

Лекція 15. Спектри випромінювання і поглинання. Спектрометри. Спектральний аналіз. Кольори тіл.

Поглинання та розсіювання світла

Спектри та спектральний аналіз. Спектри розподіляються на суцільні, смугасті та лінійчасті. Суцільні спектри характерні для розжарених твердих тіл, смугасті – для речовин у рідкому стані, лінійчасті – для речовин у газоподібному, атомарному стані. Ми будемо розглядати тільки лінійчасті спектри. Вони розподіляються на спектри випромінювання та спектри поглинання. Для кожного елементу періодичної системи характерний свій лінійчастий спектр – це набір ліній із характерними для цього елементу довжинами хвиль. Можна проводити якісний та кількісний спектральний аналіз. Завдяки якісному аналізу можна встановити, з яких елементів періодичної системи складається дана речовина. Завдяки кількісному аналізу можна встановити процентне або кількісне співвідношення елементів, які входять до складу речовини.

Основні прилади для спектрального аналізу – це спектрометри та спектрографи. Існують дисперсійні (призмові) спектрометри та дифракційні (розкладання випромінювання в спектр робиться за допомогою дифракційної решітки).

В спектроскопах спектр одержуємо на екрані або розглядаємо оком; у спектрографах спектр фотографується на фотопластинку (рис. 4.43).

Для того, щоб отримати спектр випромінювання речовини, джерелом випромінювання S беремо газоподібний стан речовини. Для одержання спектра поглинання джерелом випромі-

нювання беремо біле світло, а на його шляху до спектрометра розташовуємо речовину в газоподібному стані. Кількість та положення ліній у спектрі випромінювання та поглинання даної речовини однакові. Але ж у спектрі випромінювання лінії кольорові, а в спектрі поглинання – темні.

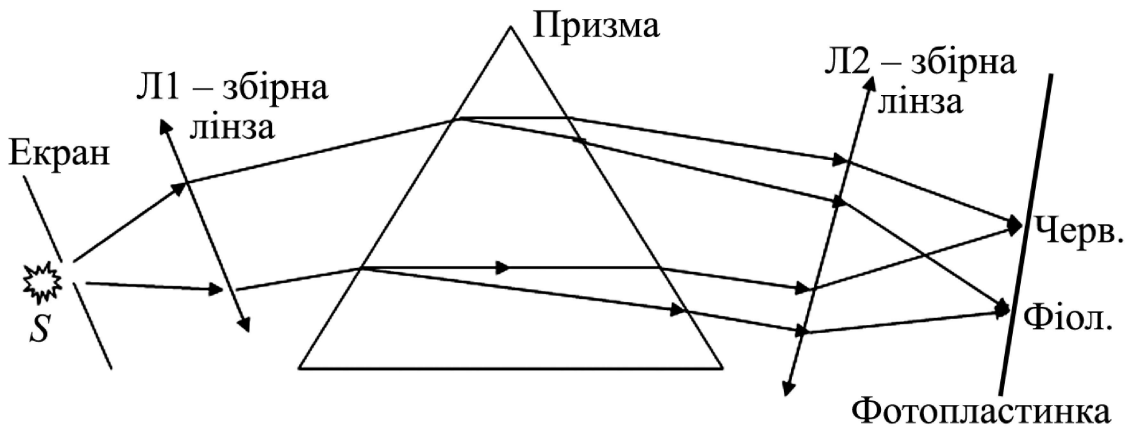


Рис. 4.43. Хід променів у спектральному приладі

Існують методи визначення довжин цих ліній. Порівнюючи довжини хвиль цих ліній зі спеціальним атласом спектральних ліній, встановлюємо, який це елемент. Кількісний спектральний аналіз проводиться шляхом визначення інтенсивності деяких характерних ліній спектра. Для цього існує ряд методик дослідження.

Поглинання світла. Якщо на прозоре середовище, що має товщину шару l , направити паралельний пучок світла з інтенсивністю I_0 (рис. 4.44), то в результаті поглинання світла в даному середовищі (ослаблення інтенсивності за рахунок інших явищ не враховується) інтенсивність світла (I), що вийшло, зменшується, тобто $I < I_0$.

