələn şüalar arasında qalan bucağıdır.

Beləliklə, alınan nəticələr göstərir ki, həm izolə olunmuş molekuldan, həm də ideal qazdan səpələn işığın intensivliyi dalğa uzunluğunun 4-cü dərəcəsi ilə tərs mütənəsibdir. Bu, Releyin birinci qanunudur. Releyin ikinci qanunu isə  $1 + \cos^2 \theta$  həddi ilə xarakterizə olunur. Bu vuruğun olması göstərir ki,

şüalanan ikinci tərtib dalğanın elektrik sahəsinin intensivliyi aşağıdakı ifadəyə bərabərdir

$$\varepsilon_m = N \cdot E' = \frac{\omega^2}{c^2 r} N \cdot \alpha \cdot \sin \varphi \quad (1.7)$$

$N$ - baxılan elementar həcmdəki molekulların sayıdır. Bir elementar həcmdəki molekulların orta sayı  $\bar{N}$ - olsa, onda elementar həcmdən gələn dalğaların orta sahəsi

$$\bar{\varepsilon}_v = \frac{\omega^2}{c^2 r} \bar{N} \alpha E \cdot \sin \varphi \quad (1.8)$$

olar. Səpilmənin əsas səbəbi verilmiş anda müxtəlif elementar həcmərdəki molekulların sayının eyni olmamasıdır, yəni sıxlığın fluktuasiyasıdır. Müxtəlif elementar həcmərdən gələn ikinci tərtib dalğaların elektrik sahələri orta sahədən fərqləndikləri üçün bir-birini tam söndürümlər. Həqiqi sahə ilə orta sahə arasındakı fərq

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_v - \bar{\varepsilon}_v = \frac{\omega^2}{c^2 r} \cdot \Delta N \alpha E \sin \varphi \quad (1.9)$$

olar. Burada  $\Delta N = N - \bar{N}$  işarə edilmişdir.

Bu ifadəni kvadrata yüksəldib, bütün  $(\Delta N)^2$ - lar üzrə orta qiyməti tapıb,  $\overline{E^2}$ -ni  $J_0$ -la əvəz etsək, bir elementar həcmdən səpilən işığın intensivliyi üçün

$$i_v = \overline{\Delta \varepsilon^2} = J_0 \frac{\omega^4}{c^4 r^2} (\overline{\Delta N})^2 \cdot \alpha^2 \cdot \sin^2 \varphi \quad (1.10)$$

düsturunu alırıq.

Statistik fizikadan məlum olduğu kimi, ideal qazlar üçün

## 1.2. Işığın qazlardan səpilməsi

Asanlıqla göstərmək olar ki, ideal bircinsli mühitdə işığın səpilməsi müşahidə olunmur. Bunu başa düşmək üçün qazı bir-birinin eyni olan və ölçüləri dalğa uzunluğundan çox kiçik olan elementar həcmələrə bölək. Bütün elementar həcmərdə olan molekulların sayı eynidir. Hər bir elementar həcmə qarşı onun tam eyni olan elə elementar həcm qoymaq olar ki, onlardan səpilən şüaların yollar fərqi  $\lambda/2$ , fazalar fərqi isə

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta = \pi \text{ olsun. Bu zaman həmin hər iki həcm eyni və}$$

onlardan səpilən dalğalar koherent olduqları üçün, toplanaraq bir-birini söndürürlər. Bu gür elementar həcmələrin sayı çox olduğu üçün hər bir həcmə qarşı yuxarıdakı şərti ödəyən ( $\Delta = \lambda/2$ ) başqa bir həcm tapmaq olar və beləliklə, səpilən dalğalar cüt-cüt bir-birini söndürürlər. Deməli, ideal bircins mühitdə səpilmə baş vermir. Bəs onda səpilmənin səbəbi nədir? Ona səbəb toz hissəcikləri, atmosferdəki su damcıları və s. ola bilər. Lakin bu səpilmə molekulyar səpilmə deyil. Bəs onda bircinsli cisimlərdə qeyri-bircinslilik necə əmələ gəlir? Eynşteyn və M.Smoluxovski ilk dəfə olaraq göstərmişlər ki, istənilən mühitdə istilik hərəkəti sayəsində fluktuasiya xarakterli qeyri-bircinsliklər yarana və elə istilik hərəkəti nəticəsində də yox ola bilərlər. Bu qeyri-bircinsliklərdə səpilməni statistik fizika və termodinamika metodları vasitəsilə hesablamaq olar. Bunun üçün ideal qaza baxaq. Qazın bütün həcmi xeyalən eyni elementar hissələrə bölək. Bu hissələrin ölçüsü işığın dalğa uzunluğundan çox-çox kiçik olduğundan həcmi hər bir molekulundan səpilən şüaların fazaları eyni olur. Digər tərəfdən bu hissələr (elementar həcmələr) kifayət qədər böyük olmalıdırlar ki, onları statistik sistem hesab etmək mümkün olsun. Tutaq ki, düşən işıq xətti polyarizə olunmuşdur. Bir elementar həcmdən ( $v$ )

