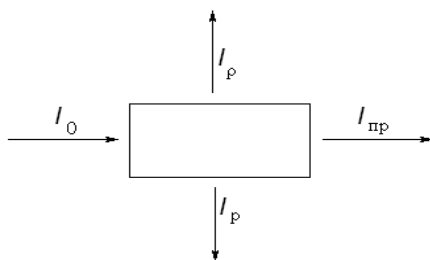


Лабораторная работа по теме «Оптика»

Прохождение света через дисперсную систему сопровождается такими явлениями как поглощение, рассеяние, преломление и отражение.

Особенности этих явлений для коллоидных систем обусловлены особенностями их строения – гетерогенностью и дисперсностью. Поскольку дисперсные системы обладают пространственной неоднородностью, то им свойственна и оптическая неоднородность. На оптические свойства таких систем влияют структура, размер и форма частиц дисперсной фазы.

Рассмотрим некую систему, на которую падает луч света интенсивностью I_0



На выходе из этой системы вдоль направления падающего луча будем наблюдать прошедший свет, интенсивность которого $I_{\text{пр}}$ меньше величины I_0 на интенсивность поглощенного и рассеянного света ($I_{\text{пог}}$ и $I_{\text{р}}$, соответственно). Явление отражения и преломления света пока рассматривать не будем. Рассеянный свет будет виден во всех точках, кроме направления падающего света, но интенсивность его максимальна на перпендикулярном направлении. Рассмотрим каждый из этих световых потоков отдельно.

Рассеяние света

Если световая волна встречает на своем пути препятствие, она его огибает и частично отражается. В зависимости от размера этого препятствия доля каждого из этих процессов может быть различна. Так, если размер частиц много меньше длины волны, свет проходит сквозь такую систему не замечая препятствий. Поэтому истинные растворы свет не рассеивают. Если размер частиц сопоставим с длиной волны света, то световые волны активно огибают такие препятствия и изменяют свое направление, наблюдается дифракция света. Если же размер частиц много больше длины волны падающего света, наблюдается преимущественно отражение.

Таким образом, при исследовании оптических свойств коллоидов решающее значение имеет соотношение размера частиц и длины волны падающего света. В таблице 1 приведены значения длин волн и энергии кванта этих волн для различных цветов, составляющих видимый свет. Обратим внимание, что те системы, которые рассеивают фиолетовый свет, необязательно будут рассеивать красный. Белый свет не монохроматический, состоит из лучей всех длин волн. Поэтому системы с большими размерами частиц могут рассеивать все цвета одинаково, и тогда рассеянный свет будет белым. Но возможны ситуации, когда будет рассеиваться только часть лучей, начиная с самых коротких волн. И тут цвет рассеянного света может быть самым разным.

Таблица 1.

Цвет	Длина волны, нм	Энергия кванта, эВ
Красный	770–620	1,61–2,00
Оранжевый	620–575	2,00–2,12
Желтый	575–550	2,12–2,25
Зеленый	550–510	2,25–2,43
Голубой	510–480	2,43–2,58
Синий	480–450	2,58–2,75
Фиолетовый	450–380	2,75–3,26

В коллоидных системах светорассеяние проявляется в виде *опалесценции* – матового свечения раствора при его боковом освещении.

Опалесценция присуща всем коллоидным растворам в видимом свете, так как размер коллоидных частиц (10^{-9} – 10^{-7} м) сопоставим с длиной волны видимого света (10^{-8} – 10^{-6} м). При освещении коллоидного раствора монохроматическим светом цвет опалесценции всегда совпадает с цветом падающего света. Если же освещать коллоидный раствор белым светом (который состоит из всех цветов радуги и не является монохроматическим), то цвет опалесценции зависит от размера частиц.

Теорию светорассеяния на частицах, размер которых меньше длины волны падающего света, разработал Д. Рэлей, и основное уравнение для рассеяния света носит его имя

$$I_p = I_0 K \left(\frac{vV^2}{\lambda^4} \right) \sin^2 \alpha ,$$

где I_0 и I_p – интенсивности падающего и рассеянного света (см. выше);

K – константа, зависящая от показателей преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды (при равенстве показателей преломления $K = 0$);

ν – частичная концентрация (число частиц в единице объема);

V – объем частицы;

λ – длина волны падающего света;

α – угол наблюдения по отношению к падающему лучу.

