

Лекция № 5

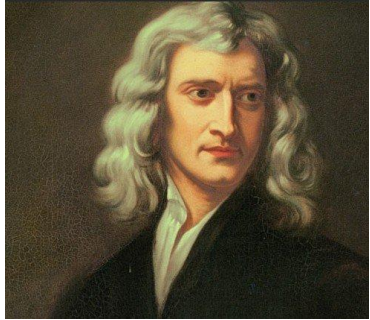


Оптические свойства дисперсных систем. Конус Тиндаля. Уравнение Релея. Закон Бугера-Ламберта-Бэра.

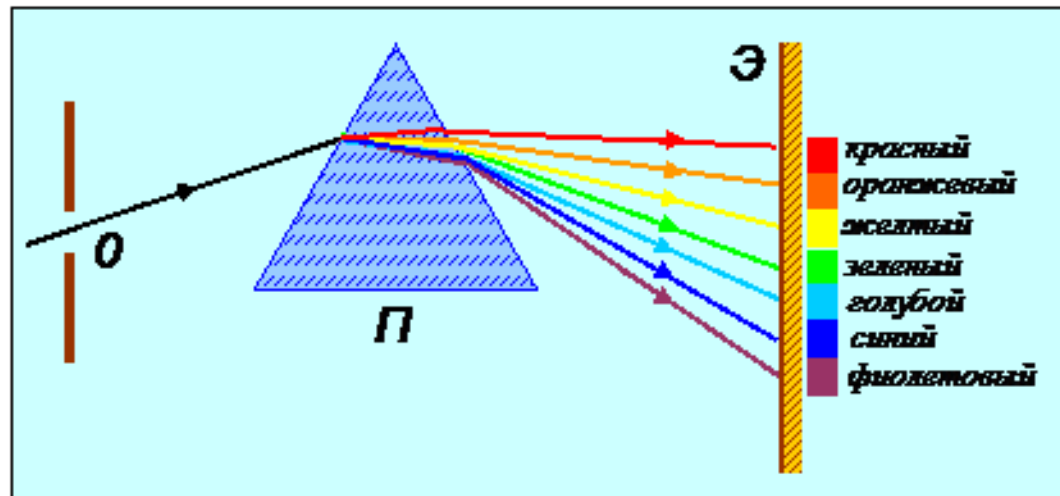
Спектральные методы исследования

В научный обиход термин «**спектр**» (лат. «видение») ввёл Ньютон в 1671—1672 годах для обозначения многоцветной полосы, похожей на радугу, которая получается при прохождении солнечного луча через треугольную стеклянную призму.

Спектр - в физике - распределение значений физической величины. Обычно под спектром подразумевается электромагнитный спектр - распределение энергии электромагнитного излучения по частотам или по длинам волн



Исаак Ньютон





При исследовании строения химических соединений, наибольшую информацию можно получить при изучении взаимодействия вещества с электромагнитным излучением

Электромагнитное излучение - простая гармоническая волна, распространяющаяся от источника в отсутствие отражения или преломления по прямым линиям.

Излучение состоит из энергетических пакетов (квантов), называемых *фотонами*, которые движутся со скоростью света.

Квантовые постулаты Бора

Первый постулат Бора (постулат стационарных состояний):

атомная система может находиться только в особых стационарных или квантовых состояниях, каждому из которых соответствует определенная энергия E_n . В стационарных состояниях атом не излучает.

Следствия

- атом характеризуется системой энергетических уровней, каждый из которых соответствует определенному стационарному состоянию
- всем стационарным состояниям соответствуют значения энергии $E_n < 0$.

Второй постулат Бора (правило частот):

при переходе атома из одного стационарного состояния с энергией E_n в другое стационарное состояние с энергией $E_m < E_n$ излучается квант, энергия которого равна разности энергий стационарных состояний:

$$\Delta E = E^* - E_0 = h\tilde{\nu}$$

E_0 – энергия основного состояния;

E^* – энергия возбужденного состояния;

h – постоянная Планка

$\tilde{\nu}$ – частота излучения, $\tilde{\nu} = c/\lambda$

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

при поглощении одного кванта энергии молекула переходит в состояние с более высокой энергией.

Данное уравнение объединяет волновую и корпускулярную теории света.

$E^* > E_0$ происходит поглощение света – *спектры поглощения*

$E_0 > E^*$ происходит излучение энергии - *эмиссионные спектры*

Излучение можно охарактеризовать:

- *длиной волны λ*

- *волновым числом ν*

- *частотой $\tilde{\nu}$*

Эти параметры связаны между собой уравнениями:

$$\tilde{\nu} (\text{с}^{-1}) = \frac{c(\text{см}/\text{с})}{\lambda(\text{см})} \qquad \Delta E = h\nu$$

При описании полос поглощения прибегают к разным единицам измерения:

$$\nu : \text{см}^{-1}$$

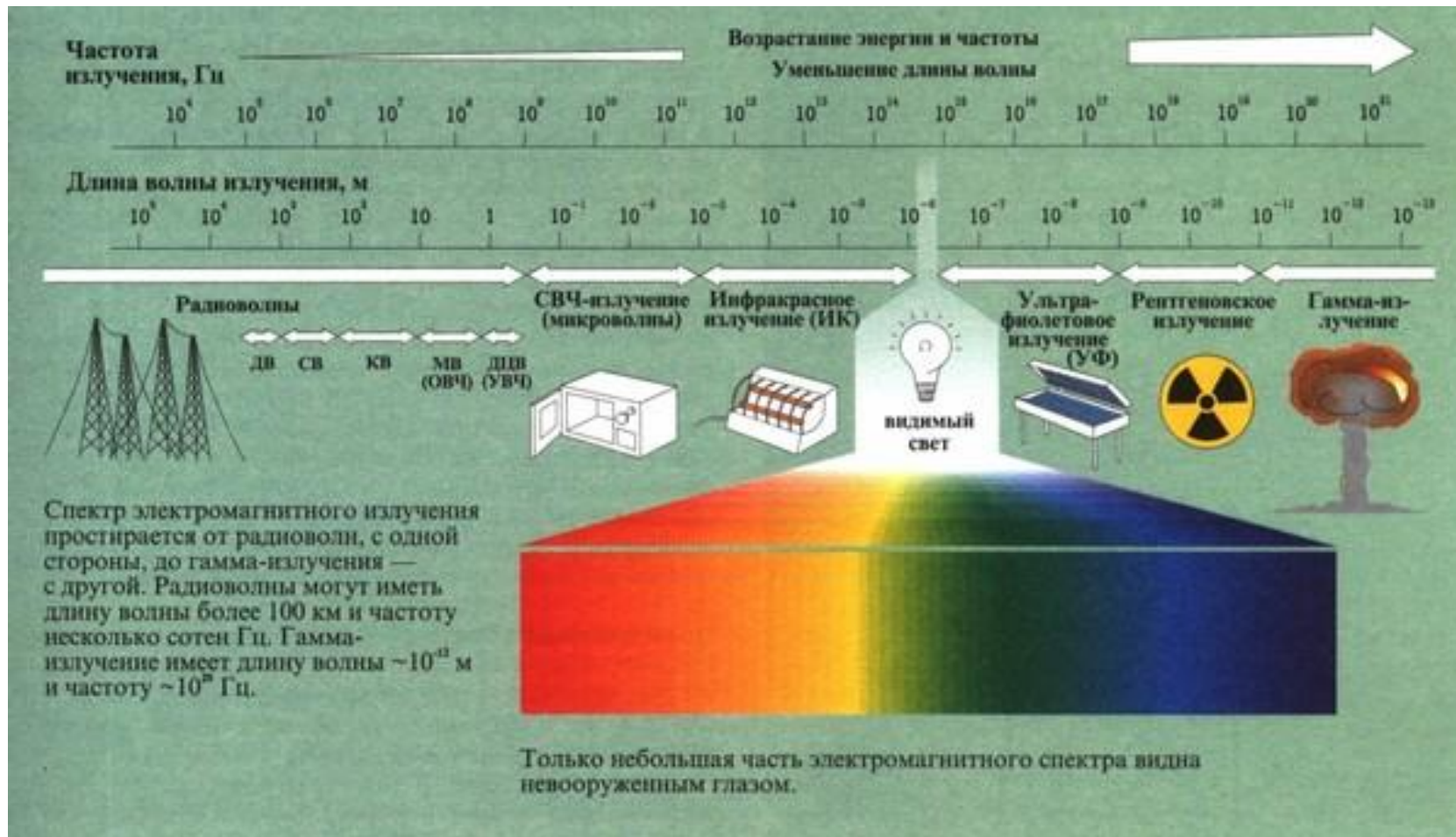
$$\lambda: 1 \text{ см} = 10^8 \text{ \AA} = 10^7 \text{ нм} = 10^4 \text{ мкм}$$

$$\tilde{\nu}: 1 \text{ с}^{-1} = \text{Гц}$$

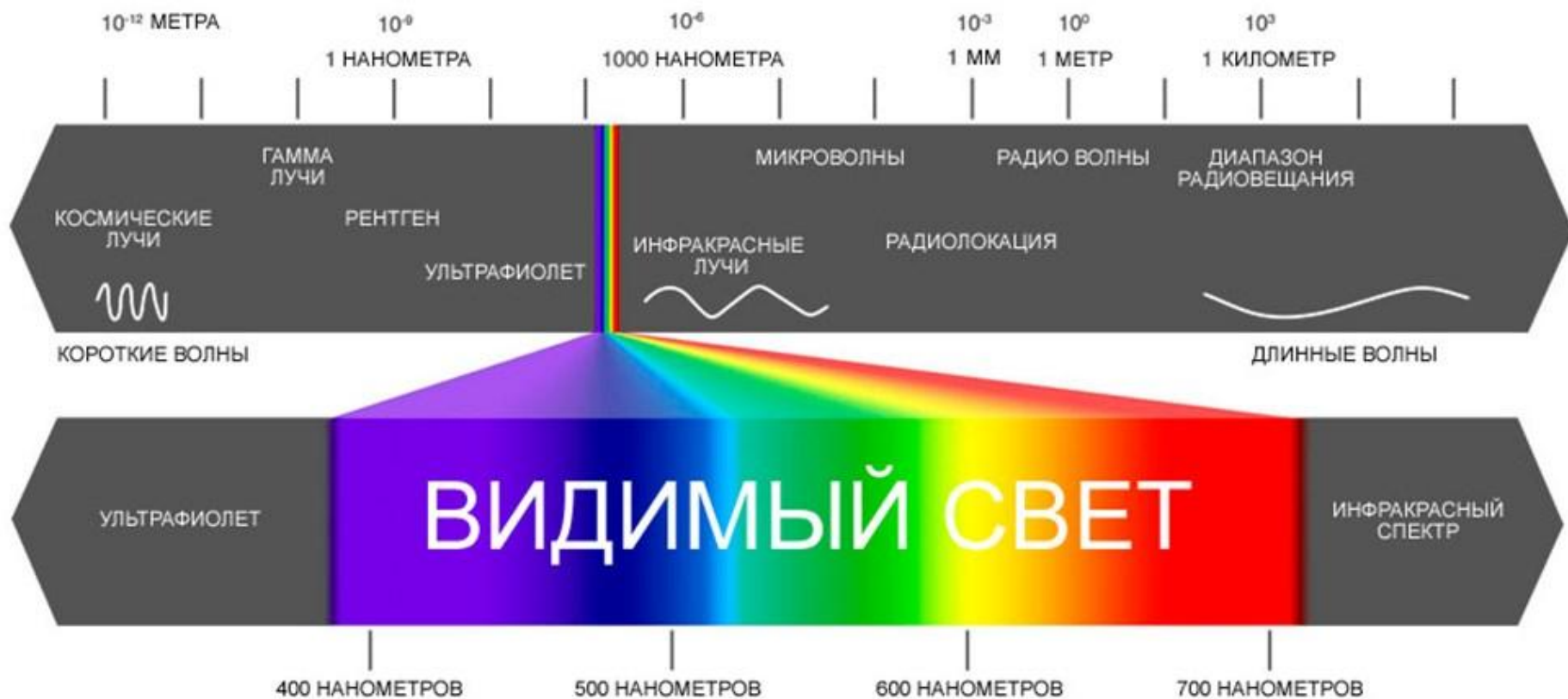
$$E: 1 \text{ см}^{-1} = 2,858 \text{ ккал/моль} = 1,986 \text{ эрг/молекула} = 1,24 \cdot 10^{-4} \text{ эВ/моль.}$$