Явище поглинання I_0 світла пояснюється на основі як класичної, так і квантової теорії.

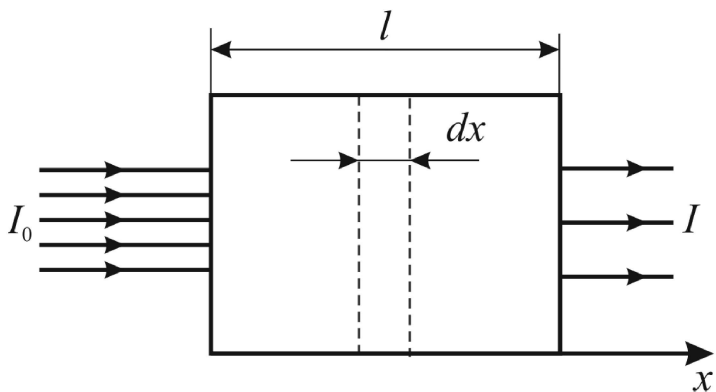


Рис. 4.44

Під дією електричного поля світлової хвилі з круговою частотою ω , негативно заряджені електрони атомів і молекул зміщуються відносно позитивно заряджених ядер, здійснюючи гармонійний коливальний рух частотою, яка дорівнює частоті поля, що діє. Електрон, що коливається, перетворюючись на джерело, сам випромінює вторинні хвилі. В результаті інтерференції падаючої хвилі з вторинною в середовищі виникає хвиля з амплітудою, відмінною від амплітуди поля, що вимушує коливання. Оскільки інтенсивність є величина, прямо пропорційна квадрату амплітуди, то, відповідно, зміниться й інтенсивність випромінювання, що поширюється в середовищі; іншими словами, не вся поглинена атомами і молекулами середовища енергія повертається у вигляді випромінювання – відбудеться поглинання. Поглинута енергія може перетворитися на інші види енергії. Зокрема, в результаті зіткнення атомів і молекул поглинута енергія може перетворитися в енергію хаотичного руху – теплову. Явище поглинання світла описується рівнянням

$$I = I_0 e^{-\frac{2\omega k}{c} l}.$$

При цьому поглинання виражається параметром k .

Поглинання світла з погляду квантової теорії. Згідно з квантовими уявленнями, атоми і молекули володіють не безперервними, а дискретними значеннями енергії (основні та збуджені стани). При поширенні світла через середовище частина енергії витрачається на збудження системи, а частина (разом з поверненою часткою енергії за рахунок переходів із збуджених станів в основний) виходить із середовища. В результаті таких взаємодій інтенсивність променя, що вийшов із середовища, виявляється меншою за інтенсивність світла, що падає на нього.

Слід зазначити, що при поглинанні світла атомами або молекулами середовища в кожному елементарному акті поглинається один фотон, унаслідок чого відбувається перехід атома

(молекули) у збуджений стан. При цьому енергія фотона повинна відповідати різниці енергій між основним і збудженими станами. Таке поглинання називається однофотонним.

Виведення формули Бугера. Хай на поверхню прозорого однорідного середовища завтовшки l направлений нормально паралельний пучок світла з інтенсивністю I_0 . В результаті поглинання інтенсивність пучка, що вийшов, зменшиться (позначимо її через I). Потрібно встановити закономірність поглинання в даному шарі речовини.

Виберемо систему координат. Помістивши початок координат на поверхні середовища, направимо вісь u паралельно цій поверхні, а вісь x – уздовж напрямку поширення світла. Виділимо в речовині нескінченно тонкий шар товщиною dx . Очевидно, що зменшення інтенсивності світла в шарі товщиною dx буде пропорційне величині інтенсивності падаючого на цей шар світла і товщині поглинаючого шару, тобто

$$dI = -\alpha I \cdot dx,$$

де α – коефіцієнт пропорційності, що не залежить від інтенсивності світла. Знак мінус показує, що зі збільшенням товщини поглинаючого шару інтенсивність світла, яке пройшло крізь нього, зменшується.

