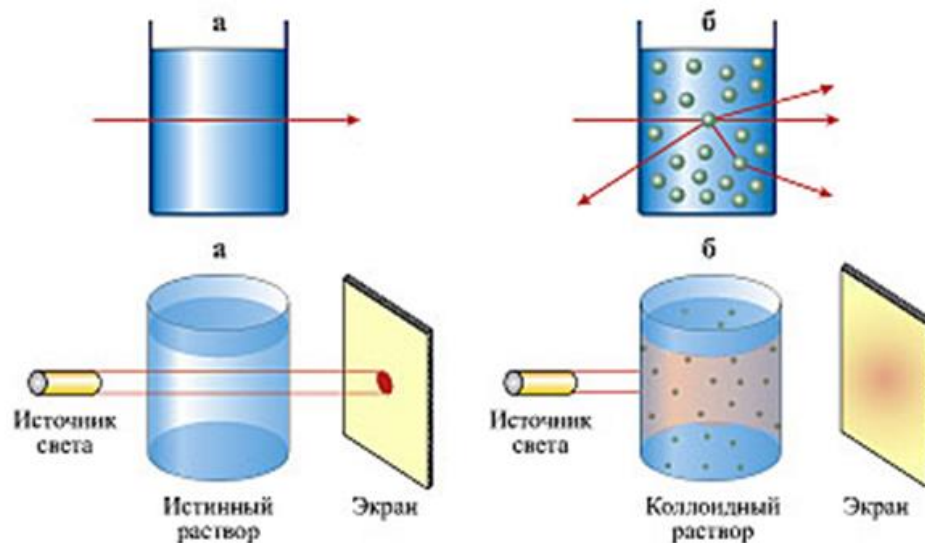


Лекция 14. РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМАХ

Важную роль в дисперсных системах играет рассеяние света. При этом изменяется направление распространения излучения. Данный эффект называется *опалесценцией*. За счет этого эффекта можно наблюдать луч света, проходящий через среду, содержащую взвешенные частицы (*эффект Тиндаля*)

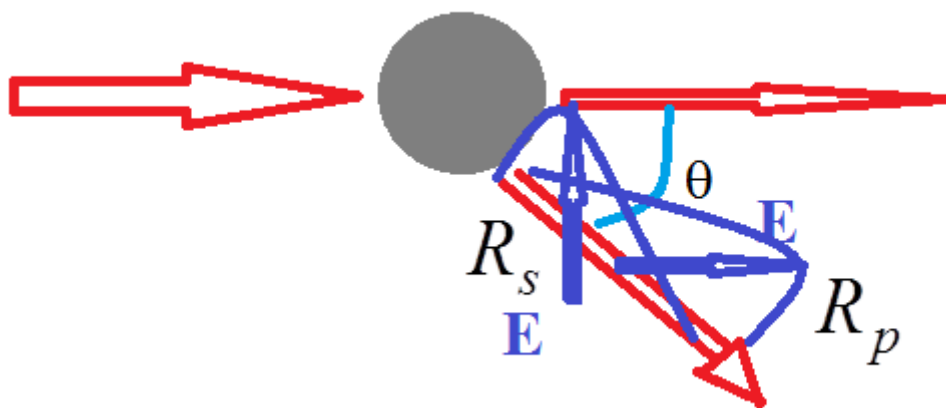


Эффект легко наблюдается в природе и в бытовых условиях.

Рассеяние света характеризуют коэффициентом интенсивности рассеяния

$$R_{sc} = \frac{\text{ПОТОК на угол } \theta}{\text{ПОТОК, падающий на частицу}} \quad (1)$$

$$R_{sc} = \frac{1}{2} [R_s(\theta) + R_p(\theta)]$$



R_s – коэффициент интенсивности рассеяния света, поляризованного перпендикулярно плоскости рассеяния, R_p – коэффициент интенсивности рассеяния света, поляризованного параллельно плоскости рассеяния, θ – угол

рассеяния.