ifadəsi alınır. Burada  $\varphi$ - dipolun yə'ni sahənin  $\bar{E}$  intensivliyinin istiqaməti ilə  $r$  radius vektoru arasında qalan bucaqdır. Ölçü vahidlərini lazımı qaydada seçməklə işığın intensivliyi ilə elektrik sahəsinin intensivliyinin kvadratı arasındakı mütənasiblik əmsalını vahidə bərabər edərək səpilən işığın intensivliyi üçün (i) və  $J_0 = \bar{E}^2 = E_0^2 \cos^2 \omega t$   
 $J_0 = \bar{E}^2 = E_0^2 \cos^2 \omega t$  olduğunu nəzərə alsaq

$$i = \bar{E}^2 = J_0 \frac{\omega^4}{c^4 r^2} \alpha^2 \sin^2 \varphi \quad (1.4)$$

və ya  $\omega = 2\pi \frac{c}{\lambda}$  ( $\lambda$ -ışığ dalğasının uzunluğudur) olduğundan

$$i = J_0 \frac{16\pi^4}{\lambda^4 \cdot r^2} \alpha^2 \sin^2 \varphi \quad (1.5)$$

ifadəsini alarıq.

Beləliklə, biz bir izolə olunmuş molekuldan səpilən işığın intensivliyini tapdıq. Özündə  $N$  molekul saxlayan  $V$  həcmindən səpilən işığın intensivliyini tapmaq üçün ayrı-ayrı molekulardan səpilən dalğaları qeyri-koherent hesab edərək müxtəlif molekulardan (qaz) səpilən dalğaların intensivliklərini toplamaq lazımdır. Onda  $V$  həcmindən səpilən işığın intensivliyi üçün

$$J = J_0 \frac{16\pi^2}{\lambda^4 \cdot r^2} N_0 V \alpha^2 \sin^2 \varphi \quad (1.6)$$

Reley düsturunu alarıq. Burada  $N=N_0V$  və  $N_0$  -  $1\text{sm}^3$  - da olan molekulların sayıdır.

müxtəlif adlı yüklərin paylanma mərkəzləri bir-birilərdən aralanacaq və molekulda

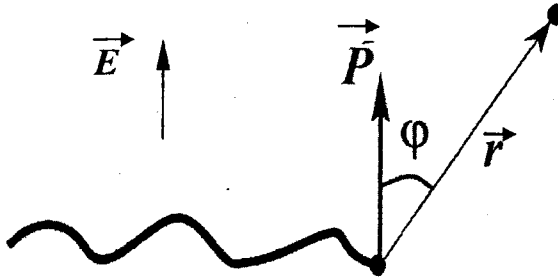
$$p = \alpha E = \alpha E_0 \cos \omega t \quad (1.1)$$

dipol momenti induksiya olunacaqdır. Burada  $\alpha$  molekulun polyarizəlmə əmsəlidir. Elektrodinamikadan məlum olduğu kimi, dəyişən dipol özündən elektromaqnit dalğaları şüalandıracaqdır. Bu işə işığın bizi maraqlandıran səpilməsidir.

Şüalanma sahəsinin intensivlik vektoru

$$\vec{E}' = -\frac{\omega^2}{c^2 r^3} \vec{r} (\vec{r} \times \vec{p}) \quad (1.2)$$

düsturu ilə ifadə olunur. Burada  $c$ - işığın vakuumdakı sürəti,  $r$ -səpici mərkəzdən müşahidə nöqtəsinə yönələn radius-vek-



Şəkil 1.1. İşığın molekuldan səpilməsi

tordur.