З метою отримання виразу для інтенсивності світла, що вийшло з шару товщиною l , ми повинні інтегрувати вираз у межах від нуля до l :

$$\int_0^l \frac{dI}{I} = -\int_0^l \alpha dx.$$

Зважаючи на припущення про однорідність середовища і про те, що в кожному шарі поглинається одна і та ж частина падаючої енергії, коефіцієнт, що характеризує поглинальну здатність середовища, не залежатиме ні від координати x , ні від інтенсивності (лінійне оптичне явище); отже, можна вивести його з-під знака інтеграла як постійну. Тоді отримуємо

$$\ln I - \ln I_0 = -\alpha l.$$

Звідси

$$I = I_0 e^{-\alpha l}, \quad (4.28)$$

де I_0 і I – відповідно, інтенсивності світла, що падає на поверхню середовища, і такого, що вийшло з шару товщиною l , α – коефіцієнт поглинання. Формула (4.28) встановлена і обґрунтована Бугером (1729 р.), тому називається законом Бугера.

Бугер і незалежно від нього Беєр (1852 р.) встановили, що поглинання світла розчином (у непоглинаючому розчиннику) пропорційне молекулярній концентрації c_0 розчиненої речовини, тобто

$$\lambda = \lambda_0 C_0, \quad (4.29)$$

де α_0 – коефіцієнт поглинання, характерний для молекули розчиненої речовини і не залежний від концентрації. Підставимо та отримаємо узагальнений закон Бугера – Беєра

$$I = I_0 e^{-\alpha_0 c_0 l}. \quad (4.30)$$

Вираз справедливий для газів і розчинів дуже малої концентрації (якщо розчинник є таким, що практично не поглинає), де можна нехтувати взаємним впливом окремих частинок середовища (між атомами газу або між молекулами розчиненої речовини). В межах справедливості даного виразу можна, користуючись ним, визначити концентрацію поглинаючої речовини в розчині.

Розсіювання світла. При проходженні пучка світлових променів крізь мутну речовину (туман, рідину, яка містить зважені частинки, та ін.) частина світла розсіюється у сторони, завдяки цьому пучок світла стає видимим при спостереженні збоку. В результаті розсіювання світла у сторони в мутній речовині густина потоку енергії в напрямку поширення зменшується швидше, ніж при наявності поглинання. За принципом Гюйгенса – Френеля кожна точка хвильового фронту, який по-

ширюється у вакуумі або в суцільній однорідній речовині, може розглядатися як джерело вторинних елементарних хвиль. Ці вторинні хвилі посилюють одна одну в напрямку поширення хвиль і гасять в інших напрямках. Неоднорідності, викликані атомарною будовою, не мають значення, оскільки вони впливають лише на ділянки, набагато менші за довжину хвилі ($\lambda \approx 5 \cdot 10^{-5}$ см, відстань між атомами в рідинах та твердих тілах $\lambda \approx 5 \cdot 10^{-8}$ см, газах – $\lambda \approx 5 \cdot 10^{-7}$ см). Якщо в однорідній рідині хаотично вкраплені частинки, які знаходяться на відстані одна від одної, більшій за довжину хвилі (самі частинки можуть бути і менші за довжину хвилі), в цьому разі хвилі, відбиті від кожної з частинок, не мають постійних різниць фаз і посилюють одна одну у всіх напрямках – виникає світло, розсіяне в сторони.

Під впливом коливань електричного вектора світлової хвилі електрони у розсіюючій частинці почнуть здійснювати вимушені коливання і самі випускати хвилі. Вимушені коливання у розсіювальній частинці відбуваються з тією ж частотою ν , з якою здійснюється коливання у падаючій хвилі. *Тому частота розсіяного світла співпадає з частотою світла в первинному пучку.* З електромагнітної теорії світла амплітуда хвилі, яка випромінюється електричним диполем (якщо частинка мала в порівнянні з довжиною світлової хвилі, то сукупність коливань у ній може бути співставлена з коливанням одного електричного диполя), пропорційна ν^2 його коливань. Інтенсивність світла, яка вимірюється густиною потоку енергії, пропорційна квадрату амплітуди. Звідси витікає, що інтенсивність розсіяного світла пропорційна частоті його коливань у четвертій степені ν^4 або $\frac{1}{\lambda^4}$.