Степень поляризации рассеянного света определяется выражением

$(R_s - R_p) / (R_s + R_p)$. Интенсивность рассеянного света

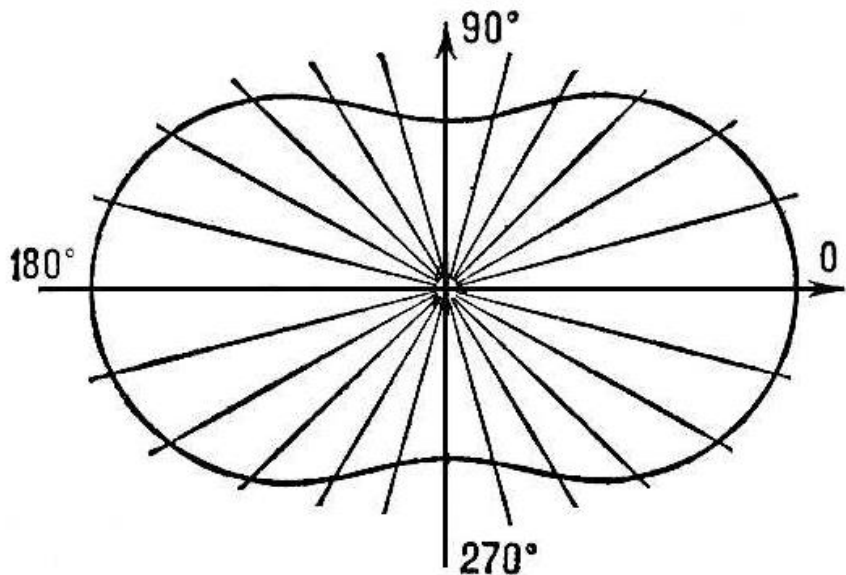
$$I_s = R_s I_0 \frac{\pi d_p^2}{4}, I_p = R_p I_0 \frac{\pi d_p^2}{4} \quad (2)$$

Интенсивность рассеяния (полная, для сферических частиц)

$$R_t = 2\pi \int_0^\pi R_{sc} \sin \theta d\theta. \quad (3)$$

Интенсивность рассеяния зависит от соотношения размера частицы d_p и длины волны излучения λ . Когда размер частиц много меньше длины волны $d_p \ll \lambda$ интенсивность рассеянного (неполяризованного) света была определена Рэлеем (*рэлеевское рассеяние*)

$$I = I_0 \frac{1 + \cos^2 \theta}{2} \left(\frac{n_p^2 - n_e^2}{n_p^2 + 2n_e^2} \right)^2 \frac{1}{k_l^2} \left(\frac{\pi d_p}{\lambda} \right)^6 \propto \frac{1}{\lambda^4}, \quad (4)$$

