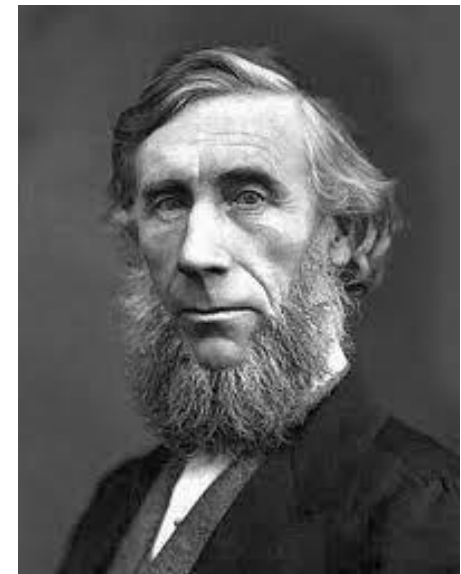


ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ



ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Дисперсные системы неоднородны по фазовому составу, поэтому обладают оптической неоднородностью.

На оптические свойства влияют структура, размер и форма частиц.

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

Преобладание какого-то из этих явлений зависит от соотношения между длиной волны падающего света и размером взвешенных частиц.

В *грубодисперсных системах* размер частиц превышает длину волны видимой части спектра. Это способствует *отражению* света от поверхности частиц.

В *высокодисперсных* золях частицы соизмеримы с длиной волны видимого света, в результате чего преобладает *светорассеяние*.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Рассеяние света свойственно любой среде.

Но интенсивное светорассеяние происходит когда луч света проходит через дисперсную систему, частицы которой имеют размеры меньше длины волны падающего света и удалены друг от друга на расстояния, значительно превосходящие длину волны.

При этом световой луч, встречая на своем пути частицу, как бы огибает ее и несколько изменяет свое направление.

Явление светорассеяния особенно присуще коллоидно-дисперсным, или ультрамикрогетерогенным системам, с размером частиц **1-100** нм.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

В коллоидных растворах светорассеяние проявляется в виде *опалесценции* — матового свечения, чаще всего голубоватых оттенков, которое можно наблюдать при боковом освещении золь на темном фоне.

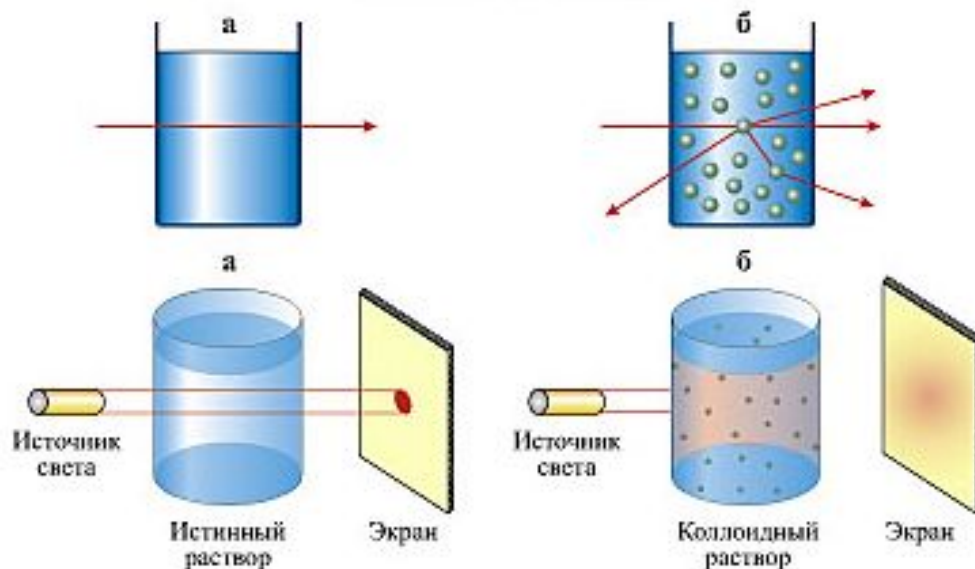
При этом, если тот же золь рассматривать в прямом проходящем свете, он может иметь красновато-желтую окраску.

Причиной опалесценции является рассеяние света вследствие его дифракции в микронеоднородной среде коллоидного раствора.

Светорассеяние легко обнаруживается, если через дисперсную систему пропустить интенсивный пучок световых лучей. Наблюдая систему под некоторым углом к направлению лучей падающего света, можно увидеть ярко светящуюся полосу. Это явление называется **явлением Тиндаля**. В истинных растворах, молекулярных смесях и чистых жидкостях светорассеяние ничтожно, он обнаруживается только специальными приборами. Явление Тиндаля в таких системах не наблюдается, поэтому **это явление применяется для определения коллоидного характера системы**.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

С опалесценцией связано специфичное для коллоидных систем явление — **конус Тиндаля (эффект Тиндаля)**.