Закон Релея

$$I \sim \nu^4 \sim \frac{1}{\lambda^4}. \quad (4.31)$$

При розсіюванні білого світла в мутній речовині з дрібними частинками розсіяне світло вважається голубим, тому що,

за законом Релея, голубі та сині промені, маючи меншу довжину хвилі, розсіюються сильніше за червоні та жовті. Біле світло, яке проходить крізь мутну речовину, стає червонуватим, оскільки воно збіднюється через розсіювання променями з малою довжиною хвилі.

Якщо світло в первинному пучку не поляризоване, то інтенсивність розсіяного світла в усіх напрямках у площині, перпендикулярній до первинного пучка, однакова. Залежність інтенсивності розсіяного світла від кута φ між напрямками первинного пучка і напрямком розсіювання має такий характер:

$$I \sim (1 + \cos^2 \varphi). \quad (4.32)$$

Графічно ця крива симетрична відносно первинного пучка і відносно перпендикулярної до нього лінії (рис. 4.45).

Розсіяне світло поляризоване – це є наслідком поперечності електромагнітних хвиль. Коливання електричного вектора E відбувається у площині uOz . При спостереженні розсіяного світла в напрямку, перпендикулярному до напрямку первинного пучка (x), спрямованого в напрямку Oz , вимушені коливання в розсі-

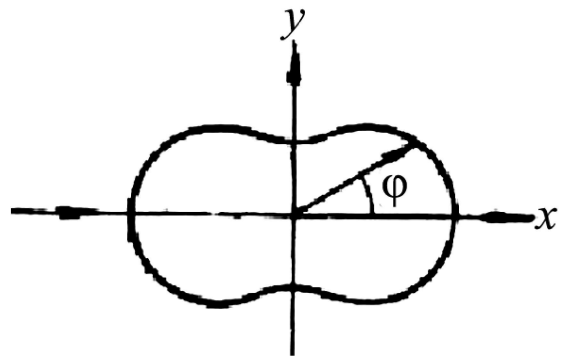


Рис. 4.45. Залежність інтенсивності розсіяного світла від кута φ :
 y – інтенсивність;
 x – напрямок первинного пучка

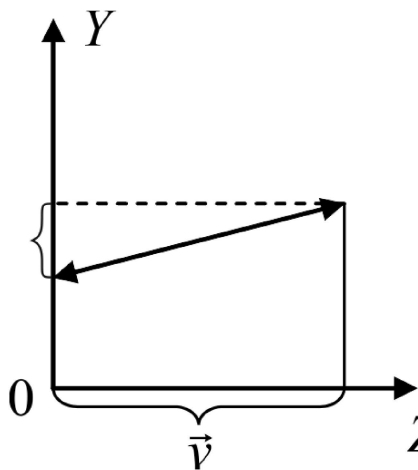


Рис. 4.46

юючих частинках можна розкласти на дві складові: одну вздовж осі Oy , а другу вздовж Oz . Завдяки поперечності світлових хвиль коливання в розсіяній хвилі, яка поширюється вздовж Oz , будуть викликані складовими коливань частинок вздовж Oy .

Таким чином, електричний вектор E' в розсіяному світлі здійснює коливання, паралельні осі Oy , і світло здається пов-

ністю поляризованим. При косому напрямку спостереження, по відношенню до напрямку первинного пучка, розсіяне світло поляризоване частково. Вказані закономірності перестають виконуватися, коли розміри розсіюючих частинок більші, ніж довжина світлової хвилі. Для них $I_{\text{розсіяного}} \sim \frac{1}{\lambda^2}$. Розсіяне світло в меншій мірі приймає голубий відтінок, це відповідає добре відомому факту: туман, який складається з дуже маленьких крапель, здається синім, а з більш великих – білим.