Это уравнение справедливо для разбавленных растворов с неметаллическими сферическими частицами.

Из уравнения Рэлея следует ряд важных выводов. Так, при равенстве показателей преломления среды и частиц в гетерогенной системе может отсутствовать рассеяние света. Светорассеяние пропорционально концентрации частиц, квадрату объема частицы (или шестой степени их радиуса) и обратно пропорционально четвертой степени длины волны падающего света. Отсюда можно заключить, что наиболее интенсивно происходит рассеяние света малых длин волн. В видимой части спектра меньшую длину волны имеют голубые лучи; следовательно, они больше подвержены рассеянию, чем желто-красные. Этим объясняются оранжево-красноватая окраска многих бесцветных золь и минералов в прямом проходящем свете (красные лучи слабо рассеиваются) и голубоватая – при наблюдении сбоку. С этими явлениями связаны голубой цвет неба и красные цвета восходов и закатов. Дело в том, что атмосфера – это коллоидная система. Гетерофазу составляют частицы пыли, льда, капли воды и пр. Солнечный свет рассеивается в атмосфере и мы наблюдаем опалесценцию.

Синий цвет неба связан с тем, что наиболее сильно рассеиваются фиолетовые и синие лучи. Интенсивное рассеяние начинается, когда размер частиц достигает половины длины волны. В атмосфере частицы достаточно маленькие, поэтому свет с большими, чем у синего, длинами волн практически не рассеивается.

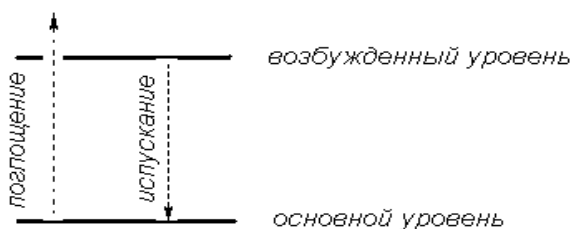
Менее всех в атмосфере рассеивается красный свет, поэтому его видно дальше всего, и из-за этого все сигналы опасности имеют красный цвет (стоп сигналы машин и светофоров, огни, обозначающие вышки и мачты и пр.). Покраснение солнца на восходе и закате вызвано тем, что в этом случае мы наблюдаем прошедший свет, из которого благодаря светорассеянию в приземных слоях атмосферы удалена синяя часть спектра.

При размерах частиц более $0,1\lambda$ световой волны возрастает роль процессов отражения света. В таких растворах уменьшается опалесценция и усиливается отражение, что проявляется в виде мутности раствора (например, в суспензиях, грубых взвесьях). С другой стороны, из уравнения Рэлея видно, что с уменьшением размеров частиц интенсивность светорассеяния ослабевает пропорционально величине V^2 . Ту область размеров частиц, для которой интенсивность рассеянного света максимальна, называют рэлеевской областью.

Уравнение Рэля позволяет определить по экспериментальным данным размеры частиц, т. е. их объем V и радиус R , если известна концентрация частиц n . Может быть решена также обратная задача – при известных R и V определяют концентрацию n . Уравнение Рэля – это основа оптических методов анализа дисперсных систем, таких, как нефелометрия и др.

Явление опалесценции надо четко отличать от флуоресценции.

Флуоресценция – это свечение растворов (в основном истинных) в проходящем свете. Причиной флуоресценции является поглощение кванта падающего света, благодаря чему электрон переходит на более высокую орбиталь, переводя молекулу из основного в возбужденное состояние.



Это возбужденное состояние молекулы существует очень короткое время, после чего испускается квант света и молекула переходит в основное состояние. Флуоресценция – это внутримолекулярный процесс. Для возбуждения флуоресценции необходимо, чтобы энергии падающего кванта хватило бы для перехода электрона, т. е. энергия падающего кванта должна быть больше или равна разности энергий возбужденного и основного уровней. При этом испускается квант света всегда одной и той же длины волны (а значит – цвета), соответствующей разности энергий возбужденного и основного состояний, поэтому для появления флуоресцентного свечения длина волны падающего света должна быть меньше или равна длине волны испускаемого. Следовательно, синее флуоресцентное свечение можно увидеть в фиолетовом и синем падающем свете (и белом, так как в нем есть синий и фиолетовый свет), а красное – при любом видимом свете.