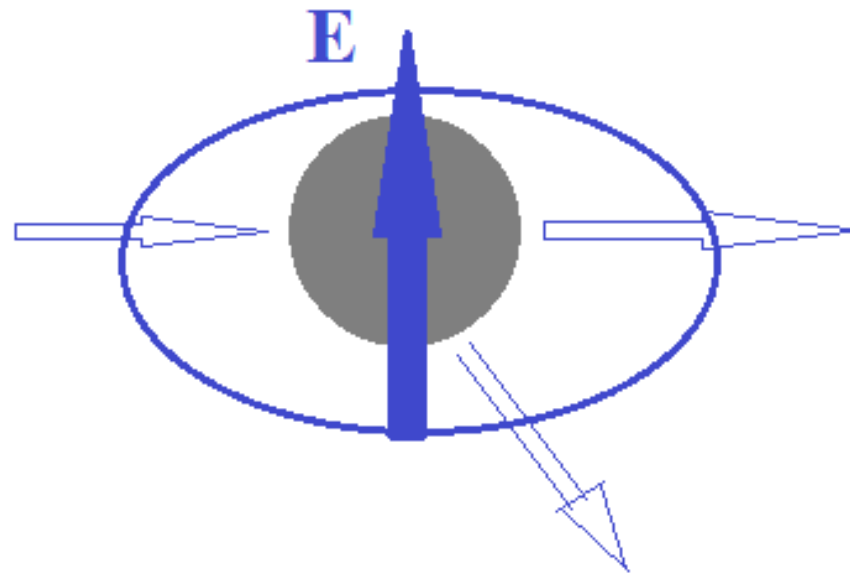
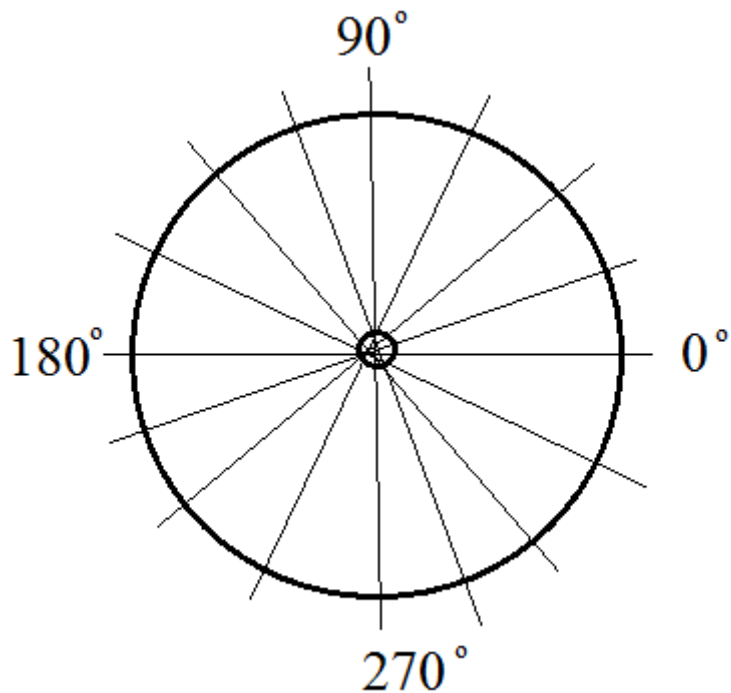


где $k_l = \frac{2\pi}{\lambda}$, n_p, n_e показатели преломления частицы и среды.

Важно: интенсивность рассеяния пропорциональна квадрату объема частиц (шестой степени размера) и обратно пропорциональна четвертой степени длины волны.

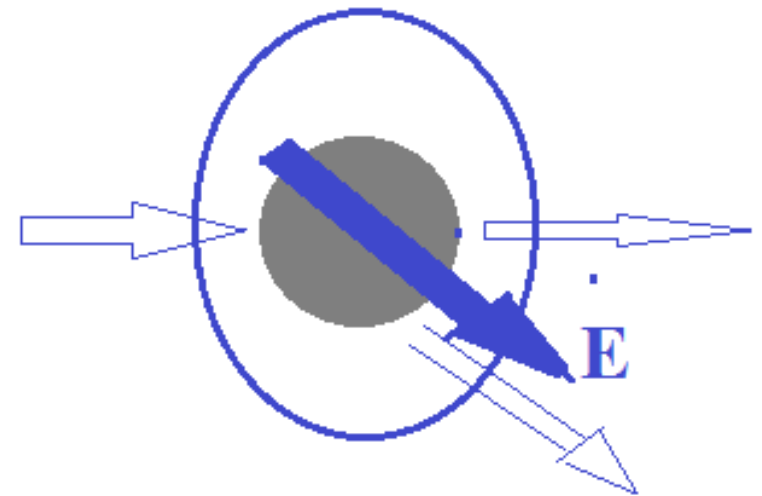
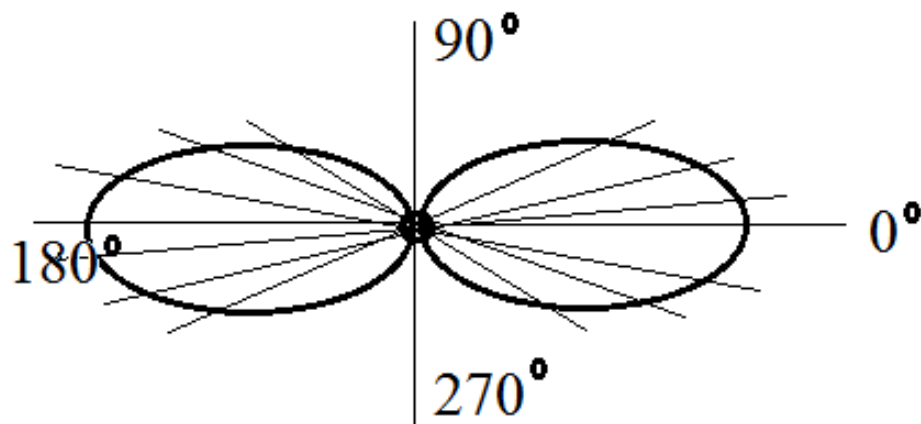
Свет, поляризованный перпендикулярно плоскости рассеяния, рассеивается равномерно по всем направлениям:

$$I_s = I_0 \left(\frac{n_p^2 - n_e^2}{n_p^2 + 2n_e^2} \right)^2 \frac{1}{k_l^2} \left(\frac{\pi d_p}{\lambda} \right)^6, \quad (5)$$



Свет, поляризованный в плоскости рассеяния, рассеивается анизотропно

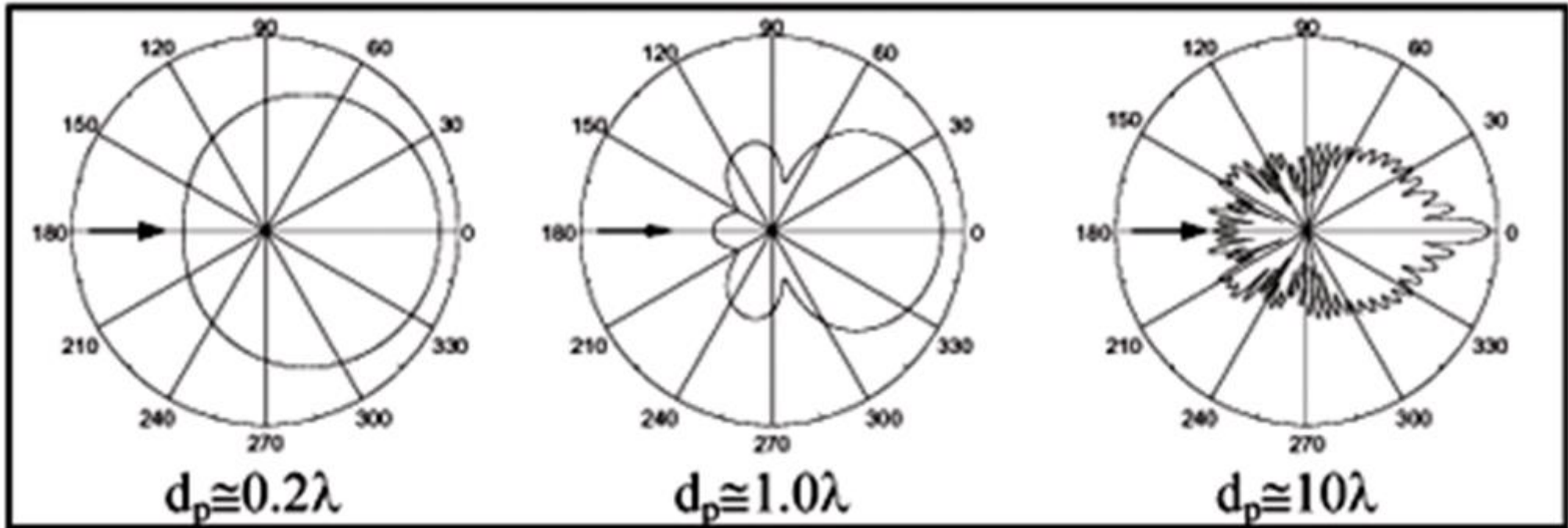
$$I_p = I_0 \cos^2 \theta \left(\frac{n_p^2 - n_e^2}{n_p^2 + 2n_e^2} \right)^2 \frac{1}{k_l^2} \left(\frac{\pi d_p}{\lambda} \right)^6 \quad (6)$$



Рассеяние вперед и назад полностью совпадают. Под углом 90° свет не рассеивается.