У випадку великих частинок розсіяне світло поляризоване лише частково, причому ступінь поляризації залежить від розмірів і форми частинок. Також і залежність інтенсивності розсіяного світла від напрямку розсіяння приймає більш складний характер.

Снігові гори здалеку вважаються жовтуватими (при відбиванні від них блакитні й сині промені розсіюються в сторони). Коли сонце ввечері заходить за горизонт, небо фарбується в яскраві кольори зорі. Її кольори залежать від кольору, в який пофарбовано сонячний промінь, що пройшов похило дуже довгий шлях в атмосфері: чим більшу масу повітря пронизує цей промінь, тим більше він розсіюється, тобто втрачає блакитних та фіолетових променів, тим більш червоного відтінку набуває цей промінь. Особливо це помітно, якщо в атмосфері є дрібні частинки диму, настільки малі ($\sim 10^{-5}$ см), що вони розсіюють світло як молекули газу. Коли цей «пофарбований» сонячний промінь освітлює з-під горизонту верхній шар атмосфери, на небі видно кольори заграви. Якщо атмосфера замутнена більш крупними частинками пилу або краплинами туману, вона набуває білуватого або сіруватого відтінку.

Молекулярне розсіювання. Однорідна речовина не повинна розсіювати світло. Але завдяки флуктуаціям густини навіть найчистіша речовина розсіює світло (Л. І. Мандельштам і М. Смолуховський); тому що флуктуації густини зумовлені молекулярно-кінетичною природою будови речовини, то роз-

сіювання від флуктуацій називається *молекулярним*. Таке розсіювання існує в газах, рідинах та твердих тілах. Воно дуже мале: $\sim 10^{-6} - 10^{-7}$ частини від енергії первинного пучка в одиниці об'єму. Інтенсивність молекулярного розсіювання зростає з температурою, тому що посилюються флуктуації густини. За цією ознакою молекулярне розсіювання може бути відмінним від інших, які не залежать від температури. Молекулярним розсіюванням пояснюється блакитний колір неба. Неперервно виникаючи в атмосфері завдяки хаотичному молекулярному руху, місця згущення і розрідження повітря розсіюють сонячне світло.

За законом Релея, блакитні й сині промені розсіюються сильніше, ніж жовті й червоні. Світло, розсіяне небосхилом, частково поляризоване. Особливо сприятливі умови для виникнення значних флуктуацій густини мають місце поблизу критичного стану речовини. У розчинах при критичній температурі змішування рідин має місце інтенсивне розсіювання (флуктуації концентрації призводять до розсіювання). Критичною температурою змішування називають температуру, при якій дві рідини, які знаходяться в деякій пропорції, утворюють однорідну суміш. Як було з'ясовано Л. І. Мандельштамом, розсіювання світла має місце і на поверхні рідини. Завдяки тепловому руху поверхня в рідині не являє собою ідеального дзеркала і має деяку матовість. Особливо сильне розсіювання від межі двох рідин із близькими коефіцієнтами поверхневого натягу. Вивчення розсіяного світла відіграє велику роль при вивченні властивостей колоїдних частинок, зважених у будь-якій речовині. Наявність розсіяного світла вказує на присутність колоїдних частинок. За Релеєм, $I \sim \frac{V}{\lambda^4}$ (V – об'єм розсіюючих частинок), можна судити за кольором і інтенсивністю про розміри частинок. Цей закон не справедливий щодо колоїдних частинок металів, які не тільки розсіюють, але й селективно поглинають світло. Колоїдний розчин Ag, залежно від розмірів частинок, на просвіт червоний або зелений. Розсіювання можливе і від

вкраплення в середину прозорої речовини колоїдних частинок. Наявність у склі колоїдних частинок золота надає йому фіолетово-червоного (рубінового) забарвлення.