(1.2)-dən  $\vec{E}'$  vektorunun ədədi qiyməti üçün

$$\vec{E}' = \frac{\omega^2}{c^2 r} \alpha E \sin \varphi \quad (1.3)$$

## I fəsil. İŞIĞIN SƏPİLMƏSİ

Hal hazırda kiçik və yüksəkmolekullu birləşmələrin molekullarının quruluş və xassələrinin öyrənilməsində işığın səpilməsi geniş tətbiq edilir. Son zamanlar işığın səpilməsi metodu məhlulların termodinamik xassələrinin və quruluşlarının öyrənilməsində də geniş istifadə olunur. Işığın yüksəkmolekullu birləşmələrin (polimerlərin) çox kiçik konsentrasiyalı məhlullarında səpilməsinin tədqiqi makromolekulların molekul çəkirlərinin, onların həlledici ilə qarşılıqlı təsirlərinin (həlledicinin termodinamik keyfiyyətini), ikinci virial əmsalların, makromolekulların orta kvadratik radiuslarının (ölçülərinin) tapılmasına imkan verir. Bunları nəzərə alaraq işığın ayrıca götürülmüş molekulardan, qazlardan, mayelərdən və məhlullardan səpilməsinin öyrənilməsinin mühüm əhəmiyyət kəsb etdiyini söyləmək olar.

### **1.1. Işığın molekuldan səpilməsi. Reley nəzəriyyəsi**

Işığın molekulyar səpilməsinin tədqiqi ilk növbədə Releyin adı ilə bağlıdır. Reley nəzəriyyəsinin tam və mükəmməl olmamasına baxmayaraq o, qazlar üçün praktiki olaraq düzgün nəticələr verir.

Tutaq ki, ayrıca izolə edilmiş izotrop molekulun üzərinə  $E = E_0 \cos \omega t$  xətti polyarizə olunmuş monoxromatik dalğa düşür. Burada  $\omega$  dairəvi tezlik,  $E$  - elektrik sahəsinin intensivliyinin ani,  $E_0$  - isə amplitud qiymətdir. Sahə olmadıqda molekulda müsbət və mənfi yüklərin paylanma mərkəzləri üst-üstə düşdüyündən onun dipol momenti sıfıra bərabər olur. Sahəni qoşduqda isə müsbət və mənfi yüklərə bir-birinin əksinə yönəlmiş qüvvələr təsir edəcəkdir. Bunun nəticəsində



## ÖN SÖZ

Maddələrin quruluş və xassələrini tədqiq etmək üçün istifadə olunan ən informativ metodlardan biri işıqla maddənin qarşılıqlı təsirinə əsaslanan işığın səpilməsi metodudur. Bu qarşılıqlı təsirlərin təbiətindən asılı olaraq təmiz mayelərdə səpilən işığın intensivliyi və ya məhlullarda səpilən işığın intensivliyinin izafi qiyməti dalğanın uzunluğundan müxtəlif

cür asılıdır  $\left( J \sim \frac{1}{\lambda^n} \right)$  Burada  $\lambda$ -ışığın dalğa uzunluğu,  $n$ -

dalğa uzunluğu ilə səpici mərkəzin ölçüləri arasındakı nisbətdən asılı olaraq müxtəlif qiymətlər alan sabitdir . Məsələn hissəciyin ölçüləri dalğa uzunluğundan çox-çox kiçik

olduqda  $n=4$  olur  $\left( J \sim \frac{1}{\lambda^4} \right)$ . Bu molekulyar səpilmə Reley

səpilməsidir. Maddənin quruluşunu tədqiq etmək üçün tətbiq olunan bu metodun vacibliyini nəzərə alaraq təqdim olunan kitabçada ayrıca götürülmüş molekulardan, qazlardan, mayelərdən, kiçik molekululu birləşmələrin məhlullarından işığın səpilməsinin nəzəriyyələri sadə, başa düşülən şəkildə şərh olunmuşdur.

Kitabçada müəlliflərin bəzi polisaxaridlərin (aqar, aqaroza) suda duru və qatı tədqiq olunmuş məhlullarının quruluşunun, onlarda baş verən faza keçidlərinin (məhlul-gel) tədqiqinə aid gördükləri işlərə geniş yer verilmişdir. Müəlliflər belə hesab edirlər ki, təqdim olunan kitabça bioloji sistemlər fizikası, polimerlərin fiziki kimyası və onlara yaxın sahələrdə ixtisaslaşan tələbələr və mütəxəssislər üçün faydalı olacaqdır.