Рассеянный свет распространяется неравномерно в разных направлениях — вдоль направления луча проходит больше света, чем под углом **90°**. При этом происходит частичная поляризация рассеянных колебаний.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ



ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ



ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Теория светорассеяния была разработана **Д. Рэлеем (1871)**.

Уравнение Рэлея для интенсивности рассеянного света имеет вид:

$$I = I_0 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{\nu V^2}{\lambda^4}$$

где I_0 — интенсивность падающего света;

n и n_0 — показатели преломления соответственно дисперсной фазы и дисперсионной среды;

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

V — объем одной частицы;

λ — длина волны падающего света.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

По уравнению Рэлея интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна числу коллоидных частиц в единице объема и зависит от размеров коллоидных частиц. Но это уравнение применимо только для коллоидных растворов и не может быть использовано для грубодисперсных систем, потому что это уравнение применимо для частиц, размер которых составляет не более **0,1** длины световой волны, т.е. для частиц размером не более **40-70** нм. Для частиц большего размера зависимость от длины волны будет в меньшей степени.

Когда частицы становятся очень большими, светорассеяние переходит в отражение, которое не зависит от длины волны. Вместе с тем, по мере уменьшения размера частиц интенсивность светорассеяния также падает, поэтому максимальным светорассеянием обладают коллоидные частицы.

Если коллоидная система освещается естественным светом, то рассеянный свет оказывается *поляризованным*. Степень поляризации зависит от угла, под которым производятся наблюдения. Более полная поляризация происходит тогда, когда наблюдение ведется под углом **90°С**. Из уравнения Рэлея можно сделать следующие выводы:

1. Для частиц определенного размера интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна концентрации золя. Это положение можно использовать для определения концентрации дисперсной фазы с помощью измеренного светорассеяния.

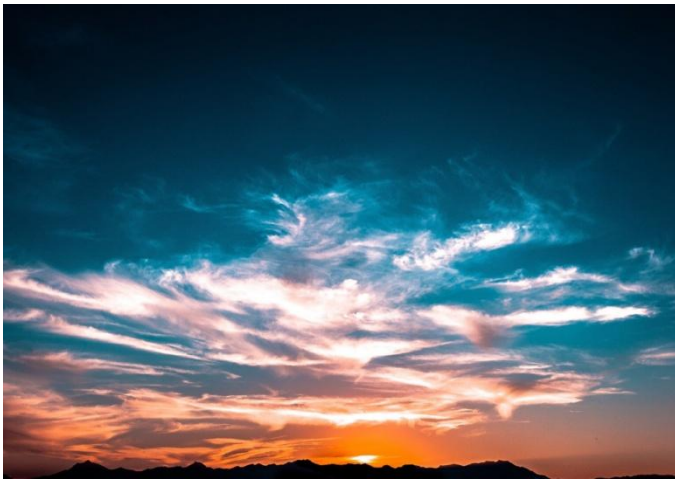
2. Интенсивность рассеянного света прямо пропорциональна квадрату объема частицы или для сферических частиц их радиусу в шестой степени. Уменьшение размера частиц при постоянной весовой концентрации золя ведет к уменьшению светорассеяния. Уравнение Рэлея можно представить в виде:

$$I = I^0 v v^2 K$$

Если при постоянной концентрации дисперсной фазы объем частиц за счет дробления уменьшится в X раз, то численная концентрация увеличивается во столько же раз, а светорассеяние уменьшится столько же раз. Это полностью совпадает с тем, что с чем выше дисперсность золя, тем он меньше рассеивает свет. При размере частиц, превышающих длину световой волны, светорассеяние переходит в отражение, интенсивность рассеянного света уменьшается. Коллоидной степени дисперсности соответствует максимальное светорассеяние, поэтому это качество является одним из чувствительных способов обнаружения коллоидной природы системы.

3. Бесцветные коллоидные системы при опалесценции под действием белого света при боковом освещении обнаруживают синеватую окраску. Поскольку величина I обратно пропорциональна длине волны λ , то рассеиваются в основном короткие (синеватые) волны.

Эти коллоидные растворы в проходящем свете окрашены в красноватый цвет, потому что в результате рассеяния синеватые лучи выбывают из спектра. Преимущественное рассеяние света с малой длиной волны объясняет цвет неба в различное время дня и цвет морской волны.