$$\Delta E (\text{ккал/моль}) \cdot \lambda (\text{\AA}) = 2,858 \cdot 10^5$$

Электромагнитный спектр



Диапазон видимого человеком спектра волн



Спектр электромагнитных волн

ν , см ⁻¹	λ , см	Область	Изменения в энергетическом состоянии и	Энергия излучения, эВ
10^{-3}	10^3	Радиоспектроскопия	Спинов ядер и электронов	10^{-6}
			Атомов в кристаллической решетке	10^{-3}
10^3	10^{-3}	ИК-спектроскопия	Атомов в молекулах из-за колебаний	10^{-1}
10^5	10^{-5}	Спектроскопия в видимой области	Валентных электронов	10
10^6	10^{-6}	УФ-спектроскопия и ФЭС		
10^6-10^7	$10^{-6}-10^{-7}$	Масс-спектрометрия	Образование ионов и разрывы связей	$10-10^2$
10^9	10^{-9}	Рентгеноструктурный анализ	Электронов внутренних оболочек	10^5
10^{10}	10^{-10}	Ядерные реакции под действием γ -излучения	Ядер	10^7

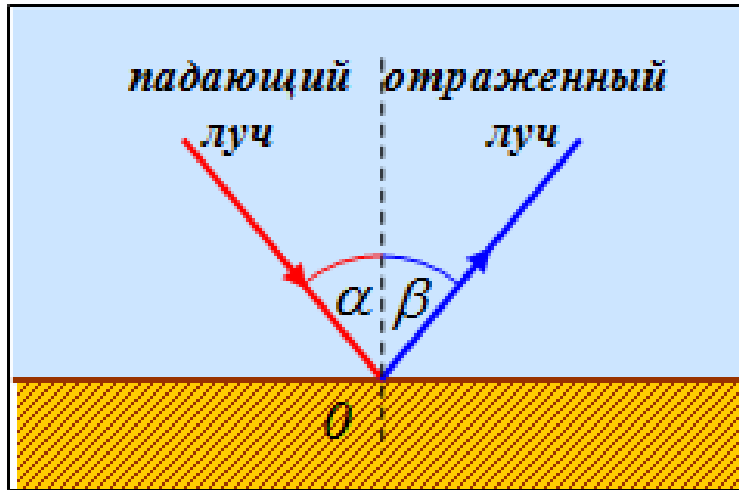
Оптические эффекты

Явление	Ход лучей	Среда взаимодействия
а Прохождение света $I_0 = I_B$		Жидкости, газы
б Отражение света $I_0 = I_B$		Граница раздела двух фаз
в Преломление света $I_0 = I_B + I_{отр}$		Граница раздела двух фаз
г Рассеяние света $I_0 > I_B$		Частицы коллоидных размеров
д Поглощение света $I_0 > I_B$		Любые газы, жидкости, твердые тела

1. прохождение света через систему;
2. преломление света частицами дисперсной фазы;
3. отражение света частицами дисперсной фазы;
4. рассеяние (опалесценция) света;
5. абсорбция (поглощение) света;
6. флуоресценция света

I_0 – I – интенсивность падающего света; I_B – интенсивность света на выходе; $I_{отр}$ – интенсивность отраженного света

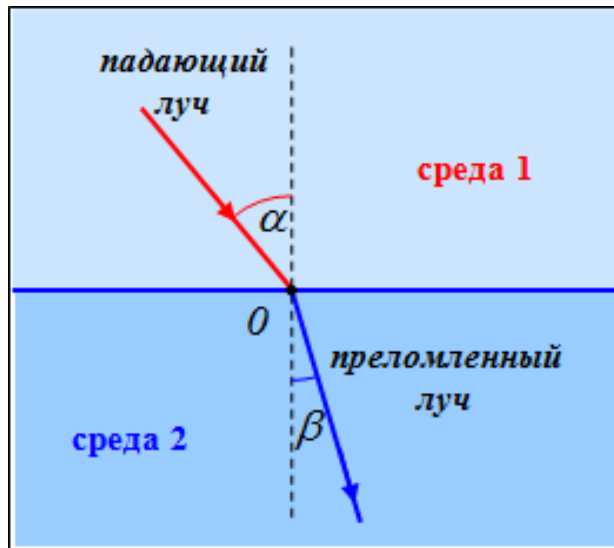
Отражение света — это изменение направления световой волны при падении на границу раздела двух сред, в результате чего волна продолжает распространяться в первой среде.



Закон отражения

Падающий луч, перпендикуляр к границе раздела двух сред в точке падения и отраженный луч лежат в одной плоскости, причем угол падения равен углу отражения.

Оптические явления в дисперсных системах



Преломление света состоит в изменении направления световой волны при прохождении плоской границы раздела двух различных веществ или их растворов. Характеризуется преломление света **показателем преломления**

Абсолютный показатель преломления среды (вещества) безразмерная величина, которая показывает, во сколько раз скорость света в веществе меньше чем скорость света в вакууме: $n = c/v$

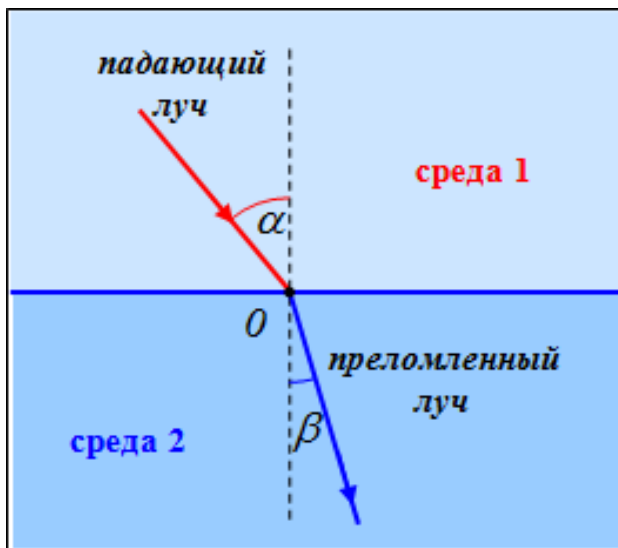
В вакууме и воздухе $n = 1$, в других средах $n > 1$. Например, в воде $n = 1.333$

закон Снеллиуса

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin \beta}{\sin \alpha}$$

отношение показателей преломления граничащих сред пропорционально отношению угла падения и угла преломления светового луча

Оптические явления в дисперсных системах



Закон преломления :

Падающий луч, перпендикуляр к границе раздела сред в точке падения и преломленный луч лежат в одной плоскости, причем отношение синуса угла падения к синусу угла преломления постоянно для данной пары сред и равно показателю преломления второй среды относительно первой



$$\frac{\sin i_{\text{П}}}{\sin i_{\text{ПР}}} = n_{21} \equiv \frac{n_2}{n_1}$$

РАССЕЯНИЕ СВЕТА

Рассеянием света называют отклонение световых лучей во все стороны от первоначального направления. Оно возникает в тех случаях, когда среда, в которой распространяется свет, является оптически неоднородной. Неоднородности могут возникнуть по разным причинам:

- вследствие внесения в прозрачную среду частиц прозрачного же вещества, но обладающего другим показателем преломления;
 - вследствие внесения непрозрачных частиц, отражающих и поглощающих свет (пыль, муть и т. п.);
 - вследствие образования в прозрачной жидкой или газообразной среде пузырьков пара.
- Неоднородности могут возникнуть и внутри твердого прозрачного вещества при его отвердевании или кристаллизации, а также внутри однородной жидкой или газообразной среды вследствие хаотического движения ее молекул — флуктуации плотности

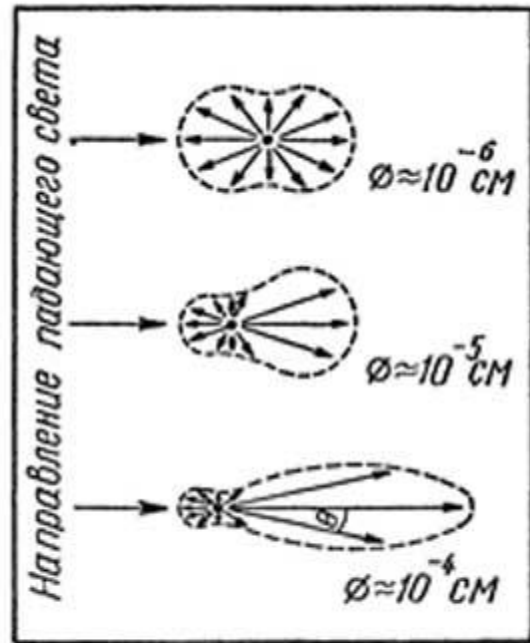


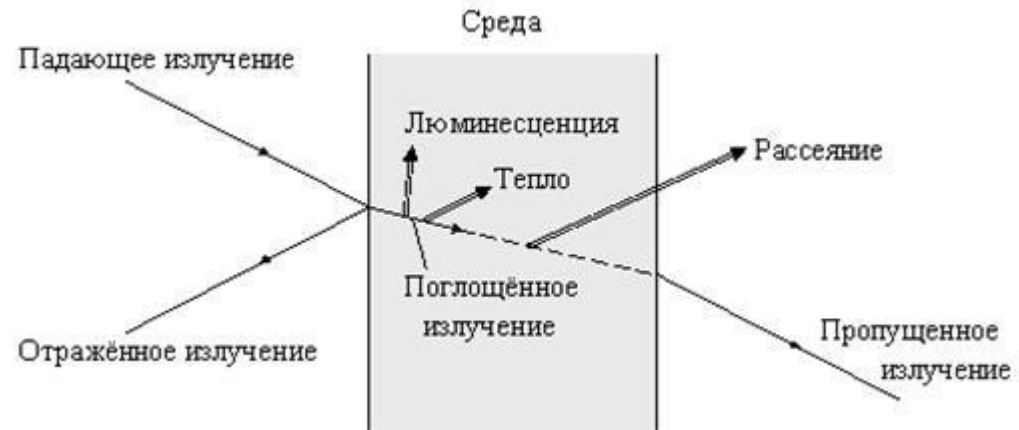
Рис. 55. Индикатрисы рассеяния света частицами разного диаметра.