Комбінаційне розсіювання світла. Суттєвим методом вивчення властивостей молекул є *комбінаційне розсіювання світла*, тобто таке розсіювання, при якому змінюється частота. Релеєвське розсіювання спостерігається, якщо розсіюючі частинки не здійснюють таких коливань, які приводять до періодичного змінення амплітуди розсіяних променів. У останньому випадку світло буде модульованим. Якщо частота власних коливань розсіюючої частинки ν' , то $\nu = \nu_0 \pm \nu'$. Л. І. Мандельштам вказав, що такого роду модуляції світла можуть спостерігатися при розсіюванні променів від згустків, що виникають при тепловому русі в кристалах. *У кристалічній решітці тепловий рух приводить до створення стоячих хвиль. Завдяки цьому в певних місцях у кристалі періодично виникають згущення і розрідження, які викликають модульоване розсіювання світла.* Зміна первинної частоти дорівнює $\sim 1/1000$ процента (Грос). Друга причина полягає в коливанні іонів, які входять до складу молекул. Виникають промені з частотою $\nu = \nu_0 \pm \nu'$, де ν' – частота власних коливань іонів у молекулі ($\nu' \sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$). Якщо молекула має декілька власних частот коливань $\nu', \nu'', \nu''', \dots$, то у розсіяному світлі повинні з'явитися всі «комбінаційні» частоти: $\nu_1 = \nu_0 \pm \nu'$; $\nu_2 = \nu_0 \pm \nu''$; $\nu_3 = \nu_0 \pm \nu'''$. Звідси і назва – комбінаційне розсіювання світла. Воно виявлено експериментально у 1928 році в Московському університеті Л. І. Мандельштамом і Г. С. Ландсбергом, які вивчали спектральний склад променів, розсіяних від кварцу (рис. 4.47). Розсіювання від рідин вивчалось індусами К. Кришнаном і Ч. Раманом.

$\nu_1 = \nu_0 \pm \nu'$; $\nu_2 = \nu_0 \pm \nu''$; $\nu_3 = \nu_0 \pm \nu'''$, причому ν', ν'', ν''' не залежать від ν_0 , а характерні для даної розсіюючої речовини. Якщо первинний пучок має декілька «ліній», то біля кожної з'являються супутники. «Фіолетові» супутники слабкіші за «червоні». Із підвищенням температури інтенсивність «фіолетових»

супутників значно підвищується, інтенсивність «червоних» не залежить від температури.

