

Лекція

Тема “Оптичні властивості дисперсних систем”

План

1. Загальні положення
2. Розсіювання світла колоїдними частинками
3. Вплив параметрів у рівнянні Релея на поглинання :
 - а) Показника заломлення
 - б) Довжини хвилі
 - в) Концентрації
 - г) Розміру частинок

1. Загальні положення

Деякі колоїдні розчини достатньо інтенсивно забарвлені. Наприклад, при товщині шару 1 см присутність жовтого гідрозолу сульфїду миш'яку або червоного гідрозолу золота можна представити візуально за їх забарвленням навіть при сильному розведенні (одна частина As_2S_3 в $S \cdot 10^5$ частинок H_2O і 1 частина Au в $1 \cdot 10^8$ частинах H_2O). Однак існує багато безбарвних золь. В той же час істинні розчини більшості речовин бувають інтенсивно забарвлені.

Як відрізнити синій істинний розчин мідного купоросу у воді від синього гідро золь берлінської лазурі? Чому білі безбарвні гідрозолі сірки і каніфолі при спостереженні збоку мають блакитний відтінок? Чи можна побачити окрему міцелу золь – злипання первинних частинок? Як пояснити мерехтіння постарілого гідрозолу V_2O_5 і суспензії PbI_2 у воді, яке відбувається при перемішуванні розчина скляною паличкою?

Відповіді на ці питання можна отримати вивчаючи оптичні властивості дисперсних систем.

Властивості дисперсних систем (колоїдних розчинів) використовуються для визначення концентрації, розмірів і форми частинок, молекулярних мас ВМС, і міцел колоїдних ПАР, молекулярно-масового розподілення, і інших цілей.

Теорія оптичних властивостей дисперсних систем і перш за все розсіювання світла, в сучасній фізиці розроблена достатньо глибоко. Однак виявлені кількісні співвідношення дуже складні, а труднощі, які виникають при описі властивостей грубо дисперсних і висококонцентрованих систем іноді і зовсім нездоланні. Тому ми розглядаємо лише найпростіші випадки розсіювання світла “релеївськими” частинками, а також на якісному рівні охарактеризуємо важкі сторони проблеми.

Коли проміні світла, які представляють собою електромагнітні коливання, досягають шару дисперсної системи, то можливе відображення, яке описується законами геометричної оптики, заломлення, пропускання, яке супроводжується частковим поглинанням і розсіюванням.

Поглинання світла, при якому енергія світла перетворюється у теплову енергію, названий *консуптивним*, а явище при якому частина енергії електромагнітних коливань знову випромінюється у вигляді електромагнітних коливань (методом розсіювання світла, флуоресценції, комбінаційного розсіювання світла) вважають *консервативним* поглинанням. Відомо з курсу фізики, що тіло, яке повністю поглинає падаюче на нього біле світло виглядає чорним, а що відбиває світло - білим, а те, яке пропускає всі проходячи через нього проміні - прозорим.

Забарвлення того чи іншого тіла пов'язано вибірковою поглинанням з певними довжинами хвиль, внаслідок чого частина змішаного білого світла (сонячного) залишається не поглиненою, не скомпенсованою, його наше око сприймає як колір тіла.

У дисперсних системах спостерігається 2 типа поглинання світла , і при цьому ми маємо переважно поглинання і розсіювання світла. Золі можуть бути безбарвними (золі SiO_2 , S, каніфолі) і забарвленими (золь берлінської лазурі - синя, сульфід As-жовтий, сульфід Sb оранжево - червоний, і разом з тим розсіюють світло.

Згідно з законом Бугера-Ламберта-Бера, інтенсивність світла, що пройшло через тонкий шар розчину товщиною l дорівнює

$$I_{\text{пр}} = I_0 \times e^{-kc} = I_0 \times 10^{-Ecl} \quad (1)$$

де I_0 – інтенсивність падаючого пучка монохроматичного світла;

k - коефіцієнт ослаблення або показник поглинання світла;

c - концентрація поглинаючих частинок

Оптична густина розчину дорівнює

$$A = \lg(I_0 / I_{\text{пр}}) = 0.4343 \ln(I_0 / I_{\text{пр}}) = 0,4343kl \quad (2)$$

Останнім часом в спектрофотометрії замість терміна “ оптична густина” прийнятий термін “ оптичне поглинання” світла (absorbance), звідки і позначення “A” замість прийнятого раніше “D” .

Величину A називаємоють також *екстинцією*, а E (іноді і k) – *коефіцієнтом екстинції*.

Якщо ослаблення світла відбувається за рахунок розсіювання світла, а розчин досить розбавлений (частинки оптично не взаємодіють і не відбувається багаторазового розсіювання, то у рівнянні (1) коефіцієнт k змінюється на коефіцієнт τ , який називається показником *розсіювання* або *мутністю*

$$I_{\text{пр}} = I_0 \times e^{-\tau l} \quad (3)$$

Якщо має місце і поглинання і розсіяння падаючого світла, то при певних умовах справедливо співвідношення

$$I_{\text{пр}} = I_0 e^{-(k+\tau)l} \quad (4)$$

Розмірність k і τ – довжина⁻¹.