Голубой цвет неба днем объясняется рассеиванием атмосферой Земли коротких волн солнечного света. Оранжевый или красный цвет неба при восходе или заходе Солнца объясняется светом прошедшим через атмосферу.

Это свойство также используется в световой сигнализации. Больше всего рассеивается синий свет, поэтому при светомаскировке используются синие лампы. Свет от них не виден с большой высоты, потому что проходя через слой частиц пыли, тумана и дыма в атмосфере, он полностью рассеивается. Красный свет, наоборот, плохо рассеивается, поэтому применяется в качестве сигнальных ламп.



4. Опалесценция золей, особенно металлических интенсивнее, чем растворов ВМС из-за большей плотности, следовательно, большего показателя преломления дисперсной фазы зольей.

5. Опалесценция истинных растворов незначительна из-за малого объема частиц. Но если использовать лучи с малой длиной волны, например, рентгеновские лучи, то можно наблюдать светорассеяние.

6. Все сказанное относится к рассеянию света бесцветными коллоидными частицами, не проводящим электрический ток. При специфическом поглощении каких-нибудь лучей зависимость интенсивности светорассеяния от длины волны и объема по уравнению Рэлея нарушается, меняется степень поляризации рассеянного света и др. В частице, проводящей электричество, электромагнитное поле световой волны индуцирует электродвижущую силу. В результате чего в проводнике возникает переменный электрический ток, как и в самом электромагнитном поле. Следствием этого является преобразование электрической энергии в тепловую. В таких условиях короткие электромагнитные волны практически полностью поглощаются. Это свойство проводников, к которым относятся металлы, является причиной их непрозрачности.

7. Светорассеяние в коллоидных растворах и связанное с ним изменение окраски называется **опалесценцией**. **Опалесценция** внешне похожа на **флуоресценцию**, однако они имеют разные природы. **Флуоресценция** явление внутримолекулярное, связанное с избирательным поглощением света флуоресцирующим веществом. Длина волны света, испускаемого веществом всегда больше, чем поглощенного. Флуоресценцию чаще всего вызывает наиболее короткая невидимая часть спектра, а опалесценция наблюдается при освещении коллоида любым светом. Благодаря этому можно отличить флуоресценцию от опалесценции. Если на пути падающего белого света поставить красный светофильтр, пропускающий только длинноволновую часть спектра, то флуоресценция должна исчезнуть, а этот же свет проходя через коллоидный раствор дает светящуюся полосу или **явление Тиндаля**.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Абсорбция света. Уравнение Бугера - Ламберта - Бера. Окраска коллоидных систем.

Когда свет проходит через какое нибудь вещество, он в определенной степени задерживается, поглощаясь этим веществом. Поглощение света зависит от индивидуальных физических и химических свойств вещества и имеет избирательный характер, т.е. каждое вещество поглощает свет определенных длин волн, с чем связана окраска вещества.

- Ламберт, а еще ранее Бугер, установили зависимость между интенсивностью прошедшего света и толщиной среды, через которую этот свет прошел:

$$I = I^0 e^{-Kd}$$

I – интенсивность прошедшего через раствор света

I⁰ – интенсивность падающего света

K – коэффициент поглощения

d – толщина слоя раствора

e – основание натурального логарифма

Согласно закону **Бугера-Ламберта**, если толщина слоя среды растёт в арифметической прогрессии, то интенсивность прошедшего света уменьшается в геометрической прогрессии. Другими словами поглощение во всех слоях среды происходит таким образом, что каждый последующий слой поглощает ту же долю проходящего света, что и предыдущий.

Бэр показал, что в растворах с прозрачным бесцветным растворителем свет поглощается только растворённым веществом, т.е. коэффициент поглощения прямо пропорционален молярной концентрации растворённого вещества:

$$K = E \cdot c$$

E – коэффициент светопоглощения на единицу концентрации
c – концентрация растворённого вещества

Исходя из этого получается уравнение Бугера – Ламберта – Бэра:

$$I = I^0 e^{-Ecd}$$

Логарифмируя уравнение можно получить:

$$\ln(I^0 / I) = Ecd$$

$\ln I^0 / I$ называется оптической плотностью раствора **D** или **экстинкцией**.
Выражение I^0 / I называют светопропусканием раствора или относительной прозрачностью раствора.