Д. Релей в 1881 г. показал, что рассеяние света зависит от размера частиц.



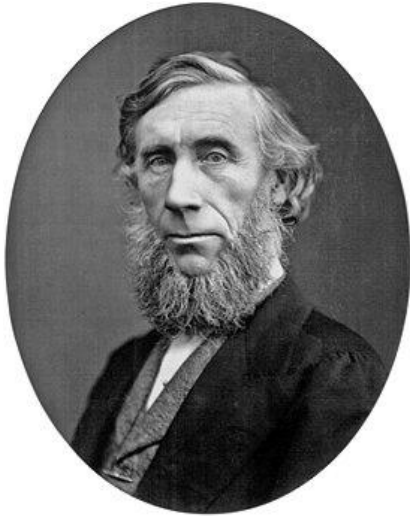
РАССЕЯНИЕ СВЕТА ЗОЛЯМИ

Если размер частицы меньше длины полуволны падающего света ($a < 0.5 \lambda$), то наблюдается дифракционное рассеяние света. Свет огибает частицы и рассеивается в виде волн, расходящихся во все стороны.



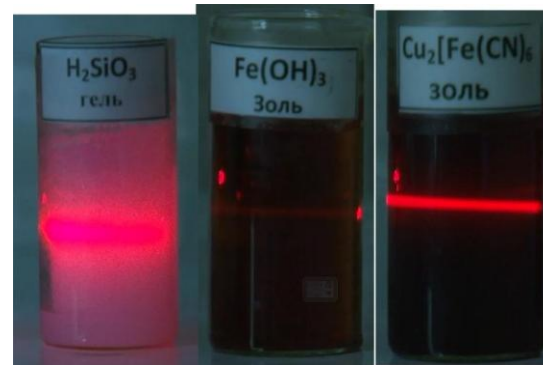
Опалесценция (*опал* + *лат. Escentia* «слабое действие, свечение») свойственна золям и проявляется как свечение матового цвета, чаще голубоватых оттенков. Обусловлено оптической неоднородностью мутной среды

РАССЕЯНИЕ СВЕТА ЗОЛЯМИ



В проходящем свете золи не отличаются от истинных растворов и ведут себя как прозрачные тела. Но если свет пропускать через коллоидную систему сбоку, то внутри коллоидной системы на темном фоне образуется фокусированный ярко светящийся конус, известный в литературе под названием *конус Фарадея–Тиндаля*

Джон Тиндаль
(англ. *John Tyndall*)
[1820](#) - [1893](#),



Причиной образования светящегося конуса является светорассеяние или в простейшем случае – дифракция света

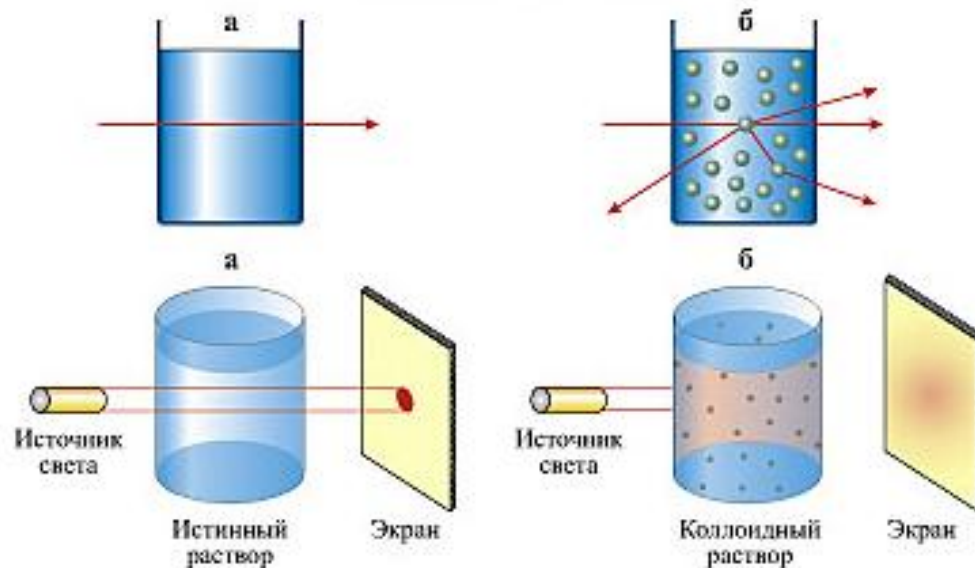
Эффект Фарадея–Тиндаля не наблюдается в случае грубодисперсных систем

Светорассеяние коллоидными растворами, особенно лиофобными золями, намного интенсивнее светорассеяния другими системами

Эффект лежит в основе обнаружения золь оптическими методами, таких как нефелометрия, ультрамикроскопия

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.



Уравнение Рэлея

рассеяние света в дисперсной системе происходит, если:

- рассеивающие свет частицы имеют форму, близкую к изометричной, и настолько малы, что наибольший размер частицы существенно меньше длины волны падающего света;
- частицы не поглощают свет (дисперсная система не окрашена);
- частицы не электропроводны;
- частицы оптически изотропны;
- концентрация частиц настолько мала, что расстояние между ними больше длины волны падающего света;
- объем дисперсной системы, через который проходит рассеянный свет, настолько мал, что можно не учитывать вторичное рассеяние света.

англ. *John Strutt,*
3rd Baron Rayleigh
1842 — 1919

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Теория светорассеяния была разработана Д. Рэлеем (1871).

Уравнение Рэля для интенсивности рассеянного света (Общий световой поток, рассеянный единицей объема системы *во всех направлениях*):

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

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.

$$C = V \cdot \nu \cdot \rho$$

-весовая концентрация

$$I_p = \frac{24\pi^3 V C}{\lambda^4 \rho} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot I_0$$

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Цвет	Длина волны [нм]
Красный	~ 635-770
Оранжевый	~ 590-635
Желтый	~ 565-590
Зелёный	~ 520-565
Циан	~ 500-520
Синий	~ 450-500
Фиолетовый	~ 380-450

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

- 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 издалека и в тумане.

Зависимость I_p от различных параметров:

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

- это уравнение применимо главным образом к дисперсным системам с частицами, размер которых составляет не более 0,1 длины световой волны, т. е. для частиц с размерами не более 40 ... 50 нм в поперечнике;

- Интенсивность рассеянного света пропорциональна интенсивности падающего света ($I_p \sim I_0$).

- Величина I_p резко возрастает с увеличением разности в показателях преломления ($n_1 - n_0$). Так как для зольей разница в показателях преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды велика, то велико и их светорассеяние.

- Интенсивность светорассеяния пропорциональна весовой концентрации частиц. Такую закономерность можно использовать для определения концентрации дисперсной фазы.

уравнения Рэлея

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

• интенсивность светорассеяния прямо пропорциональна кубу радиуса частиц или обратно пропорциональна кубу степени дисперсности D . Действительно, для двух золей одной химической природы, одинаковой массовой концентрации, но разной степени дисперсности, т. е. для $\nu(m_1) = \nu(m_2)$ и $V_{ч1} \neq V_{ч2}$, можно получить

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\nu_1 V_{ч1}^2}{\nu_2 V_{ч2}^2}.$$



С учетом того, что $\nu_i = \frac{m_i}{V_{ч}\rho}$ и $V_{ч} = \frac{4}{3}\pi r^3$, где ν_i и m_i – частичная концентрация и масса дисперсной фазы для I -го золя соответственно, можно получить:

$$I_1/I_2 = r_1^3 / r_2^3 \text{ и } I_1/I_2 = D_2^3 / D_1^3.$$



уравнения Рэлея

- интенсивность рассеянного света обратно пропорциональна четвертой степени длины волны падающего света, т. е.

$$I_1/I_2 = \lambda_2^4 / \lambda_1^4;$$

Цвет	Длина волны [нм]
Красный	~ 635-770
Оранжевый	~ 590-635
Желтый	~ 565-590
Зелёный	~ 520-565
Циан	~ 500-520
Синий	~ 450-500
Фиолетовый	~ 380-450

Интенсивность рассеянного фиолетового света примерно в 16 раз превышает интенсивность рассеянного красного света, длина волны которого лишь в 2 раза превышает длину волны фиолетового.

- светорассеяние пропорционально числу частиц в единице объема;
- светорассеяние тем меньше, чем ближе между собой показатели преломления вещества дисперсной фазы и дисперсионной среды. Это, в частности, объясняет слабое рассеяние света большинством водных растворов ВМС, хотя они и имеют коллоидную степень дисперсности

Уравнение Рэлея (1871)

$$I_p = 24I_0\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \frac{\nu V_{\text{ч}}^2}{\lambda^4},$$

где I_p и I_0 – интенсивности рассеянного и падающего света соответственно; n_1 и n_2 – показатели преломления дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно; ν – частичная концентрация; $V_{\text{ч}}$ – объем отдельной частицы; λ – длина волны падающего света

Если показатели преломления и длина волны падающего света не меняются, то уравнение Рэлея можно записать следующим образом:

$$I_p = k\nu V_{\text{ч}}^2.$$

уравнение Клаузиуса

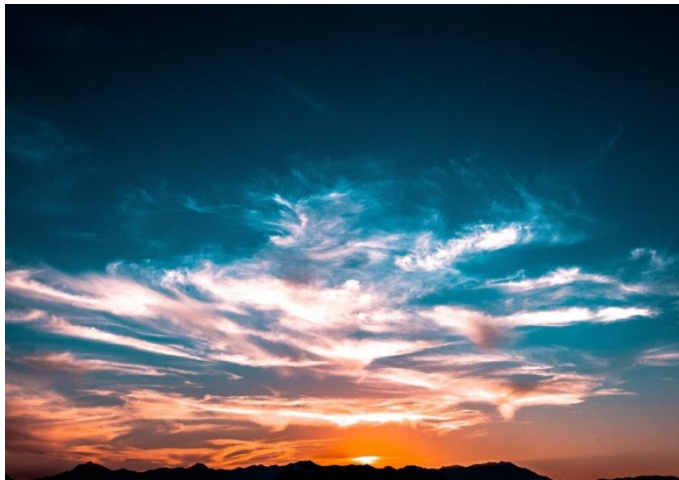
$$I_p = \frac{k}{\lambda^2}.$$

Рассеяние света

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.