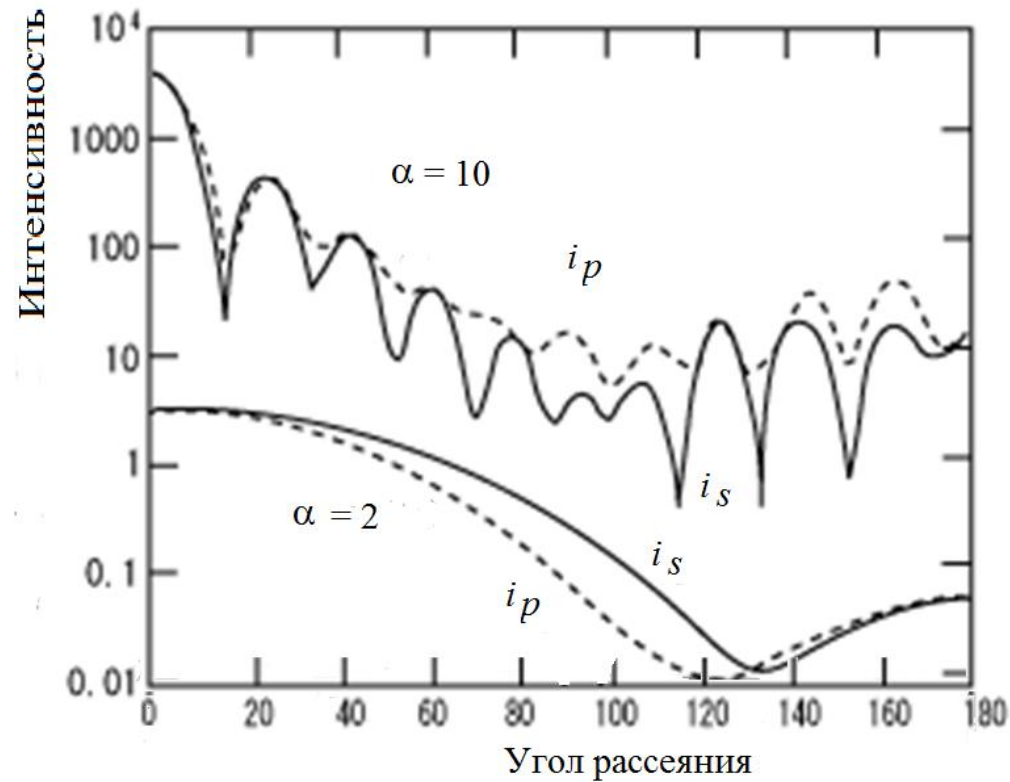
Важно: Неполаризованный свет, рассеянный под углом 90° , оказывается полностью поляризованным

Теория Ми описывает рассеяние света частицами при любом соотношении d_p и λ . Она учитывает эффекты преломления, интерференцию и дифракцию волн. В результате картина рассеяния резко усложняется. Индикатриса рассеяния принимает сложный вид



Интенсивность рассеяния так же зависит от поляризации. Угловые развертки функций
 ($n_p / n_e = 1.33$)

$$i_s = R_s \left(\frac{\pi d_p}{\lambda} \right)^2 = R_s \alpha^2, \quad i_p = R_p \alpha^2. \quad (7)$$



Закон Бугера-Ламберта-Бера

Рассмотрим теперь изменение интенсивности по мере распространения света в дисперсии. Экспериментально установлено, что тонкий слой dx рассеивает и поглощает свет в количестве пропорциональном световому потоку, входящему в слой.

$$dI = -\tau I dx. \quad (8)$$

Интегрируя это выражение, находим закон Бугера-Ламберта-Бера

$$I = I_0 e^{-\tau x}. \quad (9)$$

Коэффициент τ включает в себя поглощение и рассеяние света и называется *мутностью*.

Если имеем дисперсию с концентрацией частиц n , то вводят коэффициент эффективности экстинкции частиц R_{ext} через соотношение

$$\tau = n R_{ext} S_p, \quad (10)$$

где S_p площадь поперечного сечения частиц.

