

Úloha číslo 11 – Light Scattering

Tým řešitelů gymnázia Christiana Dopplera

23. března 2003

Abstrakt

Zadání úlohy:

Construct an optical device for measuring the concentration of non-soluble material in aqueous colloid systems. Use your device to measure the fat content of milk.

Český překlad:

Zkonstruujte optické zařízení pro měření nerozpustných látek ve vodních koloidních systémech. Využijte toto zařízení pro měření obsahu tuku v mléce.

Úloha číslo 11 – Light Scattering

Tým řešitelů gymnázia Christiana Dopplera

23. března 2003

Obsah

1. Úvod	2
2. Teoretické vysvětlení problému	3
3. Měřicí aparatura	8
4. Závěr	13

1. Úvod

2. Teoretické vysvětlení problému

Při průchodu svazku paprsků kalným prostředím (mlha, kapalina obsahující suspendované částice, koloidní roztok atd.) se část světla rozptyluje stranou, takže je svazek viditelný i při bočním pozorování.

Rozptylem světla stranou ubývá v kalném prostředí hustoty toku energie ve směru šíření rychleji než při obyčejné absorpci. Ve vyjádření zákona absorpce světla musí tedy být vedle koeficientu skutečné absorpce k ještě další koeficient k' od rozptylu. Platí tedy

$$\omega = \omega_0 e^{-(k+k')l} \quad (2.1)$$

Koeficient k se nazývá *koeficient extinkce*.

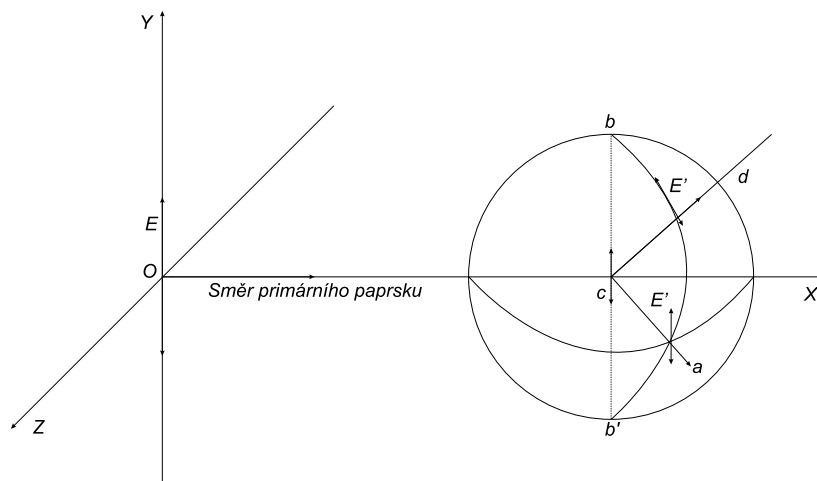
Podle Huygensova – Fresnelova principu můžeme považovat *každý bod* čela vlny, šířící se ve vakuu nebo ve spojitém homogenním prostředí, za zdroj sekundárních elementárních vln. Tyto sekundární vlny se zesilují ve směru šíření vlny a ruší v ostatních směrech. Ve skutečnosti totiž nemají účinek nehomogenity způsobené v každé látce atomovou strukturou látky, pokud jsou jejich rozměry mnohem menší, než je délka světelné vlny (délka světelné vlny $\lambda \doteq 5 \cdot 10^{-5}$ cm, vzdálenosti atomů v kapalinách a tuhých prostředích jsou řádu 10^{-8} cm a v plynech za normálních podmínek jsou řádu 10^{-7} cm).¹ Jinak je tomu však, jsou-li v homogenním prostředí *neuspořádaně* rozptýleny částice, jejichž vzájemná vzdálenost je větší než délka vlny (samotné částice mohou být menší, než je vlnová délka). V tom případě nemají vlny odražené od jednotlivých částic určitý fázový rozdíl a zesilují se více nebo méně ve všech směrech. Tak vzniká světlo rozptýlené na strany.