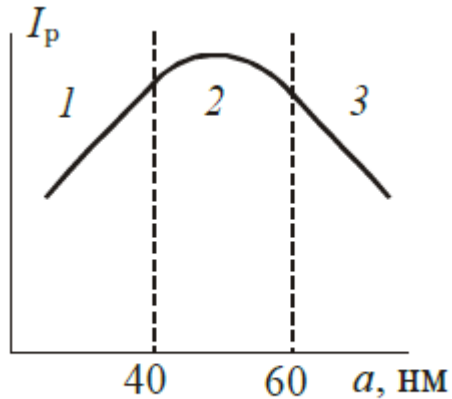


Преимущественное рассеяние света с малой длиной волны объясняет цвет неба в различное время дня и цвет морской волны.



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.

Зависимость светорассеяния от размера частиц дисперсной фазы



Размер частиц

Зависимость I_p от размера частиц (a)

при изменении размеров частиц системы, рассеивающей свет, меняется окраска золя

при падающем естественном свете рассеянный свет от дисперсных систем с мелкими частицами имеет голубой, а от систем с крупными частицами – белый оттенок.

По мере укрупнения частиц интенсивность рассеяния света в коротковолновой области спектра уменьшается, а в длинноволновой – увеличивается.

Отражение света, наоборот, в области коротких волн увеличивается, а в области длинных волн – уменьшается.

Цвет	Длина волны [нм]
Красный	~ 635-770
Оранжевый	~ 590-635
Желтый	~ 565-590
Зелёный	~ 520-565
Циан	~ 500-520
Синий	~ 450-500
Фиолетовый	~ 380-450

ZrO₂, полученные методом лазерного распыления



3.0

3.6

4.4

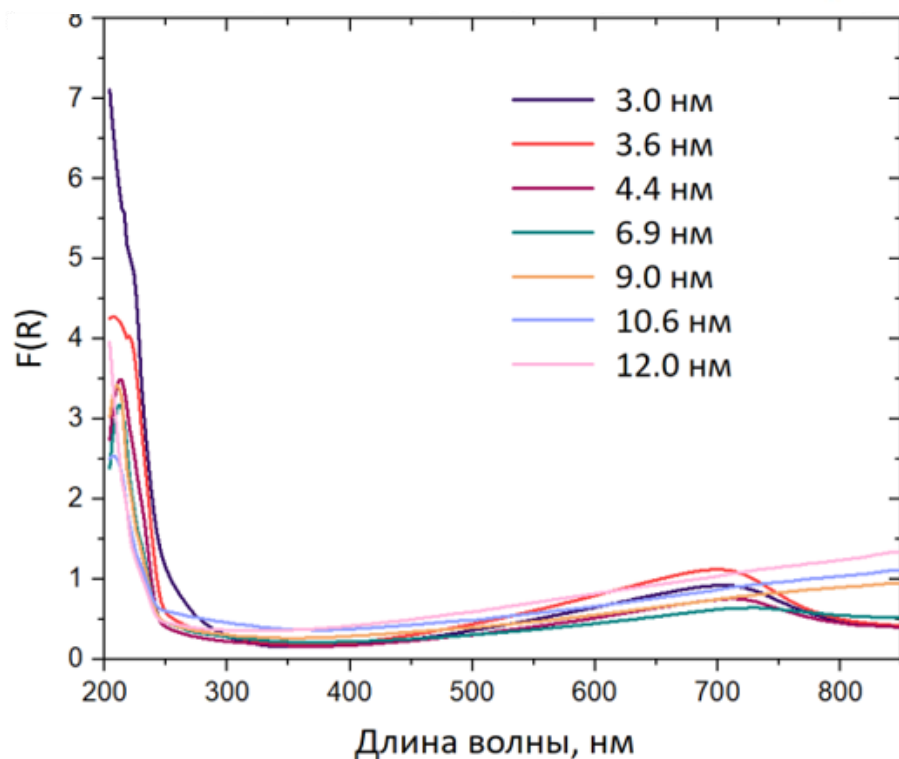
6.9

9.0

10.6

12.0

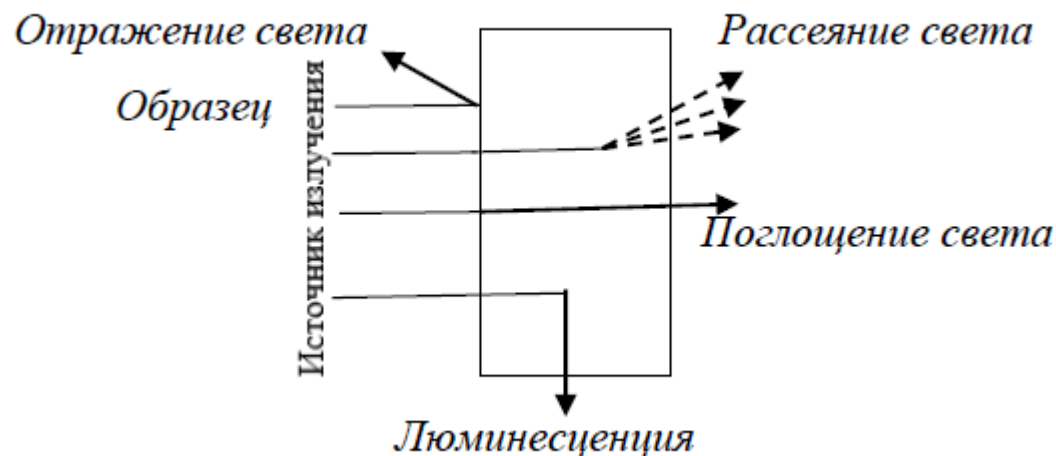
Размер частиц, нм



Если размер частицы меньше длины полуволны падающего света: $d = 0.5\lambda$, то наблюдается дифракционное рассеяние света. Свет огибает частицы и рассеивается в виде волн, расходящихся во все стороны.

Это явление — **опалесценция**, свойственно золям, проявляется как свечение матового цвета, чаще голубоватых оттенков.

Общая картина взаимодействия электромагнитного излучения с веществом



Способы описания электромагнитного излучения

- 1. Волновая природа света** объясняет оптические явления, такие как отражение и рассеяние электромагнитного излучения, процессы интерференции, дифракции и преломления света
- 2. Корпускулярная природа света** объясняет процессы поглощения и испускания электромагнитного излучения атомами и молекулами

АБСОРБЦИЯ СВЕТА КОЛЛОИДНЫМИ СИСТЕМАМИ

Поглощение излучения веществом является результатом взаимодействия молекул вещества с электромагнитным излучением. Это взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам в веществе, которые регистрируются экспериментально в виде поглощения излучения

монохроматическое электромагнитное излучение - свет строго определенной длины волны

немонохроматическое электромагнитное излучение (полихроматическое) - световой поток определенного интервала длин волн

Связь между волновой и корпускулярной природой света описывается *уравнением Планка*:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\nu',$$

где ΔE – изменение энергии элементарной системы в результате поглощения или испускания фотона с энергией $h\nu$ (h – постоянная Планка).

$h = 6,6262 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; $c = 2,9979 \cdot 10^8$ м/с (скорость света для вакуума).



БУГЕР Пьер
(Pierre Bouguér)
(16.02.1698 -
15.08.1758)



ЛАМБЕРТ Иоганн Генрих
(Lambert Johann Heinrich)
(26.VIII.1728 — 5.IX.1777)



БЕР Август
(August Beer)
(31.07.1825 -
18.11.1863)

1729 год П. Бугер:

поток лучей монохроматического света при прохождении через гомогенную поглощающую среду ослабляется по экспоненциальному закону.

**условия
выполнения этого
закона**

однородность среды, через которую проходит свет, и перпендикулярное к поглощающему слою падение света

$$I = I_0 \exp(-kl).$$

Основной закон светопоглощения

Закон светопоглощения установлен Бером и выражает связь между интенсивностью потока лучистой энергии и концентрацией вещества в поглощающем слое:

Поглощение потока лучистой энергии прямо пропорционально числу частиц поглощающего вещества, через которое проходит поток этого излучения.

$$k = \varepsilon \cdot C$$

где ε – коэффициент, зависящий от природы вещества; C – концентрация.

Величина коэффициента k определяется электронной конфигурацией молекул и атомов вещества поглощающей среды и вероятностями переходов между их электронными уровнями. Поэтому коэффициент **зависит от длины волны падающего света, но не зависит** от толщины поглощающего слоя и интенсивности падающего света.

Закон Ламберта–Бугера-Бера

интенсивность светового потока, прошедшего через раствор прямо пропорциональна интенсивности падающего светового потока и зависит от концентрации, толщины слоя раствора и природы вещества.

уравнение Ламберта–Бугера-Бера:

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon c_V l),$$

где I и I_0 – интенсивность прошедшего и падающего света; ε – молярный показатель поглощения; c_V – концентрация растворенного вещества, моль/л; l – толщина поглощающего слоя

уравнение Ламберта–Бугера–Бера:

$$\ln (I/I_0) = - \varepsilon c_B l. .$$

Нередко используют выражение $D = -\lg (I/I_0) = \varepsilon_3 c_B l.$

Величину $-\lg (I/I_0)$ называют оптической плотностью.

Величины ε и ε_3 называют соответственно *коэффициентом поглощения и коэффициентом экстинкции.*

Оба коэффициента связаны между собой соотношением $\varepsilon_3 = 2,3\varepsilon.$

АБСОРБЦИЯ СВЕТА КОЛЛОИДНЫМИ СИСТЕМАМИ

уравнение Ламберта–Бугера–Бера:

основано на использовании коэффициента фиктивной абсорбции (ϵ'), учитывающего светорассеяние.

$$I = I_0 \exp(-\epsilon' c_3 l)$$

где

$$\epsilon' = \epsilon + \epsilon_p;$$

ϵ_p – составляющая показателя поглощения, связанная с рассеянием света; ϵ – молярный показатель поглощения;

c_3 – концентрация золя.

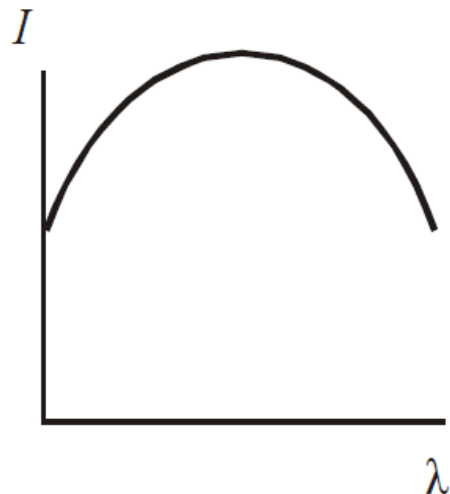
Если $\epsilon = 0$, т. е. золь белый, последнее уравнение принимает вид

$$I = I_0 \exp(-\epsilon_p c_3 l).$$

Для коллоидных растворов в уравнение Бугера-Ламберта-Бера вносят поправку, которая необходима для учета рассеяния света.