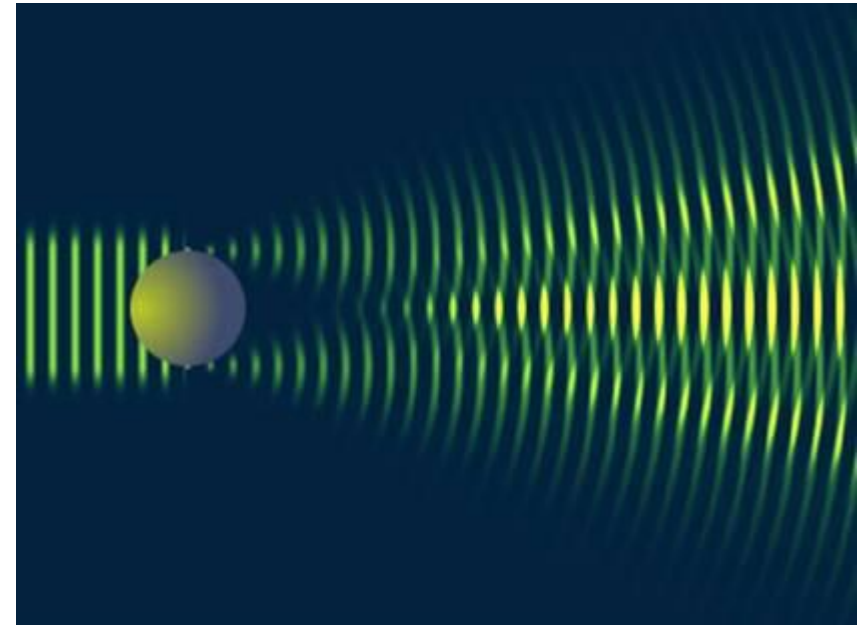
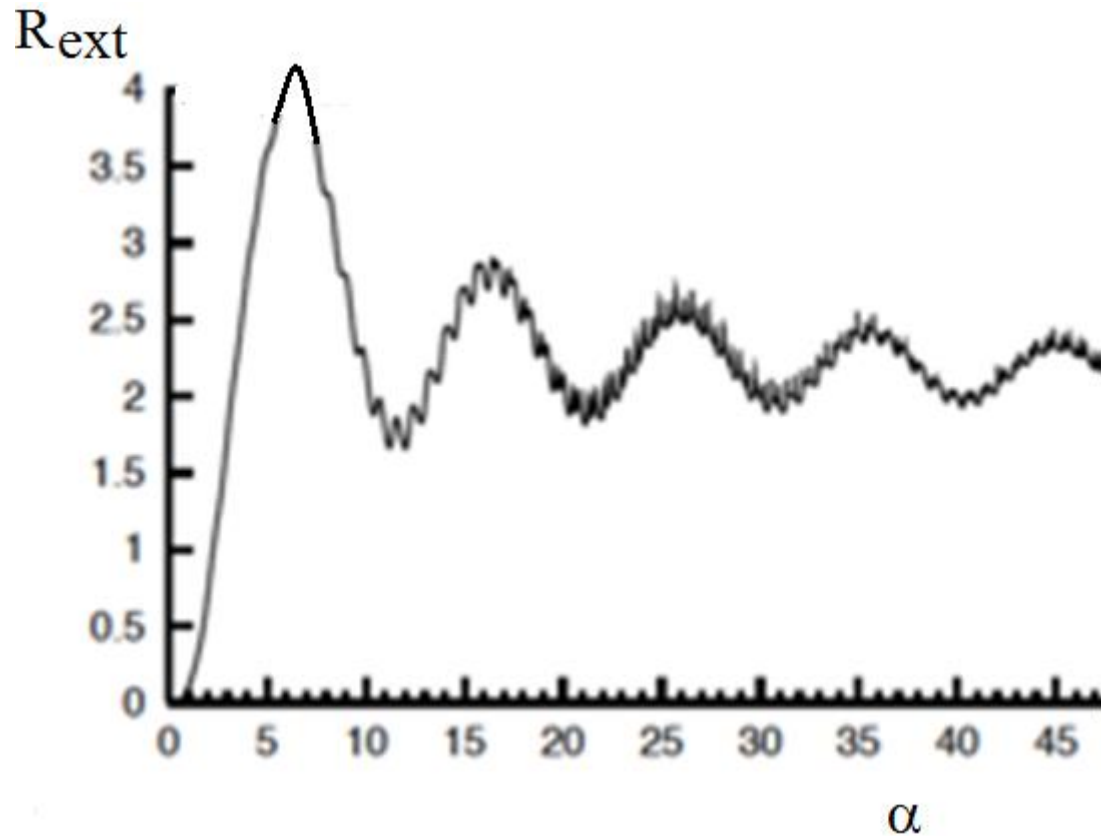
Экстинкций или *оптической плотностью* системы называют величину

$$\varepsilon_{ext} = \lg(I_0 / I(l)) = 0.43l\tau, \quad (11)$$

где l – толщина слоя дисперсии.