Elektrony v částici, která rozptyluje světlo, jsou uvedeny kmity elektrostatického vektoru světelné vlny ve vynucené kmitě a samy vysílají vlnění. Je-li částice malá ve srovnání s délkou vlny světla, můžeme srovnat souhrn kmitů v ní vzniklých s kmitě jednoho elektrického dipólu. Předpokládejme pro jednoduchost, že světlo je lineárně polarizováno a vektor E kmitá rovnoběžně s osou OY. Pak budou mít i vynucené kmitě v isotropické části C směr osy OY. Tyto kmitě vedou ke vzniku sekundárního polarizovaného prostorového vlnění. Elektrický vektor E' tohoto rozptýleného vlnění leží v každém směru v rovině procházející osou dipólu bb' a poněvadž světlo je vlnění příčné, je vektor E' zároveň kolmý ke směru šíření vlny (např. kolmý ke směru Ca nebo Cd). Amplituda sekundárního vlnění je maximální ve směrech ležících v rovině XOZ; je rovna nule ve směru osy dipólu bb' . Máme tedy výsledek: *Je-li primární svazek lineárně polarizován, je lineárně polarizováno i světlo rozptýlené a má v různých směrech různou intenzitu*. Na obr. 2 je vektorový diagram rozložení intenzity rozptýleného světla v rovině kolmé ke směru postupu světla primárního svazku (rovnoběžné s rovinou YOZ na obr. 1).

Postupuje-li lineárně polarisovaný svazek světla kalným prostředím, je při pozorování ze strany dobře vidět, díváme-li se na něj v polarizační rovině primárního svazku², a není vůbec vidět, díváme-li se na ni ve směru kolmém k této rovině. Vynucené kmitě v rozptýlené částici mají stejný kmitočet v jako mají kmitě dopadající vlny. Je tedy *frekvence ro zptýleného světla rovna frekvenci světla primárního svazku*. Podle elektromagnetické teorie světla je amplituda vlnění vysílaného elektrickým dipólem úměrná čtverci frekvence jeho kmitů ν^2 . Intenzita

¹O vlivu fluktuací se zmíníme níže.

²Připomeňme, že polarizační rovina je kolmá k rovině, v níž kmitá elektrický vektor E . Na obr. 1 je polarizační rovinou primárního svazku rovina XOZ.



Obrázek 1. Vznik rozptýleného vlnění; primární vlnění je lineárně polarizováno

světla, měřená hustotou toku energie je úměrná čtverci amplitudy. Odtud vychází, že *intenzita rozptýleného světla je úměrná čtvrté mocnině frekvence* nebo — což je totéž — nepřímo úměrná čtvrté mocnině délky vlny:

$$I \sim \nu^4 \sim \frac{1}{\lambda^4}. \quad (2.2)$$

Tento vztah se nazývá Rayleighův zákon.

Při rozptylu bílého světla v kalném prostředí s malými částicemi zdá se být rozptýlené světlo modravé, poněvadž podle Rayleighova zákona rozptylují se modře paprsky s menší délkou vny více než žluté a červené. Bílé světlo, procházející kalným prostředím se stane načervenalým, poněvadž je rozptylem ochuzeno o paprsky s malými délkami vlny.

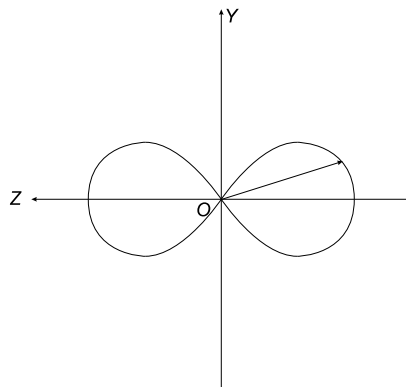
Je-li světlo primárního svazku nepolarisované, je intenzita rozptýleného světla ve všech směrech ležících v rovině kolmé k primárnímu svazku stejná. Zůstává jen závislost intenzity rozptýleného světla na úhlu ϕ mezi směrem primárního svazku a směrem světla rozptýleného.