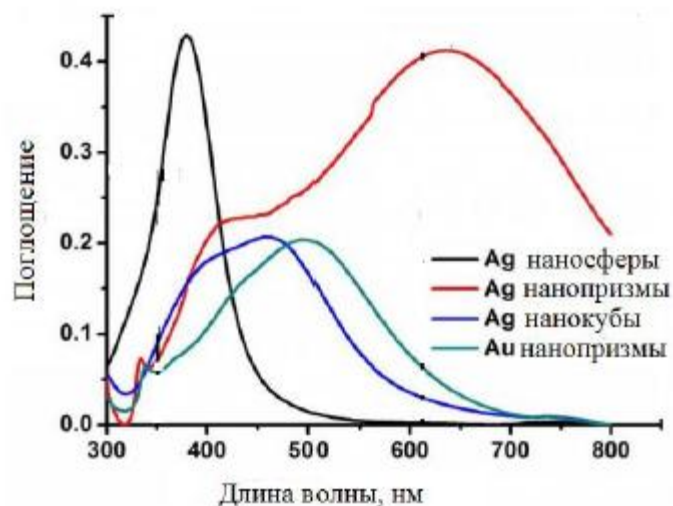
по Рэлею, рассеяние света обратно пропорционально λ^4 , следовательно,

$$I = I_0 \exp(-\epsilon_p c_3 l / \lambda^4).$$



Аномалии оптических свойств

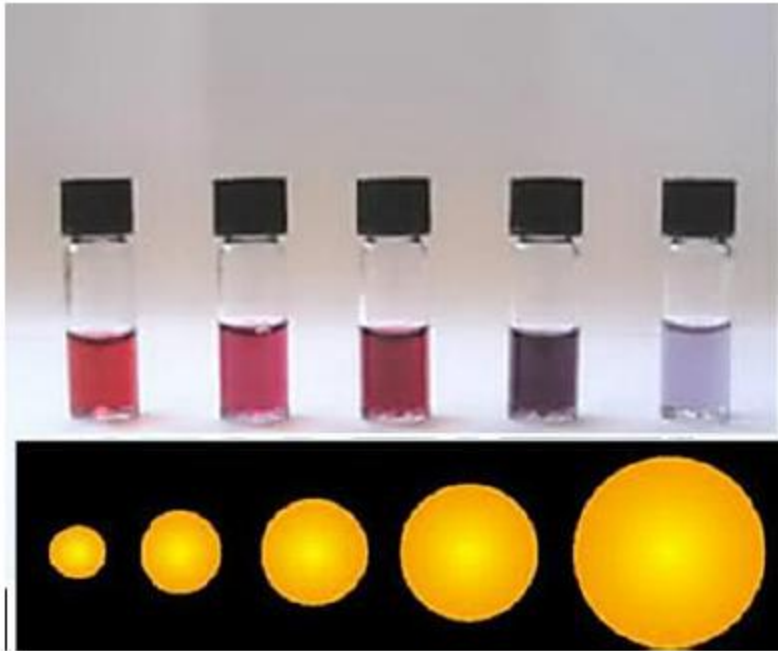
Для металлических золей, как и в случае опалесценции, интенсивность абсорбции света имеет максимальное значение при некоторой длине волны падающего света, а кривая зависимости $I = f(\lambda)$ проходит через максимум.



Основной причиной аномалий у металлических золей служит способность частиц дисперсной фазы генерировать электрический ток, энергия которого превращается в теплоту. Поэтому частицы металла поглощают и рассеивают свет, как бы создавая при этом защитный экран на пути света

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.

Размер частиц, нм	Максимум поглощения	Цвет золя
<10	Синий	Желтый
20	Зеленый	Ярко-красный
40-50	Желтый	Синий

Методы исследования коллоидных частиц

- 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.

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

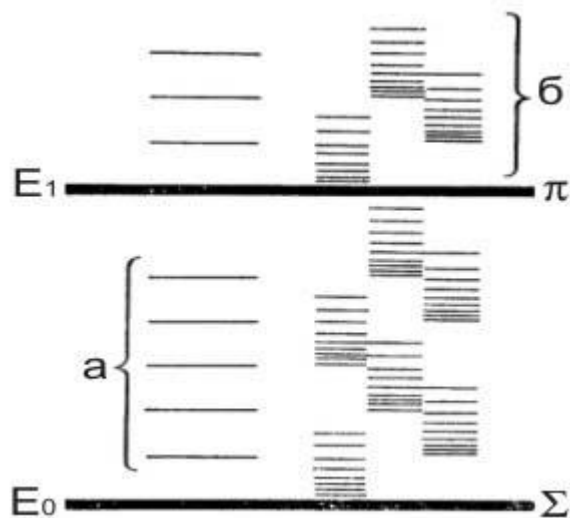
- формы и размера частиц;
- удельной поверхности;
- концентрации дисперсной фазы.

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.

Методы оптической спектроскопии	Определяемые частицы (вид анализа по определяемым компонентам)	Взаимодействие ЭМИ с веществом
Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)	атомы (элементный анализ)	поглощение
Атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС)	атомы (элементный анализ)	испускание
Атомно-флуоресцентная спектроскопия (АФС)	атомы (элементный анализ)	испускание
Спектрофотометрия и фотоколориметрия	молекулы (молекулярный и элементный анализ)	поглощение
Молекулярная люминисценция и фосфорисценция	молекулы (молекулярный анализ)	поглощение
Спектроскопия в ближней инфракрасной области (БИК-спектроскопия)	молекулы (молекулярный анализ)	поглощение
Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия)	молекулы (молекулярный анализ)	поглощение
Спектроскопия комбинационного рассеяния	молекулы (молекулярный анализ)	неупругое рассеяние
Нефелометрия и турбидиметрия	частицы (дисперсный состав)	упругое рассеяние
Оптико-акустическая спектроскопия	молекулы (молекулярный анализ)	поглощение
Термолинзовая спектроскопия	молекулы (молекулярный анализ)	показатель преломления

Уровни энергии в двухатомной молекуле

Схематическое представление уровней энергии в двухатомной молекуле. E_0 – основное электронное состояние; E_1 – первое возбужденное электронное состояние; а – колебательные уровни атомов; б – вращательные уровни молекулы.



В молекуле составляющие ее ядра атомов колеблются вдоль соединяющей их прямой линии связи, причем эти колебания специфичны для данного вида молекул; молекула также вращается как целое в пространстве. Вследствие этого вся энергетическая молекулярная система оказывается квантованной в соответствии с тремя основными видами энергии: энергии электронных состояний, энергии колебаний атомов и энергии вращения молекулы.

Полная энергия молекулы E_{Π} записывается в виде:

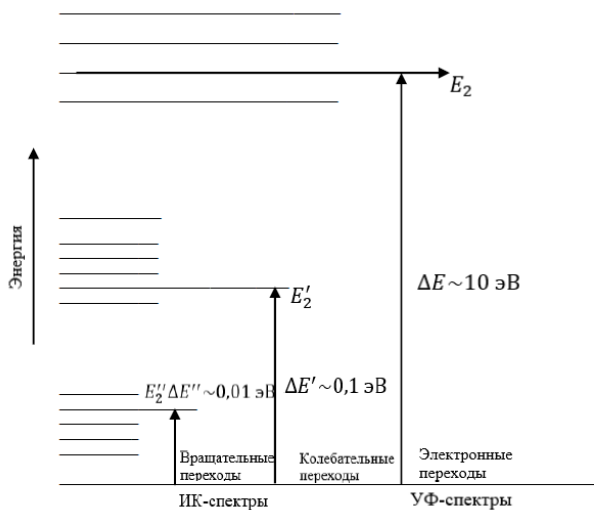
$$E_{\Pi} = E_{\text{эл}} + E_{\text{к}} + E_{\text{вр}}$$

$$E_{\text{к}} = \left(V + \frac{1}{2}\right)h\nu_0, \quad E_{\text{вр}} = \frac{J(J+1)Ih^2}{8\pi^2}$$

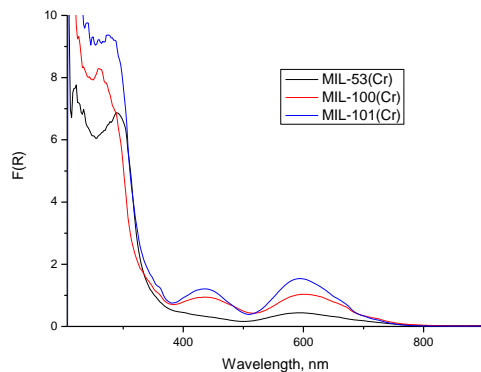
где V – колебательное квантовое число, которое может принимать значения 0, 1, 2, 3 и т.д.; ν_0 – характеристическая частота колебания атомов, образующих молекулу; J – вращательное квантовое число (0, 1, 2, 3 и т.д.); I – момент инерции молекулы

Природа спектров (общие положения)

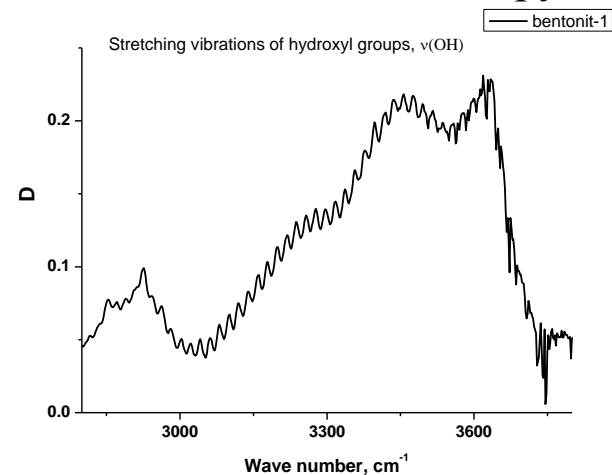
Типы изменений в молекуле зависят от энергии излучения



УФ-Вид спектр металлоорганических полимеров MIL-53(Cr), MIL-100(Cr), MIL-101(Cr)