Экстинкция и коэффициент экстинкции зависят от длины волны и размера частиц.

Парадокс экстинкции

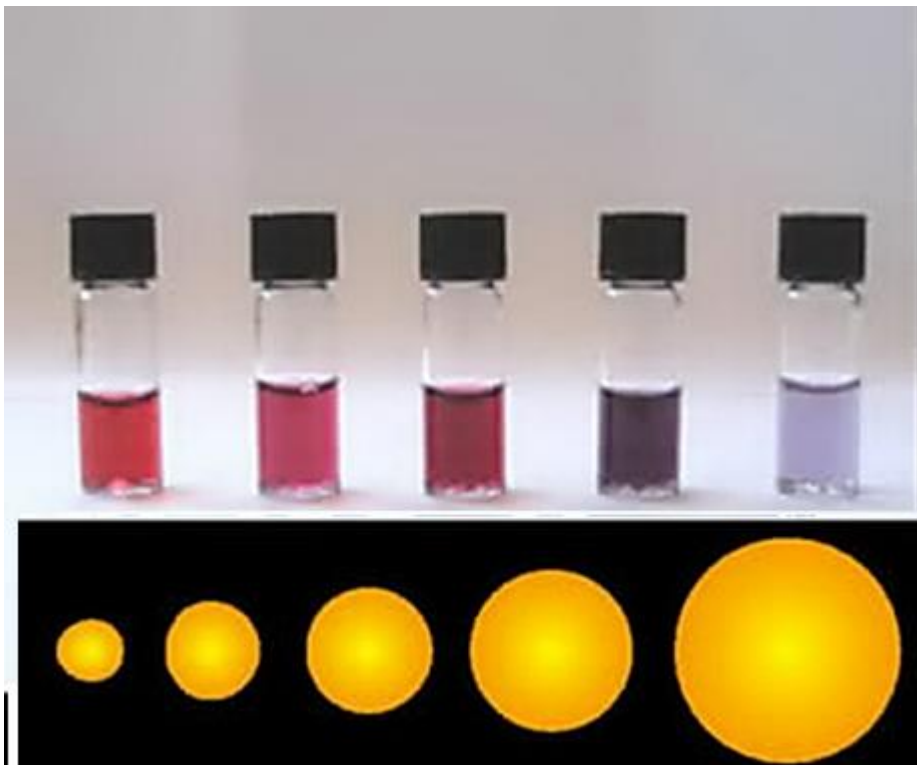


Парадокс экстинкции связан с тем, что происходит дифракция света в пространство позади частицы, откуда уже были рассеяны или поглощены другие фотоны.

Количество дифрагируемого на частице света в точности равно количеству света, дифрагируемого через отверстие, площадь которого равна площади поперечного сечения частицы (*принцип Бабине*).

Окраска дисперсных систем

Окраска систем определяется *соотношением коэффициентов поглощения и рассеяния*. Так, грубодисперсные золи золота поглощают в оранжевой области, их цвет фиолетовый в проходящем свете и красновато-бурый в отраженном.