Závislost intenzity na úhlu ϕ má tvar

$$I \sim (1 + \cos^2\phi). \quad (2.3)$$

Graficky je vyznačena křivkou souměrnou vzhledem k primárnímu paprsku a k přímce k němu kolmé (obr. 112).

Rozptýlené světlo je polarizováno i tehdy, když primární svazek světla není polarizován. To je proto, že světlo je vlnění příčné. Šíří-li se primární svazek ve směru osy OX (obr. 1), kmitá elektrický vektor E v rovině YOZ. Pozorujeme-li rozptýlené světlo ve směru kolmém ke směru primárního svazku (např. ve směru osy OZ), můžeme vynucené kmity v rozptylujících se částicích ve dvě složky: jednu ve směru osy OY a druhou ve směru osy OZ. Poněvadž světlo je vlnění příčné, budou kmity v rozptýlené vlně šířící se ve směru osy OZ vyvolány jen složkami kmitů částic ve směru osy OY. Elektrický vektor E' bude tedy v rozptýleném světle kmitat rovnoběžně s osou OY a světlo bude úplně polarizováno. Při šikmém směru pozorování vzhledem ke směru primárního paprsku bude rozptýlené světlo polarizováno částečně.



Obrázek 2. Rozložení intenzity v rozptýleném světle

Tyto zákonitosti přestávají platit, jsou-li rozměry rozptylujících částic větší než vlnová délka světelné vlny. Pro takové částice je intenzita rozptýleného světla nepřímo úměrná čtverci vlnové délky. Rozptýlené bílé světlo nabývá v případě hrubších částic slabšího namodralého odstínu než v případě malých částic, kdy je splněn zákon Rayleighův. To odpovídá dobře známe skutečnosti, že mlha skládající se z velmi jemných kapiček se jeví modravá, kdežto mlhy z hrubších kapiček je bílá.

Světlo rozptýlené na hrubších částicích je polarizováno jen částečně, přičemž stupeň polarizace závisí na rozměrech a tvaru částic. Také závislost intenzity rozptýleného světla na směru rozptýluse stává složitější.

Jak jsme ukázali, naprosto homogenní prostředí by nemělo světlo rozptylovat. Ve skutečnosti však poněkud rozptylují i látky co nejdokonaleji čištěné a zbavené všech cizích částic. Bylo ukázáno, že je to způsobeno fluktuací hustoty. Poněvadž jsou fluktuace hustoty podmíněny molekulárně-kinetickou podstatou stavby hmoty, nazýváme rozptyl způsobený fluktuací hustoty *molekulárním rozptylem*.

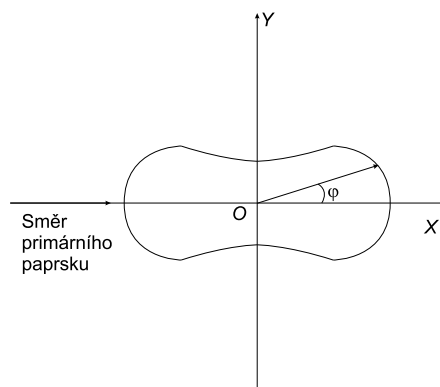
Molekulární rozptyl existuje v plynech, kapalinách i v tuhých tělesech. Je velmi malý a ve většině případů se rozptyluje v jednotce objemu jen $10^{-1} \sim 10^{-7}$ část energie primárního svazku.

Intenzita molekulárního rozptylu roste s teplotou, poněvadž se vzrůstem teploty zesílí i fluktuace hustoty.

Tak lze odlišit molekulární rozptyl od rozptylu způsobeného cizími částicemi, který nezávisí na teplotě. Je-li světlo primárního svazku lineárně polarizováno, je polarizováno i světlo rozptýlené fluktuacemi, ale jen částečně. Stupeň jeho polarizace závisí na stupni anisotropie molekul.