ИК спектр бентонита в области валентных колебаний ОН-групп

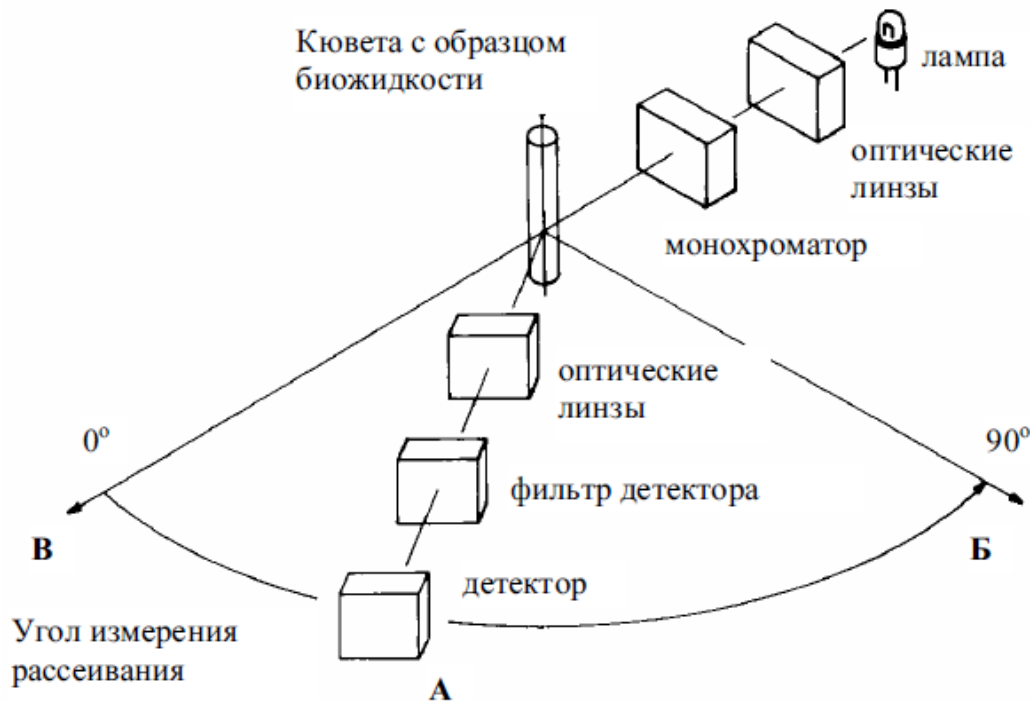


Оптические методы исследования коллоидных систем

Метод	Что исследуется	Получаемая информация
Световая микроскопия	Изображение в проходящем или отраженном свете	Размеры, форма частиц, распределение частиц по размеру, концентрация частиц
Ультра-микроскопия	Изображение, получаемое при освещении сбоку мощным потоком света	Наблюдение за движением частиц и подсчет их количества при размере частиц от 2-3 нм
Турбидиметрия	Измерение интенсивности проходящего света	Размер частиц
Нефелометрия	Измерение интенсивности рассеянного света	Размер частиц и концентрация золя, молекулярная масса полимеров
Фотон-корреляционная спектроскопия	Зависимость интенсивности рассеянного света от времени	Размер частиц, распределение частиц по размерам

Нефелометрия и Турбидиметрия

Методы определения концентрации частиц в коллоидном растворе и суспендированном, содержащем дисперсные непрозрачные частицы, делающие среду мутной.



Метод, в котором используют линейное измерение, называют **турбидиметрией**, а метод с измерением под углом 90° (или каким-либо другим) — **нефелометрией**.

Нефелометрия

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

Измеряется интенсивность рассеяния света под одним углом, и уравнение Рэлея представляется в следующем виде:

$$I_p = I_0 k v V^2 = I_0 k c_v V,$$

где c_v — объемная концентрация; v — частичная концентрация; k — константа, объединяющая все параметры, принимаемые постоянными при измерении, кроме c_v и V (*объем частицы*).

Следствие: интенсивности света, рассеянного двумя золями с частицами одинаковой формы и размеров, относятся как частичные концентрации определяемого вещества. Если в сравниваемых золях одинаковы объемные концентрации, то интенсивности относятся как объемы частиц или кубы их диаметров:

при $V = const$

$$I_1/I_2 = v_1/v_2,$$

при $c_v = const$

$$I_1/I_2 = V_1/V_2 = d_1^3/d_2^3$$

Т. о., имея стандартные золи, можно определить размер частиц и концентрацию исследуемого золя.

Турбидиметрия



Турбидиметрия основана на измерении интенсивности света, прошедшего через дисперсную систему. Закономерности рассеяния света аналогичны закономерностям поглощения света молекулярными растворами и подчиняются закону Бугера – Ламберта - Бера:

$$I_{\Pi} = I_0 e^{-\tau l}$$

где I_{Π} и I_0 — интенсивности прошедшего и падающего света, соответственно; τ - коэффициент пропорциональности **мутность**; l – толщина слоя золя

Из этого уравнения получается выражение, связывающее основные характеристики дисперсных систем при турбидиметрии: оптическую плотность (D) и мутность:

$$D = \tau l$$

Турбидиметрия

В соответствии с уравнением Рэлея мутность (τ) выражается $\tau = \frac{K v v^2}{\lambda^4}$,

отсюда: $D = \frac{K v v^2}{\lambda^4} l$

Следствие: оптические плотности двух золь с частицами одинаковых объемов относятся как частичные концентрации сравниваемых дисперсных систем. При одной и той же объемной концентрации систем оптические плотности относятся как объемы частиц или кубы их диаметров:

при $v = const$ (объем)

$$D_1/D_2 = v_1/v_2$$

при $c_v = const$

$$D_1/D_2 = v_1/v_2 = d_1^3/d_2^3$$

Т. о., в турбидиметрии, имея стандартные золи, по интенсивности прошедшего света можно определить размер частиц и концентрацию исследуемого золя.

Выбор светофильтров в зависимости от окраски испытуемого раствора

Колориметрия и фотоколориметрия основаны на измерении количества поглощенного света цветным раствором (истинным или коллоидным). Источником свет служит белый свет, спектр которого распространяется от красного до ультрафиолетового

В спектрофотометрии исследуемый раствор освещается монохроматическим светом с определенной длиной волны

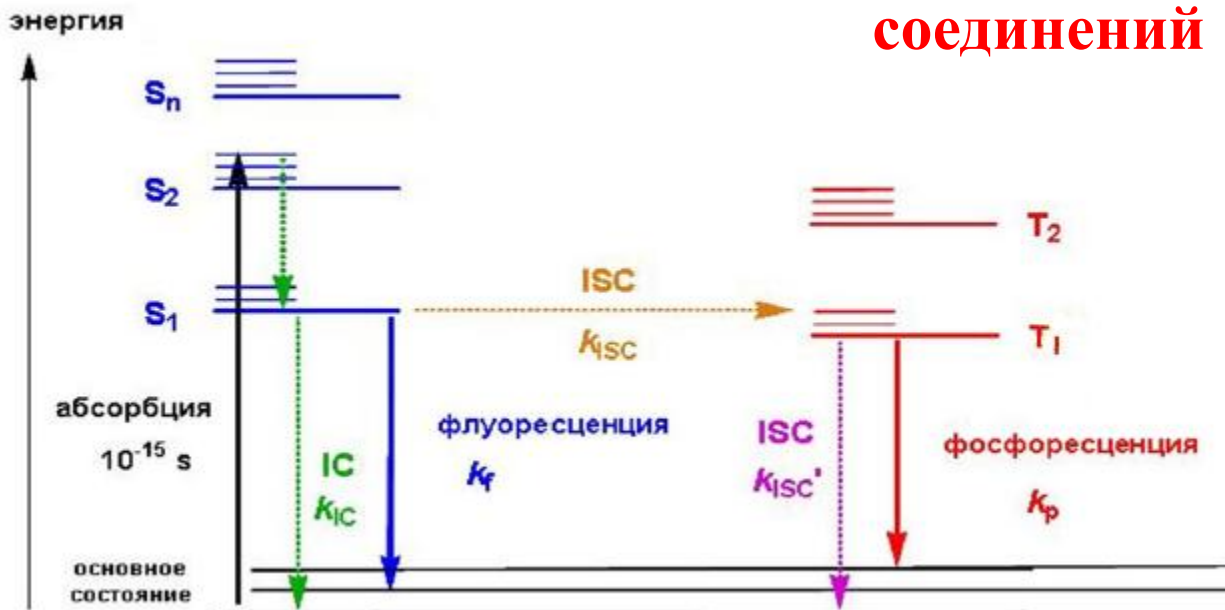
Цвет исследуемого раствора	Светофильтр		Окраска светофильтра	Длина волны, нм
Красный	Зеленый, синий		Темно-фиолетовый	360
Зеленый	Красный, оранжевый		Синий	430
Синий	Желтый, красный		Сине-зеленый	508
Желтый	Синий, фиолетовый		Зеленый	530
			Желтый	584
			Красно-желтый	610
			Красный	675

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ



Флуоресценция (люминесценция)— физическое явление, заключающееся в поглощении кванта света веществом, способным флуоресцировать (флуорофором), с последующим быстрым испусканием другого кванта, со свойствами, отличными от исходного. По сути явление флуоресценции представляет из себя переход электронов по энергетическим уровням вещества. Энергия, получаемая атомом вещества при облучении делится на две части. Меньшая расходуется на релаксацию, а большая уходит на излучение фотона определенной энергии. Спектр флуоресценции сдвинут относительно спектра поглощения в сторону длинных волн.

Диаграмма Яблонского органических соединений



Фотолюминесценцию можно разделить на две категории, флуоресценцию и фосфоресценцию, в зависимости от того, как долго электроны остаются в возбужденном состоянии. Это время пребывания называется временем жизни флуоресценции или временем жизни фосфоресценции и, таким образом, описывает, как долго электрон остается в возбужденном состоянии, прежде чем он перейдет в основное состояние, испустив фотон. Время жизни для флуоресценции составляет несколько наносекунд (10^{-9} с), тогда как для фосфоресценции оно обычно колеблется от миллисекунд (10^{-3}) до секунд, иногда даже до часов.

ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ

Возбужденная молекула не всегда флуоресцирует. Часть поглощенной энергии может перейти в тепло или другие формы энергии без испускания света. Чтобы оценить эффективность флуоресценции (выход флуоресценции), ввели понятия энергетического и квантового выходов.

Энергетическим выходом ($B_э$) называется отношение энергии, излучаемой веществом ($E_{и}$) в виде флуоресценции, к энергии, поглощенной веществом ($E_{п}$).

$$B_э = E_{и} / E_{п}.$$

Величина квантового выхода ($B_{кв}$) показывает отношение числа испускаемых квантов ($N_{и}$) к числу поглощенных квантов ($N_{п}$) (фотонов)

$$B_{кв} = N_{и} / N_{п}.$$

Энергетический и квантовый выходы связаны соотношением:

$$B_э = B_{кв} \nu_{и} / \nu_{п}.$$

Отличительные признаки флуоресценции и опалесценции

- флуоресценцию вызывает свет строго определенной длины волны, характерной только для данного вещества. Опалесценция не связана жестко с длиной волны;
- при освещении монохроматическим светом окраска раствора, через который проходит свет, при флуоресценции меняется, а при опалесценции не изменяется;
- свет флуоресценции обладает большей длиной волны, чем возбуждающий ее свет. Это легко установить с помощью светофильтров.

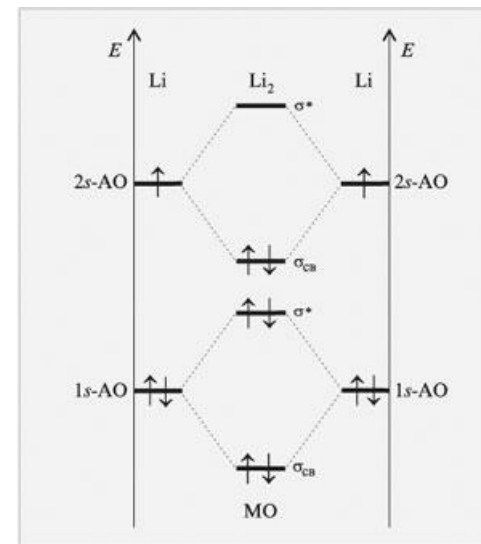
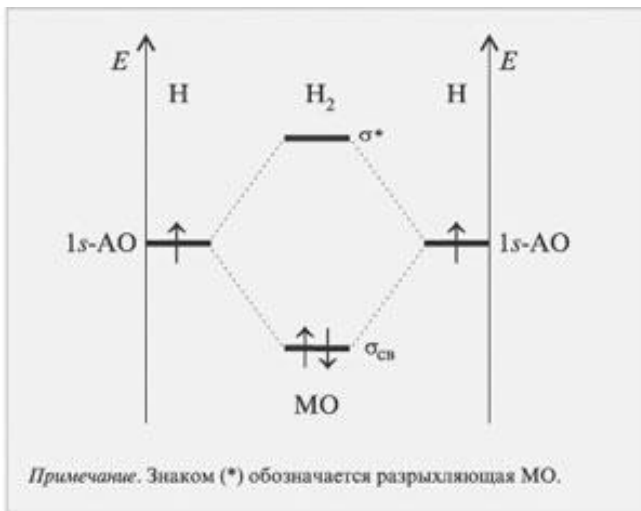
Для этого на пути белого света, вызывающего флуоресценцию, в некоторой системе ставят красный светофильтр. Поскольку флуоресценцию вызывают ультрафиолетовые лучи (лучи коротковолновой части спектра), эффект флуоресценции исчезнет, а опалесценция останется.