Если **C=1** и **d=1**, то **E=0** . Если **E=0**, раствор не поглощает свет, в связи с этим интенсивность прошедшего света и уравнение Бугера – Ламберта – Бэра примет следующий вид:

$$I = I^0$$

Закон Бугера - Ламберта - Бэра применим для гомогенных систем. Опыт показал, что для золь с высокой дисперсностью его можно вполне использовать, но в случае низкодисперсных приложение этого закона очень сложен. В коллоидных и дисперсных системах интенсивность падающего света уменьшается не только за счет поглощения, но и за счет рассеяния света частицами дисперсной фазы. Поэтому, применяя уравнение Бугера - Ламберта - Бэра нужно использовать не только коэффициент светопоглощения, но и коэффициент светорассеяния:

$$I = I^0 e^{-(E+A)cd}$$

Белые коллоидные и дисперсные системы не поглощают свет, для них $E=0$, поэтому уменьшение интенсивности света вызвано только светорассеянием. С явлениями избирательного поглощения и рассеяния

света связана окраска некоторых минералов, например, драгоценных и полудрагоценных камней, самоцветов, содержащих металлические включения с высокой дисперсностью.

Например, в естественных рубинах такими примесями являются соединения железа, в изумрудах - соединения хрома.

Искусственные рубиновые стекла также представляют собой коллоидные растворы золота в стекле. Оптические свойства рубинов применяются в лазерной технике.

Дымчатый кварц, аметист, сапфир представляют собой окрашенные разновидности кварца, где в решетке диспергированы частицы марганца, железа и других металлов.

Бесцветные (белые) неметаллические золи, не проявляющие избирательной абсорбции света, в проходящем свете окрашены в оранжевый свет, а в отраженном свете имеют голубоватую окраску. Это явление объясняется светорассеянием и соответствует **закону Рэлея**.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Из уравнения Рэлея следует ряд выводов.

- при равенстве показателей преломления среды и частиц в гетерогенной системе может отсутствовать рассеяние света.
- наиболее интенсивно происходит рассеяние света малых длин волн

В видимой части спектра меньшую длину волны имеют голубые лучи - 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; красный цвет светофора виден издали и в тумане.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Оптические методы исследования коллоидных систем.

Оптические методы принадлежат к самым распространенным методам исследования состава и структуры веществ и материалов. В коллоидной химии изучается состав и структура не только отдельных фаз, но и межфазных поверхностных слоев и структура дисперсных систем: т.е. определяется

- дисперсность системы (площадь поверхности);
- форма и строение элементов структуры (отдельных частиц);
- пористость, профиль поверхности;
- толщина слоев, их состав и природа сил взаимодействующих компонентов при адсорбции и адгезии;
- структура слоев и ее дефекты
- механические, электрические и другие свойства.

В коллоидной химии рассматриваются оптические методы используемые в дисперсионном анализе для определения:

- формы и размера частиц;
- удельной поверхности;
- концентрации дисперсной фазы.

К ним относятся:

- световая и электронная микроскопия;
- методы, основанные на рассеянии лучей (ультра-микроскопия, турбидиметрия, нефелометрия);
- методы, основанные на дифракции рентгеновских лучей и электронов (рентгенография, электронография);
- метод двойного лучепреломления и др.

Грубые дисперсные системы (суспензии, эмульсии, пыли, пены) обычно исследуются с помощью светового микроскопа. К часто применяющимся методам исследования высокодисперсных коллоидных систем относятся ультрамикроскопия, нефелометрия, турбидиметрия и электронная микроскопия.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Интенсивность рассеянного света измеряют методами нефелометрии и турбидиметрии.

На использовании явления светорассеяния основан метод ультрамикроскопии.

Оптические методы являются наиболее распространенными методами изучения состава и структуры дисперсных систем.

С их помощью можно определить дисперсность системы, форму и строение частиц дисперсной фазы, пористость, толщину и состав адсорбционных слоев и пленок и т. д.