Molekulárním rozptylem se vykládá modrá barva oblohy. V atmosféře vznikají neustále, v důsledku neuspořádaného pohybu molekul, místa zhuštění a zředění a ta pak rozptylují sluneční světlo. Podle Rayleighova zákona se přitom rozptylují modré paprsky silněji než žluté a červené. Světlo rozptýlené oblohou je jen částečně polarizováno — velikost této polarizace souhlasí z hodnotami vypočtenými teoreticky.

Teorie dává též hodnotu koeficientu extinkce k' . Pro molekulární rozptyl v plynu vychází



Obrázek 3. Závislost intenzity rozptýleného světla na úhlu rozptylu ϕ

$$k' = \frac{8\pi^3}{3N\rho} \frac{(\epsilon - 1)^2}{\lambda^4} \quad (2.4)$$

kde N je Avogadrova konstanta, ρ hustota a ϵ dielektrická konstanta.

Podle pozorování provedených v r. 1912 na vrcholku Tenerif, kde nebyla zaprášená atmosféra, se ukázalo, že pro vzduch za normálního tlaku a teploty je koeficient k' roven $5,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ (pro $\lambda = 0,375 \mu$). Odtud vychází pro Avogadrovo číslo hodnota $N = 6,6 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, což odpovídá v mezích pozorovacích chyb jeho skutečné hodnotě.

Zvlášť příznivé podmínky pro vznik značných fluktuací hustoty jsou v okolí kritického stavu látky. Tyto fluktuace působí intenzivní rozptyl světla. Skutečně se pozoruje při kritické teplotě intenzivní rozptyl světla známý pod názvem *kritická opalescence*. Jiný příklad intenzivního molekulárního rozptylu se pozoruje v roztocích při kritické směšovací teplotě. Kritickou směšovací teplotou rozumíme teplotu, při níž dvě kapaliny, vzaté v určitém poměru, vytvářejí homogenní směs. V blízkosti kritické směšovací teploty vznikají značné fluktuace koncentrace, které vedou k intenzivnímu rozptylu světla.

L. I. Mandelštam ukázal, že rozptyl světla nastává i na povrchu kapaliny. Tepelný pohyb molekul způsobuje, že povrch kapaliny nepředstavuje ideální zrcadli, ale je poněkud matný. Za obvyklých podmínek se však tato matnost účinkem sil povrchového napětí projevuje jen velmi slabě.

Síly povrchového napětí hrají značně menší roli na rozhraní dvou kapalin s blízkými hodnotami kapilárních konstant. A skutečně, na rozhraní takových dvou kapalin se pozoruje značný rozptyl světla.

Studium rozptylu světla hraje podstatnou úlohu ve fyzikální chemii při zkoumání vlnatosti koloidních částic suspendovaných v nějakém prostředí.

Rozptýlené světlo ukazuje na to, že v roztoku jsou obsaženy koloidní částice. Podle Rayleighova zákona je intenzita rozptýleného světla nepřímo úměrná čtvrté mocnině délky vlny a přímo úměrná čtverci objemu rozptylujících částic (za předpokladu, že rozměry částic jsou menší než je délka vlny světla). Z intenzity a barvy rozptýleného světla můžeme tedy soudit na rozměry koloidních částic.

Zákon nepřímé úměrnosti čtvrté mocnině délky vlny neplatí pro koloidní částice kovů. Tyto

částice světlo nejen rozptylují, ale i selektivně absorbují.

Výsledná barva světla prošlého roztokem s koloidními částicemi kovu závisí na dvou příčinách: rozptylu paprsků a na absorpci světla v částicích. to vede k složité závislosti barvy prošlého světla na rozměrech částic.

Rozptyl světla se pozoruje i na koloidních částicích suspendovaných v libovolném čirém tuhém tělese; například koloidní částice zlata ve skle mu dávají charakteristické rubínové zabarvení.