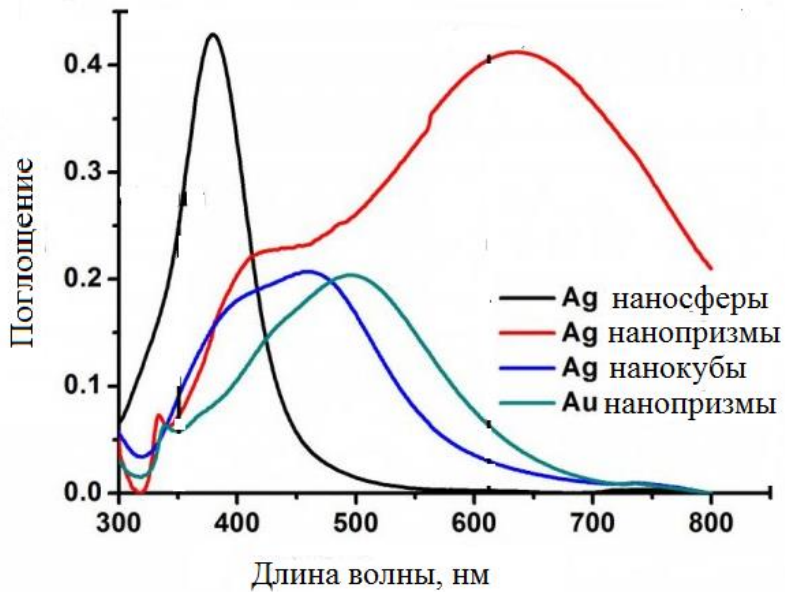


По мере увеличения дисперсности поглощение смещается в желто-зеленую область спектра, золи в проходящем свете становятся красными, затем зелеными и желтыми при очень высокой дисперсности.

Плазмонный резонанс

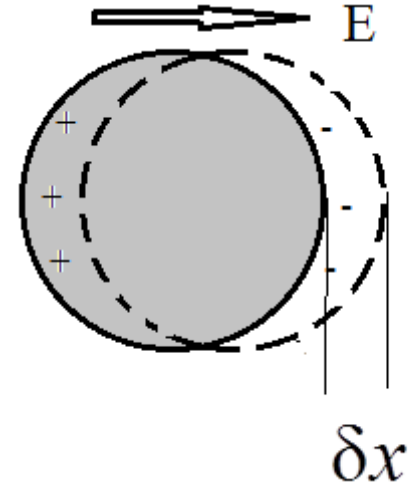
Плазмон – квазичастица – квант коллективного колебания электронов. С его возбуждением падающим светом связано *плазмонное поглощение*.

Частота плазмонного резонанса зависит только от концентрации свободных электронов n_{el} . Зависимость от размера – более тонкий эффект



$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_{el}}{m_{el}}}$$

Уравнение движения электронов



$$m_{el} \frac{d^2 \delta x}{dt^2} = eE = 4\pi e^2 n_{el} \delta x; \text{ решение ищем в виде } \delta x = A e^{\omega t};$$

$$m_{el} \omega^2 = 4\pi e^2 n_{el}.$$

Оптические методы измерения размера и формы дисперсных частиц

Нефелометрия. В нефелометрии определяют интенсивность рассеяния света под определенным углом. Предполагается, что на частицах свет рассеивается в рэлеевском режиме. Тогда интенсивность рассеянного света пропорциональна концентрации частиц и квадрату их объема (шестой степени размера). Проводят сравнение интенсивностей рассеяния исследуемого и стандартного золя. В этом случае интенсивности света, рассеянного двумя золями с частицами одинаковой формы и размера, относятся как концентрации частиц. Если в сравниваемых золях одинаковы числовые концентрации (объемные концентрации) то интенсивности относятся как шестые степени (кубы) размеров частиц (объемная концентрация пропорциональна числовой, умноженной на объем частиц или куб их размера).

Турбидиметрия. В этом методе измеряют мутность коллоидной дисперсии. Также предполагается рэлеевский режим рассеяния света. Также проводится сопоставление мутностей исследуемой и стандартной систем. Тогда оптические плотности двух зольей с частицами одинакового размера относятся как частичные концентрации. При одинаковой численной (объемной) концентрации оптические плотности относятся как шестые степени (кубы) диаметров частиц.

Динамическое рассеяние света (фотон-корреляционная спектроскопия) (для достаточно мелких частиц, подверженных броуновскому движению)

$$\langle I(0)I(t) \rangle \propto \exp(-Dk_{sc}^2 t), \quad k_{sc} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta, \quad D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}.$$

Математическая обработка позволяет находить распределения для ансамблей частиц. На рисунке - распределение по размерам наночастиц золота, определенное методом динамического рассеяния света.