Флуоресценцию чаще всего вызывает наиболее короткая невидимая часть спектра, а опалесценция наблюдается при освещении коллоида любым светом.

Метод молекулярных орбиталей (МО) наиболее нагляден в его графической модели линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО).

- 1. При сближении атомов до расстояний химических связей из атомных орбиталей (АО) образуются молекулярные.
- 2. Число полученных молекулярных орбиталей равно числу исходных атомных.
- 3. Перекрываются атомные орбитали, близкие по энергии. В результате перекрывания двух атомных орбиталей образуются две молекулярные. Одна из них имеет меньшую энергию по сравнению с исходными атомными и называется *связывающей*, а вторая молекулярная орбиталь обладает большей энергией, чем исходные атомные орбитали, и называется *разрыхляющей*.
- 4. При перекрывании атомных орбиталей возможно образование и σ -связи (перекрывание по оси химической связи), и π -связи (перекрывание по обе стороны от оси химической связи).
- 5. Молекулярная орбиталь, не участвующая в образовании химической связи, носит название *несвязывающей*. Ее энергия равна энергии исходной АО.
- 6. На одной молекулярной орбитали (как, впрочем, и атомной) возможно нахождение не более двух электронов.
- 7. Электроны занимают молекулярную орбиталь с наименьшей энергией (принцип наименьшей энергии).
- 8. Заполнение вырожденных (с одинаковой энергией) орбиталей происходит последовательно по одному электрону на каждую из них.

Диаграмма уровней энергии АО исходных атомов H и Li МО молекул H₂ и Li₂



Исходный атом лития содержит электроны на двух энергетических уровнях – первом и втором (1s и 2s). Перекрывание одинаковых 1s-орбиталей атомов лития даст две молекулярные орбитали (связывающую и разрыхляющую), которые согласно принципу минимума энергии будут полностью заселены четырьмя электронами.

Перекрывание валентных 2s-орбиталей атомов лития приведет также к образованию одной σ-связывающей и одной разрыхляющей молекулярных орбиталей. Два внешних электрона займут связывающую орбиталь, обеспечивая общий выигрыш в энергии

трем типам МО – σ , π , n – соответствует четыре типа электронных переходов:

$\sigma \rightarrow \sigma^*$ - вакуумная УФ - **100 - 200 нм**, (предельные углеводороды)

$\pi \rightarrow \pi^*$ - средняя, ближняя УФ - **200 - 400 нм**, (непредельные углеводороды)

$n \rightarrow \sigma^*$ - ближняя УФ - **300 – 400 нм**,

(имеют место в случае насыщенных молекул, связанных одинарной связью с атомами, имеющими неподеленную электронную пару: C-OH, C-NH₂, C-Hal)

$n \rightarrow \pi^*$ - ближняя УФ, видимая область –

300 – 800 нм,

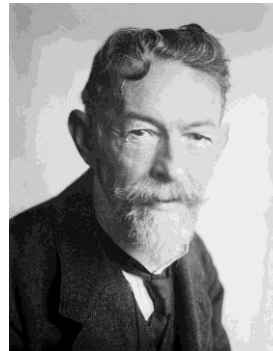
(C=O, C=S, -N=N- и т. д.)

УЛЬТРАМИКРОСКОПИЯ

(от лат. *ultra*, греч. *mikros* - маленький и *skoreo* - смотрю), оптический. метод наблюдения и анализа коллоидных частиц в жидкой или газовой фазе



Р. Зигмонди
(1865-1929)



Г. Зидентопф
(1872-1940)



конструирован Р. Зигмонди и Г. Зидентопфом, основан на наблюдении светорассеяния в обычном оптическом микроскопе. Работа ультрамикроскопа основана на [эффekte Гиндаля](#)

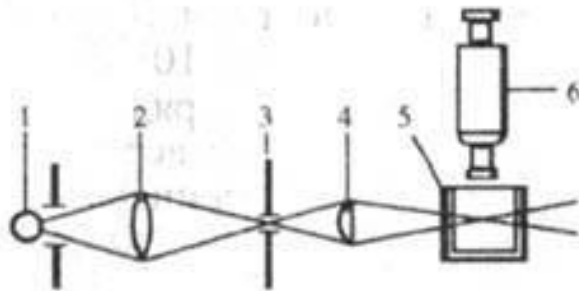


Рис. 1. Схема щелевого ультрамикроскопа: 1 - источник света; 2 - конденсор; 3 - оптич. щель; 4 - осветит. объектив; 5 - кювета; 6 - наблюдат. микроскоп.

В основе У. лежит дифракция света на коллоидных частицах, размер к-рых меньше половины длины световой волны, в результате чего система начинает светиться.

УЛЬТРАМИКРОСКОПИЯ

Принцип:

Исследуемый объект освещают сбоку мощным потоком света. Наблюдают рассеянный частицами свет. Частицы кажутся светящимися точками на темном фоне, даже если их диаметр много меньше разрешающей способности микроскопа.

Яркость свечения, а следовательно, и видимость частиц зависят от разности показателей преломления частицы и дисперсионной среды

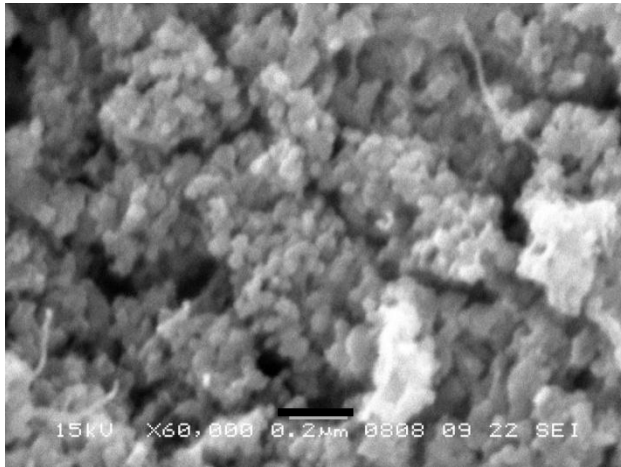
Ограничения метода: разогрев и разложение частиц при очень сильном освещении.

Электронная микроскопия

совокупность электронно-зондовых методов исследования микроструктуры твердых тел, их локального состава и микрополей (электрических, магнитных и др.) с помощью электронных микроскопов (ЭМ) - приборов, в которых для получения увеличения изображений используют электронный пучок.

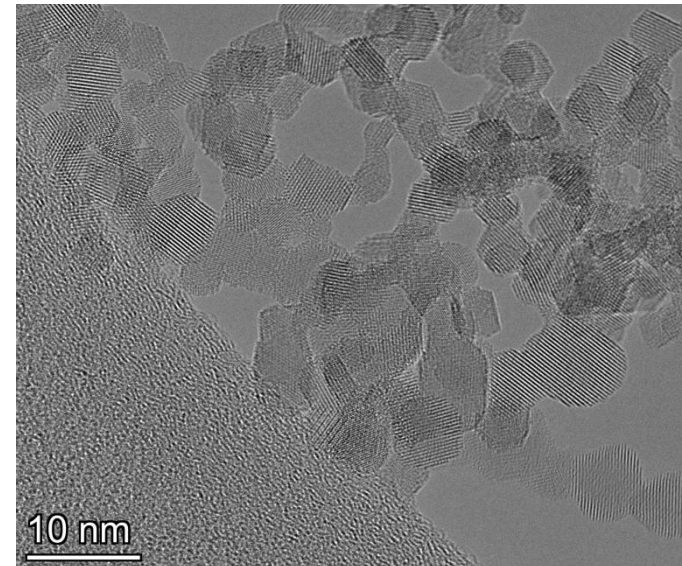
Различают два вида Э. м.: трансмиссионную (просвечивающую) и растровую (сканирующую)

СЭМ фотография ZrO_2



200 нм

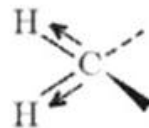
ПЭМ фотография ZrO_2



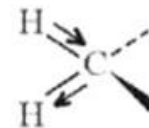
Инфракрасная спектроскопия



ВАЛЕНТНЫЕ КОЛЕБАНИЯ



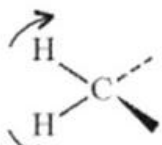
симметричные



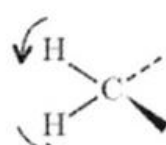
асимметричные

Валентные колебания (ν) – это колебательные движения ядер, вдоль оси связи, приводящие к уменьшению или увеличению межатомного расстояния.

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ В ПЛОСКОСТИ

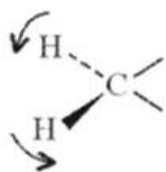


НОЖНИЧНЫЕ

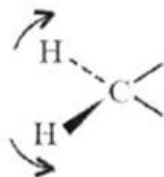


МАЯТНИКОВЫЕ

ДЕФОРМАЦИОННЫЕ КОЛЕБАНИЯ ВНЕ ПЛОСКОСТИ



КРУТИЛЬНЫЕ



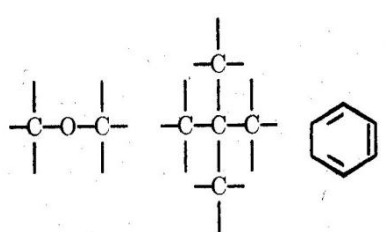
ВЕЕРНЫЕ

Деформационные колебания (δ) могут приводить к изменению угла, образованного связями около общего атома, или в движении группы атомов по отношению к остальной части молекулы без смещения атомов по отношению друг к другу внутри этой молекулы.