Таким образом, при флуоресценции цвет светящегося раствора (если он есть) при всех цветах падающего света одинаков, тогда как при опалесценции он совпадает с цветом падающего монохроматического света.

Поглощение (абсорбция) света

Интенсивность света, прошедшего через какую-то однородную среду – жидкость или раствор, всегда меньше интенсивности падающего света I_0 . Это связано с явлением поглощения света средой. Каждая среда в зависимости от своих физических и химических свойств избирательно поглощает определенную часть спектра падающего света. Поглощение света гомогенной средой описывается законом Ламберта – Бугера – Бэра

$$D = \varepsilon dc ,$$

где D – оптическая плотность $D = \ln \frac{I_0}{I_{np}}$;

c – концентрация;

d – толщина образца;

ε – коэффициент молярного поглощения (коэффициент экстинкции).

Коэффициент экстинкции для данного вещества зависит от длины волны и эта зависимость определяет вид спектра поглощения. Для многих растворов спектры поглощения являются очень специфичной качественной характеристикой, так как указывают на наличие и природу определенных атомных группировок.

Высокодисперсные золи также поглощают часть проходящего света и для них, как и для молекулярных растворов, справедлив закон Ламберта – Бугера – Бэра. Однако в дисперсных системах возможны отклонения от этого закона, так как интенсивность проходящего света уменьшается не только в результате его поглощения, но и за счет рассеяния света частицами дисперсной фазы.

Вследствие этого для окрашенных коллоидов в уравнение Ламберта – Бугера – Бэра кроме коэффициента светопоглощения вводят коэффициент светорассеяния A

$$D = (\varepsilon + A)dc .$$

Поглощение света в коллоидных растворах осложняется также зависимостью поглощения от дисперсности. Многие золи металлов, избирательно поглощая свет определенной длины волны и пропуская остальную часть спектра, приобретают цвет, дополнительный к поглощаемым лучам (золи, поглощающие красную часть спектра, окрашены в синие и зеленые цвета, и наоборот). Максимум поглощения окрашенных золь зависит от дисперсности, а именно: чем меньше размер частиц золя, тем сильнее поглощаются более короткие волны. Поэтому золи одного и того же вещества могут иметь разную окраску при различной дисперсности, например, высокодисперсный золь золота поглощает синюю часть спектра и пропускает красную, поэтому окрашен в красный цвет; с увеличени-

ем размеров частиц золи золота начинают поглощать красную часть спектра и приобретают синюю окраску в проходящем свете.

Белые золи не поглощают света. Для них коэффициент поглощения $\varepsilon = 0$ и уменьшение интенсивности света, проходящего через такой золь, обусловлено только светорассеянием. Окраска многих минералов, цветных стекол, драгоценных камней и самоцветов, содержащих включения из высокодисперсных металлов, также связана с явлениями избирательного поглощения и рассеяния света. Так, ярко окрашенный рубин представляет собой коллоидный раствор Cr и Au в Al_2O_3 .

Практическая работа

«Определение типа раствора оптическим методом»

Тип раствора коллоидный, истинный или истинный флуоресцирующий определяют по наличию или отсутствию конуса Фарадея-Тиндаля, а также по окраске светящейся полосы. Источником света служит фотоэлектрический колориметр с набором светофильтров.

Склянку с исследуемым раствором поместите на пути его узкого пучка света. Наблюдения производят под углом 90° к направлению светового луча.

С помощью барабана, расположенного на передней стенке прибора справа, переставляя светофильтры запишите цвет светящейся полосы (в объеме раствора, а не на стенке сосуда) в зависимости от окраски подаваемого в систему монохроматического луча.

Результаты наблюдений запишите в таблицу и по данным определите тип раствора.

Если светящаяся полоса отсутствует во всех случаях, то светорассеяния не происходит, таким образом, раствор истинный.

Если светящаяся полоса в растворе появляется и ее цвет совпадает с окраской подаваемого в систему монохроматического луча для всех светофильтров, в том числе и красного, то раствор коллоидный, т.е. имеет место опалесценция.

Если цвет светящейся полосы остается практически одним и тем же для разных светофильтров, а в красном свете полоса не появляется, то имеет место флуоресценция, т.е. раствор истинный, но флуоресцирующий.