Параметр k можна визначити як величину, зворотню значенню товщини поглинаючого шару, на якій первинна інтенсивність світла зменшується у e разів (тобто у 2.718..... разів).

Оптичні властивості колоїдних об'єктів визначаються основними ознаками колоїдного стану – гетерогенністю і дисперсністю.

2. Розсіяння світла колоїдними системами

Явище розсіяння світла або *опалесценції* було виявлено на гідрозолях золота М. Фарадеєм у 1857 р. і далі досліджувалось Дж. Тінделем(1868р.), який встановив, що при спостереженні збоку колоїдних розчинів освітлених у темряві проекційним ліхтарем виникає мутна світлова смуга, названа згодом “конусом Тінделя”.

Термін “опалесценція” походить від слова *opalus*- латинської назви мінералу опал, який має молочно-блакитний або жовтувато-білий колір.

За допомогою конусу Тінделя можна відрізнити синій гідрозоль берлінської лазурі $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ від схоже забарвленого синього розчину мідного купоросу, CuSO_4 .

Якщо світло не розсіяне, то світловий промінь збоку не видний. Середовище, яке не розсіює світла називається *оптично порожнім*. Однак на практиці оптично порожніх середовищ не існує. Будь-яка рідина і навіть газ можуть розсіювати світло за рахунок флуктуацій густини або концентрації, не кажучи вже за рахунок випадкових забруднень, наприклад , найдрібніших

порошинок . Світло, розсіяне маленькими частинками , поширюється в різні боки від них, ніби збільшуючи їх розміри.

Проходження світлового променя через матеріальне середовище призводить до поляризації атомів і молекул: електромагнітна хвиля спричиняє зміщення зарядів в атомах і молекулах. Під дією вектора електричної напруженості E світлової хвилі виникає поляризація середовища, і молекули набувають змінний дипольний момент. Поляризація виникає з частотою, яка дорівнює частоті падаючого світла. Відповідно до електромагнітної теорії, такий диполь сам є джерелом нового випромінювання з такою ж частотою.

У 1889-1894 р. Релей розробив теорію розсіяння монохроматичного світла для невеликого об'єму розбавленої дисперсної системи, утвореної маленькими сферично оптичними ізотропними непровідними частинками безбарвної речовини. Такі частинки називають "релеївськими". Умова оптичної ізотропності частинок необхідна, щоб вектор поляризації був паралельним вектору електричної напруженості первинної хвилі . Припущення про малість розмірів необхідне, щоб можна було вважати однаковою напруженість електромагнітного поля в будь-якій точці об'єму зайнятого частинкою.

Теорія справедлива для частинок с радіусом r , пов'язаним з довжиною хвилі світла λ , співвідношенням

$2\pi r < 0.3 \lambda$; $I_{\text{рас}} = I_0 \tau l$. Для видимої області ($\lambda = 400-750\text{nm}$) необхідно, щоб виконувалась умова $r < 20-40\text{nm}$. Умова розбавленості дисперсної системи і малого об'єму необхідна, щоб можна було нехтувати вторинним розсіянням і знайти вираз для інтенсивності світла, розсіяного однією частинкою.

З теорії Релея випливає , що мутність τ дорівнює

$$\tau = [24\pi^3 V^2 / \lambda^4] \cdot v [(n_1^2 - n_0^2) / (n_1^2 + 2n_0^2)]^2 = 24\pi^3 V / \lambda^4 c_v \cdot [(n_1^2 - n_0^2) / (n_1^2 + 2n_0^2)]^2$$

де c_v – об'ємна частка розсіючої дисперсної фази;

n_1, n_0 – показники заломлення дисперсійного середовища і дисперсійної фази відповідно; величина n – для речовин молекули, яких не мають постійного дипольного моменту, пов'язана з діелектричною проникністю співвідношенням $n^2 \approx \epsilon$;

V – об'єм частинок

3. Роль параметрів рівняння Релея у формуванні значення τ

Показник заломлення

Чим більше відмінність n_1 від n_2 , тим більша мутність і сильніше розсіювання світла і навпаки при інших рівних умовах.

Наприклад, емульсія гліцерину в CCl_4 стабілізована олеатом натрію, прозора, оскільки $n_1 \approx n_0$. В емульсії суміші ефірних масел (5 об %) у воді, що містить 80% цукру (2 частини інвертованого цукру і 1 частина сахарози), з желатиною або гуміарабіком як емульгатором при $25^\circ C$ $n_0 = n_1$. У межах $\pm 5^\circ C$ значення n не змінюється, але поза цими межами емульсія стає мутною.

Додавання солей змінює значення n_0 і спричиняє розсіянню світла в тих емульсіях, де раніше розсіяння не спостерігалось.