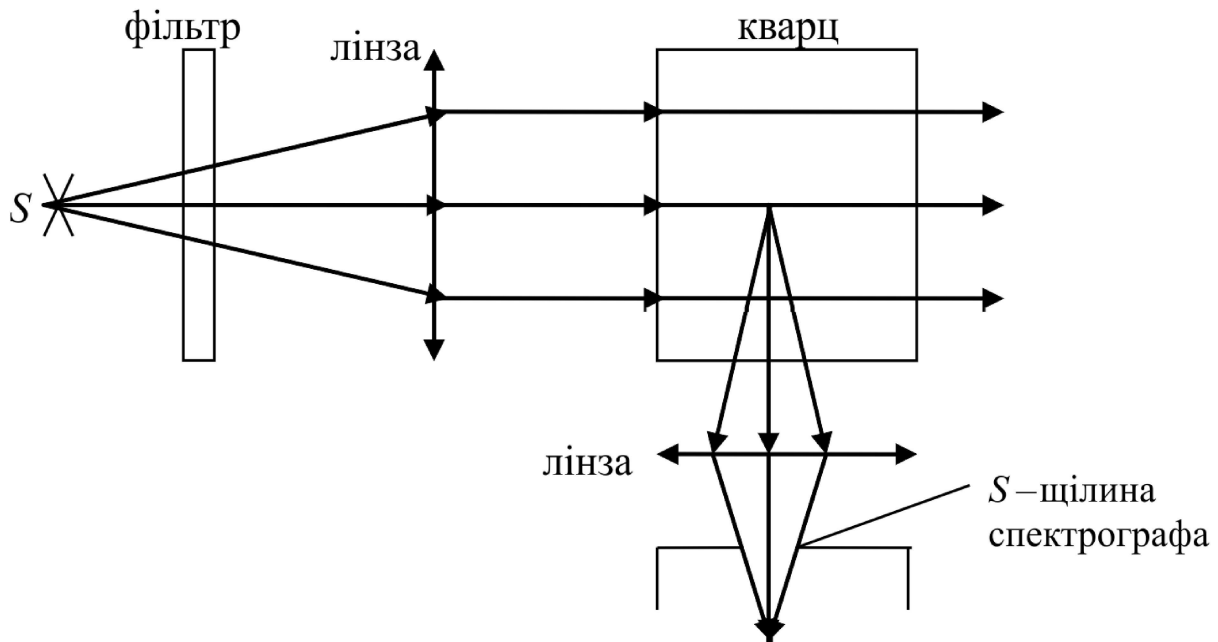


Рис. 4.47. Схема дослідження Мандельштама і Ландсберга:
 S – ртутна дуга; ν_0 – релейська лінія завжди присутня, вона оточена «червоними», зміщеними в бік збільшення довжин хвиль, і «фіолетовими» супутниками, зміщеними в бік зменшення довжин хвиль, які розміщені симетрично

Комбінаційне розсіювання має квантовий характер. Із точки зору квантової механіки випромінювання і поглинання коливальних частот пов'язані з переходом молекули з одного квантового (енергетичного) стану в інший (рис. 4.48). Нехай молекула може знаходитись у ряді коливальних енергетичних станів E_0, E_1, \dots, E_i . Припустимо, що нормальний стан E_0 . В результаті взаємодії молекули з фотоном енергії $\varepsilon_0 = h \nu_0$ молекула може бути переведеною в більш високий енергетичний стан E_i . На цей перехід витрачається енергія $\Delta E = E_i - E_0$. Енергія фотона зменшується на величину ΔE .

$$\varepsilon = h\nu = h\nu_0 - \Delta E, \text{ тобто } \nu_{\text{розс.}} = \nu_0 - \frac{\Delta E}{h} = \nu_0 - \nu',$$

з'являється «червоний» супутник. Появу «фіолетового» супутника можна пояснити, якщо припустити, що частина молекул

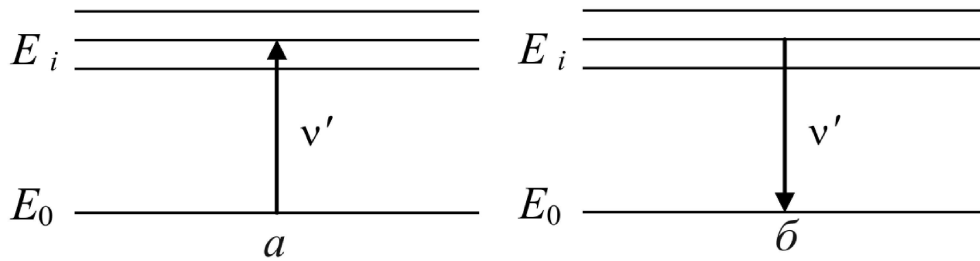


Рис. 4.48

спочатку знаходиться у збудженому стані E_i . Така молекула віддасть падаючому фотону енергію ΔE , і виникне розсіяний фотон з енергією $\varepsilon = h\nu = h\nu_0 + \Delta E$, тобто для «фіолетового» супутника $\nu = \nu_0 + \nu'$. Зрозуміло, що збуджених молекул менше, ніж нормальних, тому інтенсивність «фіолетових» супутників менша, ніж «червоних». Із підвищенням температури число збуджених молекул збільшується й інтенсивність фіолетових супутників збільшується. Число молекул у нормальному стані мало зменшується з підвищенням температури, тому інтенсивність червоних супутників помітно не змінюється.

Комбінаційне розсіювання може виникнути і при обміні енергією між фотонами й обертальними енергетичними станами молекули. Ці енергії малі, й супутники, які відповідають їм, знаходяться ближче до основної лінії. Комбінаційне розсіювання є важливим методом вивчення власних частот коливань у складних багатоатомних молекулах, особливо в молекулах органічних з'єднань. У наш час широко використовується метод молекулярного спектрального аналізу.