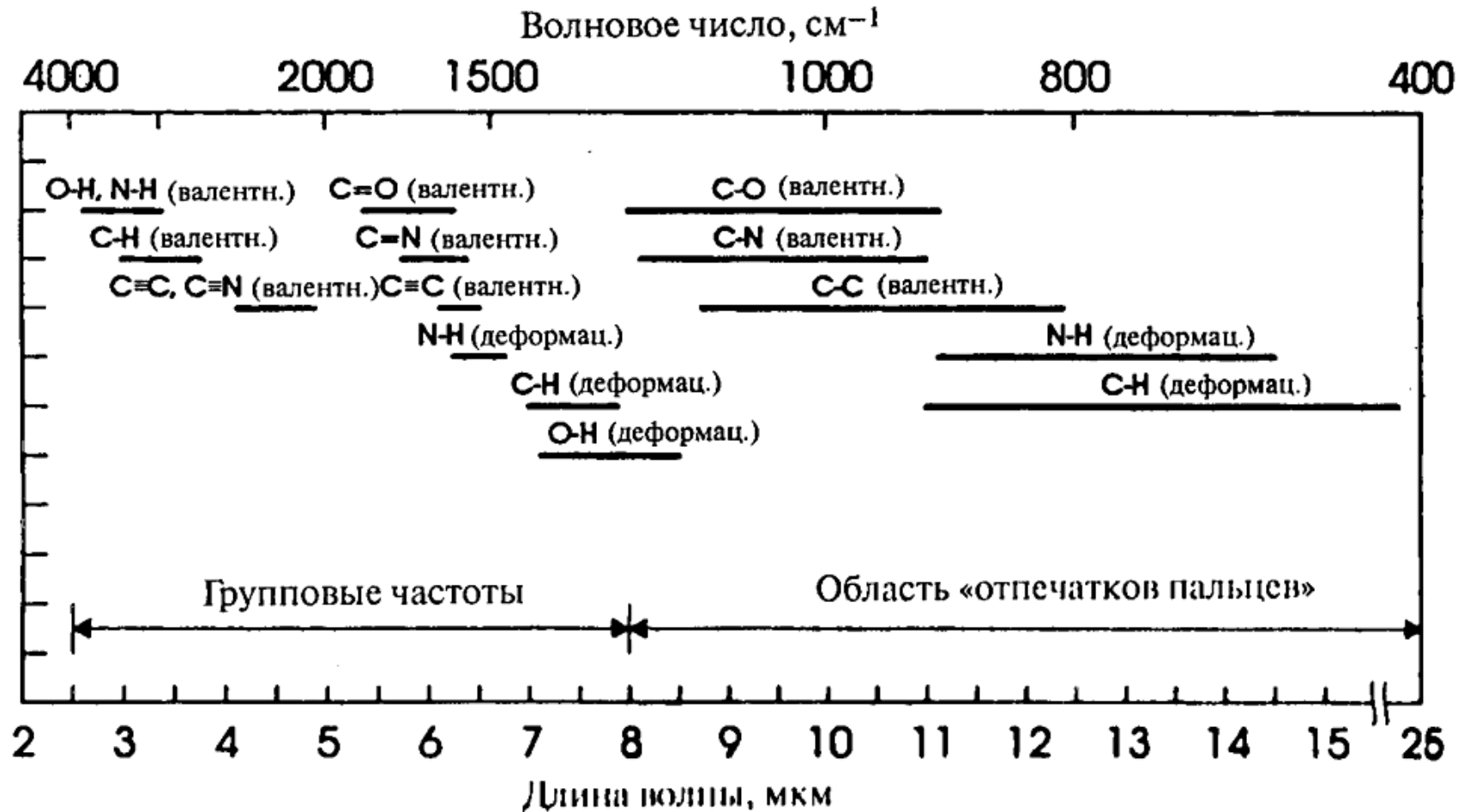
Колебание активно в инфракрасной области, при условии, что оно сопровождается изменением электрического дипольного момента молекулы.

Инфракрасная спектроскопия

Любые колебания, происходящие в многоатомной молекуле, можно разделить на 2 группы

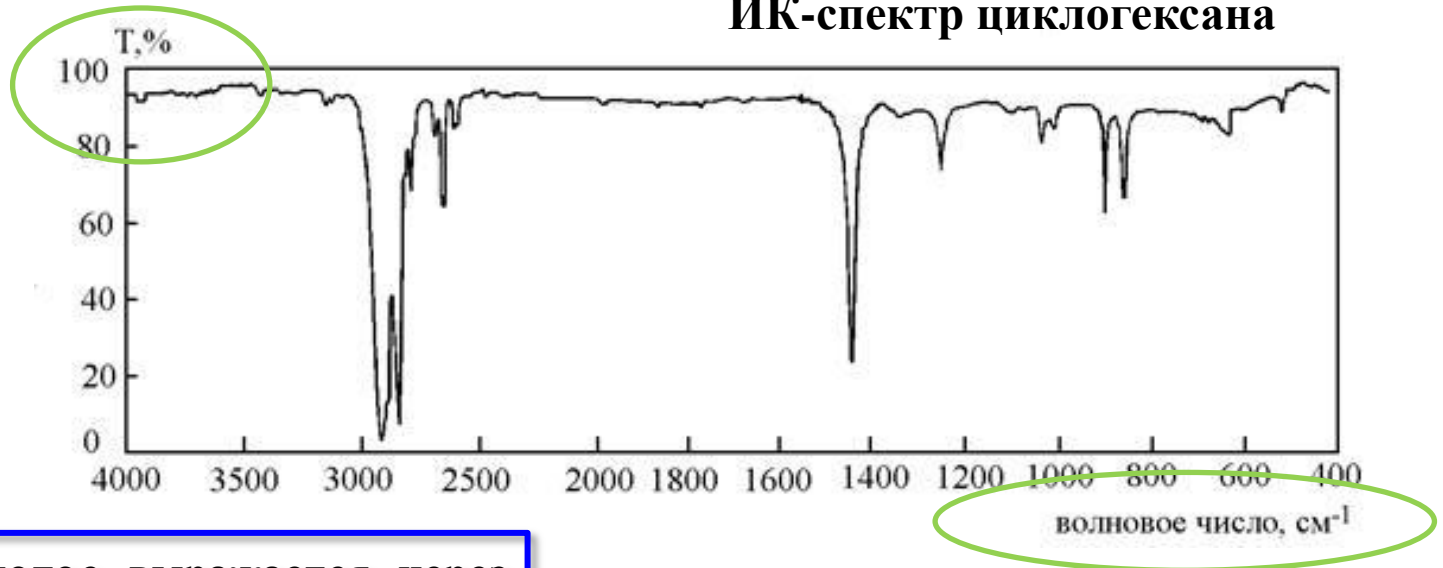
скелетные (область отпечатков пальцев)	колебания характеристических групп
<p>все атомы «скелета» участвуют примерно в одинаковой степени. Частоты скелетных колебаний наблюдаются в области $700-1400\text{ см}^{-1}$.</p> <div data-bbox="386 656 772 885" data-label="Chemical-Block"><p>The image shows three chemical structures: ethane (C2H6), propane (C3H8), and benzene (C6H6). Each structure is represented by a central carbon skeleton with single bonds and a central oxygen atom in the ethane structure. The structures are drawn in a simple, schematic style with lines representing bonds.</p></div> <p>по их присутствию в спектре могут быть «узнаны» молекула или ее структурная часть.</p>	<p>сильные смещения испытывает лишь какая-то отдельная, небольшая, часть молекул (область групповых (характеристических) частот колебаний молекулярных групп). Дают информацию о присутствии и отсутствии функциональных групп. Возникновение таких частот обусловлено тем фактом, что при колебаниях смещение атомов оказывается ограниченным в рамках отдельной функциональной группы. Это имеет место, если атомы, составляющие функциональную группу, существенно легче или тяжелее соседних атомов или прочность связи в функциональной группе отличается от силы соседних связей.</p>

Полосы поглощения разных функциональных групп



Инфракрасная спектроскопия

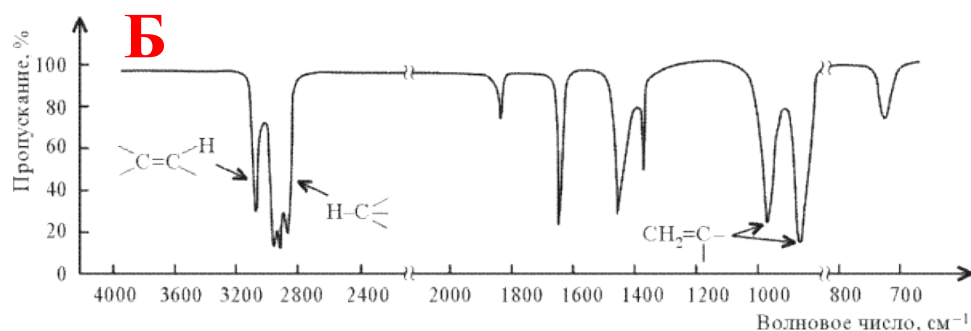
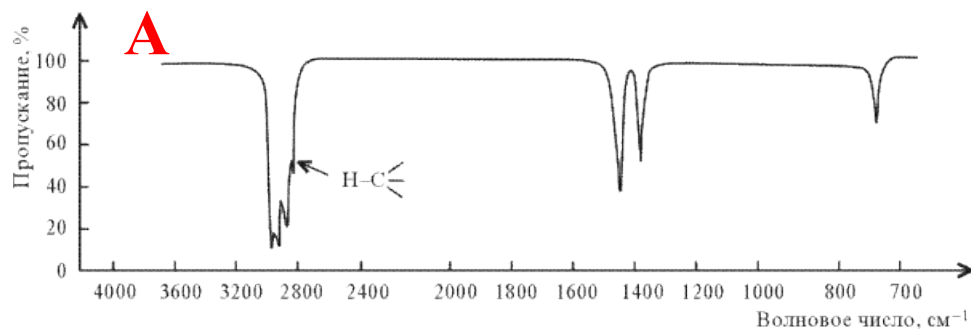
ИК-спектр циклогексана



Интенсивность полос выражается через **пропускание (T%)**- это отношение лучистой энергии, пропущенной образцом, к лучистой энергии, падающей на образец.

$$\bar{\nu} = 1/\lambda \quad \text{волновое число [см}^{-1}\text{]}$$

ИК-спектры н-гексана (А) и н-гексен-1 (Б)



В районе валентных колебаний С–Н гексена-1 наблюдается пик при 3095 cm^{-1} , тогда как все колебания С–Н гексана проявляются ниже 3000 cm^{-1} . Пик поглощения выше 3000 cm^{-1} обусловлен атомами водорода при sp^2 -гибризованном атоме углерода. ИК-спектр гексена-1 содержит также полосу поглощения при 1640 cm^{-1} , связанную с валентными колебаниями кратной связи С=С. Пики около 1000 и 900 cm^{-1} в спектре гексена-1, отсутствующие в спектре гексана, относятся к деформационным колебаниям атомов водорода при двойной связи С=С.

Выбор кювет для ИКС измерений

Методом ИК спектроскопии можно исследовать **газы, жидкости и твердые соединения.**

газообразных соединений используются специальные **газовые кюветы.**

Жидкие соединения наносят в виде жидкой пленки **на пластинки** или применяют специальные жидкостные кюветы из материала, прозрачного в исследуемой области (например, солевые пластины из **KBr, NaCl, CsI, KCl**).

Для исследования **водных, кислых и щелочных растворов** используют кюветы из **водонерастворимых материалов** (**CaF₂, кремний, германий**)