Водяні розчини ВМС і міцели колоїдних ПАР слабо розсіюють світло, оскільки вони сильно гідратовані унаслідок чого знов таки $n_1 \approx n_0$ на відміну від типових золів. Узагалі частинки дисперсної фази для яких

$$\frac{n_1}{n_0} - 1 \ll 1, \text{ прийнято вважати "оптично м'якими"}$$

Довжина хвилі

В рівнянні Релея значення λ -йде в четвертому ступені . Таким чином , монохроматичне світло при $\lambda=400$ нм буде розсіюватися при інших рівних умовах у 12 разів сильніше ніж при $\lambda=750$ нм. Сонячне світло , яке ми бачимо – біле світло. За допомогою призми розкладається від 750нм до 400нм. Тому у результаті розсіювання світла синьо-фіолетова частина спектру розсіюється значно більше , ніж червона.

Звідси і блакитний відтінок безбарвних зольє сірки , каніфолі , мастики AgCl при спостереженні збоку.

Концентрація

При однакових об'ємах частинок і значеннях інших параметрів τ у стільки разів більше , у скільки разів вище об'єм (V) або концентрація (C), ці співвідношення використовують при відповідних вимірюваннях. У концентрованих колоїдних розчинах порушуються умови, прийняті у рівнянні Релея. Тут можлива інтерференція , крім того, розсіяне однією частинкою світло може знову розсіюватися на іншій частинці. Наприклад , при проходженні частинки через щільну хмару на багато крапельок води зовсім не падає пряме сонячне світло , а тільки світло , що розсіяне іншими крапельками. Коли інтенсивність розсіяного світла пропорційна кількості частинок , то має місце розсіювання, а якщо не пропорційна , то ми маємо випадок багаторазового розсіювання.

Розміри частинок

Зменшення розмірів частинок послабляє мутність. Істинні розчини (з молекулярною ступеню дисперсності) практично не розсіюють видиме або ультрафіолетове світло, однак вони розсіюють рентгенівські промені з довжиною хвилі $\lambda= 0.04-0.06$ нм. Так як $I_{роз}$ пропорційна об'єму частинок, а $V=(4/3)\pi r^3$, то $I_{роз} = r^6$.

Таким чином, при однакових інших умовах, при незмінній концентрації частинок лінійний розмір частинок збільшується у два або три рази, то мутність колоїдного розчину збільшується у 64 рази і у 729 разів відповідно.

Тому хоча при коагуляції золю число частинок у одиниці об'єму і знижується, але ефект збільшення у багато разів перевищує ефект зниження концентрації, і мутність системи різко зростає, що і використовують при реєстрації коагуляції візуальним методом. Зростає мутність і при ізотермічній перегонці (ефект Кельвіна). Зі зростанням r значення τ зростає, хоча формула Релея виправдовує себе лише при $r \approx 0.05\lambda$. Однак при великих значеннях r τ знову зменшується.

Причина зниження τ полягає у тому, що для різних молекул однієї й тієї ж частинки дисперсної фази поляризація відбувається під впливом різних значень вектора електричної напруженості E , і τ вже не пропорціональна V .

Для світла у видимій області максимального розсіювання світла характерне частинкам розміром $240\text{nm} \leq d \leq 450\text{nm}$. Однак для деяких дисперсних систем BaSO_4 (суспензія) максимум розсіювання світла спостерігається при d від 500 до 1000 нм.

Загальна теорія розсіювання світла була дана Густавом Мі у 1908р. Вона справедлива для сферичних частинок будь-якого розміру, а також для електропровідних і забарвлених частинок будь-якої форми. Теорія Г.Мі дозволяє інтерпретувати й оптичні ефекти, що виникають при проходженні світла через золі металів. Тут металеве відбивання і консумптивне поглинання світла переважають над розсіюванням світла. Забарвлені золі неметалів є проміжним випадком між забарвленими золями металів і "білими" золями неметалів.

Для релеївських частинок величина τ пропорційна λ^{-4} і для поглинання світла маємо наступне співвідношення

$$A = \lg(I_0/I_{\text{пр}}) = 0.4343 K_V \cdot V^2 \lambda^{-4}$$

де K – константа і для більш великих частинок закон Релея не виправдовується, і для величини A при фіксованих значеннях I , V і v справедливе рівняння У.Хеллера

$$A = \text{const} \cdot \lambda^{-n}$$

Показник ступеня n при λ не рівне 4, а поступово знижується.

Для випадку сильної відмінності n_1 і n_0 , коли $n=0$, $\lambda^n=1$ і розсіяння від довжини хвилі не залежить, то спостерігаємо явище відбиття світла.

Колоїдні частинки досліджують за допомогою ультрамікроскопії, нефелометрії, турбідиметрії, електронної мікроскопії.

Контрольні запитання до теми

1. Які оптичні явища спостерігаються при проходженні променя світла через дисперсну систему? Які методи дослідження дисперсних систем засновані на цих явищах?
2. Які рівняння використовують для визначення характеристик розсіювання світла?
3. За допомогою яких параметрів можна кількісно охарактеризувати розсіювання світла в системі?
4. Які оптичні методи використовують для визначення розмірів частинок дисперсних систем?
5. Як за допомогою рівняння Релея можна розрахувати радіус сферичної частинки?
6. За яких умов застосовне рівняння Релея для опису оптичних властивостей золів?