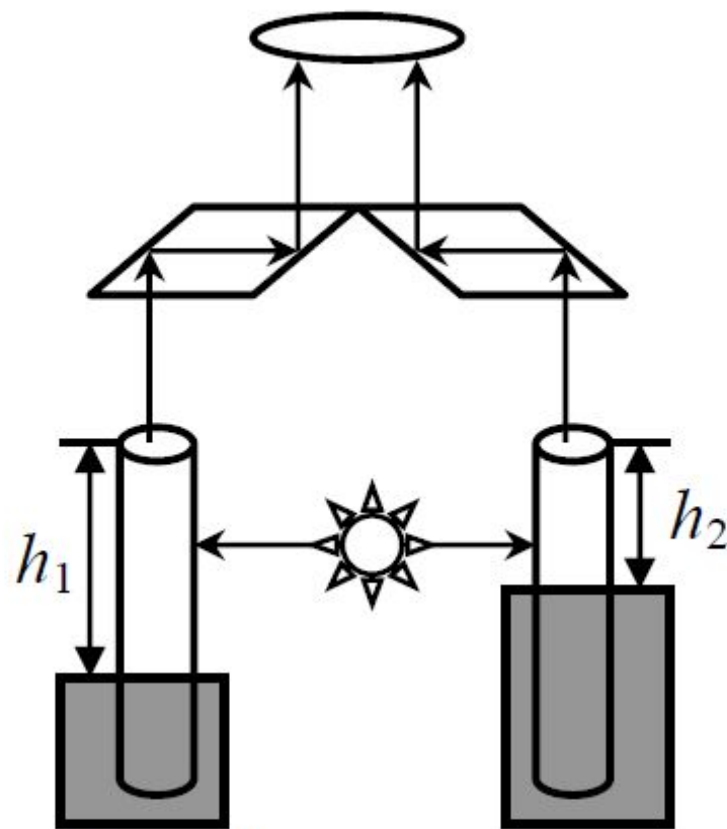
Нефелометрия

Нефелометрия (от др.-греч. νεφέλη — «облако» и μετρέω — «измеряю») — метод исследования и анализа вещества по интенсивности светового потока, рассеиваемого взвешенными частицами.

Действие нефелометра основано на уравнивании двух световых потоков: одного от рассеивающей искомой взвеси, другого со стандартом. Радиус частиц вычисляют исходя из уравнения Релея по пропорции:

$$\frac{J_{cm}}{J_x} = \frac{r_{cm}^3}{r_x^3} \quad \frac{J_{cm}}{J_x} = \frac{C_{cm}}{C_x}$$

$J(I)$ -интенсивность света, r -радиус, c -концентрация частиц (моль/л)



Турбидиметрия

Принцип метода основан на измерении интенсивности света определённой длины волны, ПРОШЕДШЕГО через кювету содержащую коллоидный раствор, чаще всего через суспензию, образованную частицами определяемого вещества.



$$\ln \left(\frac{J_0}{J_{\text{прош}}} \right) = \tau \cdot l$$

$J_0(I_0)$ -интенсивность падающего света, $J_n(I_n)$ -интенсивность прошедшего света через слой с толщиной l , τ -мутность системы

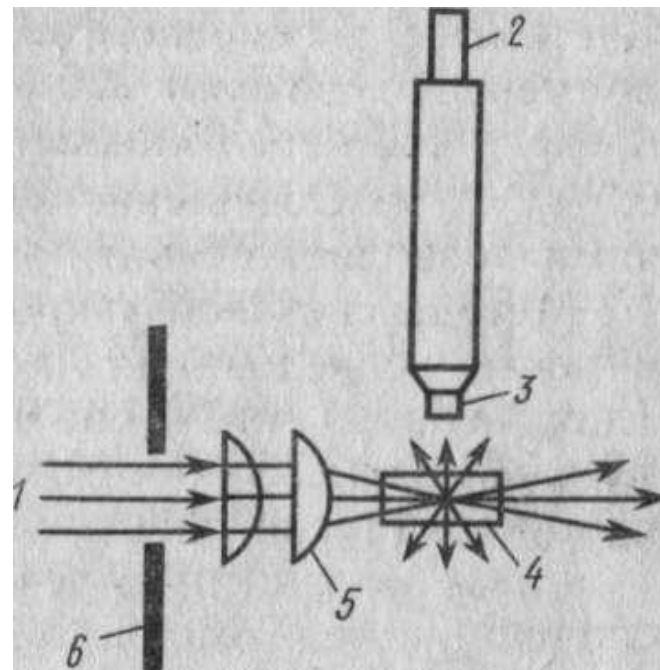


ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Оптическая микроскопия имеет предел разрешения $0,5 \cdot 10^{-6}$ м (500 нм)

Принцип метода ультрамикроскопии состоит в том, что, используя обычный оптический микроскоп, изменяют способ освещения объекта. Вместо проходящего света применяют боковое освещение мощным пучком света.

При таких условиях частицы дисперсной фазы кажутся светящимися точками на темном фоне, которые видны, даже если диаметр частиц много меньше разрешающей силы микроскопа, то есть до 2-3 нм.



Щелевой ультрамикроскоп

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Электронная микроскопия является одним из наиболее совершенных методов определения размера и формы коллоидных частиц. Электронный микроскоп позволяет увидеть отдельные коллоидные частицы, крупные макромолекулы и их структуру.

Разрешающая способность электронных микроскопов очень велика и составляет теоретически 0,143 нм, практически можно достигнуть 0,2 нм.