# M Ü N D Ə R İ C A T

<b>ÖN SÖZ</b> .....	<b>4</b>
<b>I Fəsil. İŞIĞIN SƏPİLMƏSİ</b> .....	<b>5</b>
1.1. İşığın molekuldan səpilməsi. Reley nəzəriyyəsi .....	5
1.2. İşığın qazlardan səpilməsi.....	8
1.3. İşığın mayelərdən səpilməsi.....	11
1.4. Səpilmə əmsalı .....	15
1.5. İşığın məhlullardan səpilməsi.....	17
1.6. İşığın polimer məhlullarından səpilməsi. ....	23
1.7. Kombinasiya səpilməsi .....	30
<b>II Fəsil. BULANIQLIQ SPEKTRİ METODU</b> .....	<b>36</b>
2.1. Dispers sistemlər.....	37
2.2. Monodispers sistemlər üçün işığın səpilməsinin xarakteristik funksiyaları.....	41
2.3. Təcrübi qurğu və ölçmə texnikası .....	53
2.4. Termocütün dərəcələnməsi .....	56
<b>III Fəsil. İŞIĞIN POLİMER MƏHLULLARINDAN SƏPİLMƏSİ</b> .....	<b>58</b>
3.1. İşığın səpilməsi metodu ilə bəzi polisaxaridlərin duru sulu məhlullarının strukturunun tədqiqi.....	58
3.2. Aqaroza-su sistemində məhlul-gel faza keçidinin bulanıqlıq spektrinin dispersiyası metodu ilə tədqiqi. ....	66
3.3. Aqaroza-su sistemində məhlul-gel faza keçidi zamanı histeresis hadisəsi. ....	72
3.4. Bəzi maddələrin aqar-su və aqaroza-su sistemlərində məhlul-gel faza keçidlərinə təsiri .....	80
<b>Ə L A V Ə L Ə R</b> .....	<b>88</b>
<b>Ə D Ə B İ Y Y A T</b> .....	<b>98</b>

15. *В.Н.Цветков, В.Е.Эскин, С.Я.Френкель*//Структура макромолекул в растворах. "Наука" Москва,1964
16. *Прудько В.В.*// Кандидатская диссертация, Баку, 1984
17. *Mie G.*// Annual. Phys. 1908, V25, №3, p 337
18. *Масимов Э.А., Прудько В.В., Хомутов Л.П.*// "Коллоидный журнал" ,№5, 1983, стр 1006-1009
19. *Масимов Э.А., Прудько В.В., Гаджиев С.А., Хомутов Л.И.*// "Коллоидный журнал" ,№4, 1984, стр 798-801
20. *Масимов Э.А.*// Изв. АН Аз.ССР, серия физмат. наук, 1977, №4 стр. 93
21. *Э.А. Масимов, В.В.Прудько, А.А.Багиров*// Вестник БГУ, №4, 2000, стр.12-17.
22. *Э.А.Масимов, В.В.Прудько*//Вестник БГУ(в печати).
23. *Э.А.Масимов, В.В.Прудько*//Вестник Бакинского Университета №1, 2003, стр. 159-163
24. *Э.А.Масимов, В.В.Прудько*//Вестник Бакинского Университета №3, 2003, стр. 113-118
25. *Рязанов М.*//Украинский химический журнал. 1978 , 44, стр. 811-816
26. *Божал И.Г., Думанский И.А.*//Украинский химический журнал. 1978 , 44, №5, стр. 811-816
27. *Э.А.Масимов, В.В.Прудько, Р.Л.Тагиров, С.М.Мусаева*// Вестник Бакинского Университета, 2004 ,№1, стр. 116-121
28. *В.В.Прудько* // Bakı Universitetinin xəbərləri 2005, №2, səh. 161-167.
29. *Məsimov E.Ə., Prudko V.V.*// Odlar Yurdu Universitetinin elmi və pedaqoji Xəbərləri, Bakı, 2003, №8, səh. 83-87.
30. *Ренский И.А., Рудницкая А.А.*//Физалков Ю.Я. Ж.Физ.химии, 2003, т.77, №2, с.379-381.
31. *Вукс М.Ф.*//Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах Л.: изд. Ленинград. ун-та, 1977, стр. 320.

# **MAKROMOLEKUL MƏHLULLARINDA İŞİĞİN SƏPİLMƏSİ**

**Məsimoğlu E.Ə., Prudko V.V., Mahmudov R. H.**

---

Yığılmağa verilib: 01.07.2007. Çapa imzalanıb: 11.07.2007  
Formatı: 60x90<sup>1/16</sup>. Əla növ kağız. Rizoqraf çap üsulu.  
Şərti çap vərəqi: 6,3. Tirajı 100 nüsxə. Sifariş № 38.

**“LƏMAN NƏŞRİYYAT POLİQRAFİYA ” MMC - də  
çap edilmişdir.**