3. Měřicí aparatura

Položili jsme si dvě základní otázky:

- Jak ovlivňuje mléko ve vodě barvu a intenzitu procházejícího světla?
- Jak probíhá rozptyl na koloidních částicích v roztoku mléka s vodou a jakým způsobem ovlivňuje jeho intenzitu a barvu?

Tyto otázky jsme podrobně rozebrali v předcházející části a zde se budeme zabývat pouze důsledky a nikoliv teoretickým vysvětlením.

Problém rozptylu světla je i pro laika snadno pochopitelný z obrázků 4 a 5. Na obr. 4 vidíme rozptyl světla na nerovném povrchu, např. dřevě nebo koberci. Obr. 5 pak znázorňuje zejména rozptyl na částicích v koloidním roztoku s velkými molekulami, jako je tomu například v mléce, kde jsou dlouhé molekuly tukových částic spojené do drobných kapiček.

Obr. 5 znázorňuje nejprimitivnější řešení pozorovací aparatury, které je realizovatelné i v primitivních podmínkách, kde nemáme k dispozici potřebné technické zázemí, jako v dobře vybavené laboratoři pro experimenty fyzikální chemie. Tento experiment tedy můžeme provést i doma, například jen s použitím obyčejné sklenice s hladkým sklem a běžného laserového ukazovátka s výkonem do 5 mW a plastovou asférickou čočkou, které prodávají vietnamští obchodníci na tržištích ve větších městech.

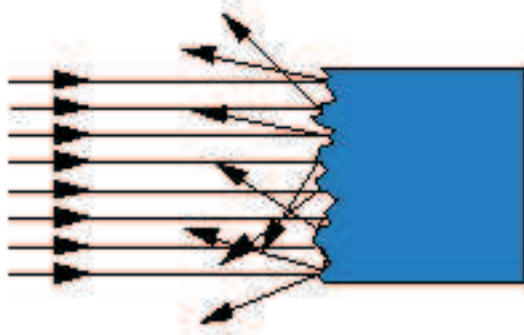
Pro seriózní a opakovatelné měření je však nutné zkonstruovat zařízení, které by odpovídalo vědeckým standardům. Kvalitní zdroj koherentního světla s nízkou divergencí, jako je například helium-neonový laser, umístíme do stojanu, kterým můžeme regulovat naklonění a posunutí podle všech tří os. Ideální je použít stojan kombinovaný s optickou lavicí větších rozměrů, na kterou můžeme současně umístit i kyvetu s pozorovaným roztokem, stínítka a digitální fotoaparát pro pořízení kompletní fotodokumentace. Pro potřeby zaznamenání experimentu je lepší využít laser s výkonem větším než 20 mW, aby byl rozptyl světla na fotografiích více zřetelný.

Abychom mohli kromě pozorování a fotografování získat přesněji obsah koloidních částic než pouhým odhadem, musíme využít zařízení pro měření intenzity světla. Pro tato účely jsme využili následujících přístrojů:

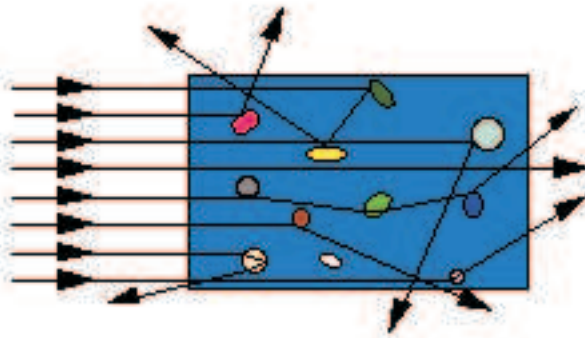
- školní expozimetr
- fotodiodu se zesilovačem
- fototranzistor
- fotorezistor
- digitální spektrometr v oblasti viditelného světla a krokem 1 nm

Naměřené údaje z těchto měřících zařízení jsme nejprve zpracovávali analogovým a digitálním voltmetrem, později jsme údaje digitalizovali do počítače pomocí 12 bitové převodníkové karty zařízení ISES.

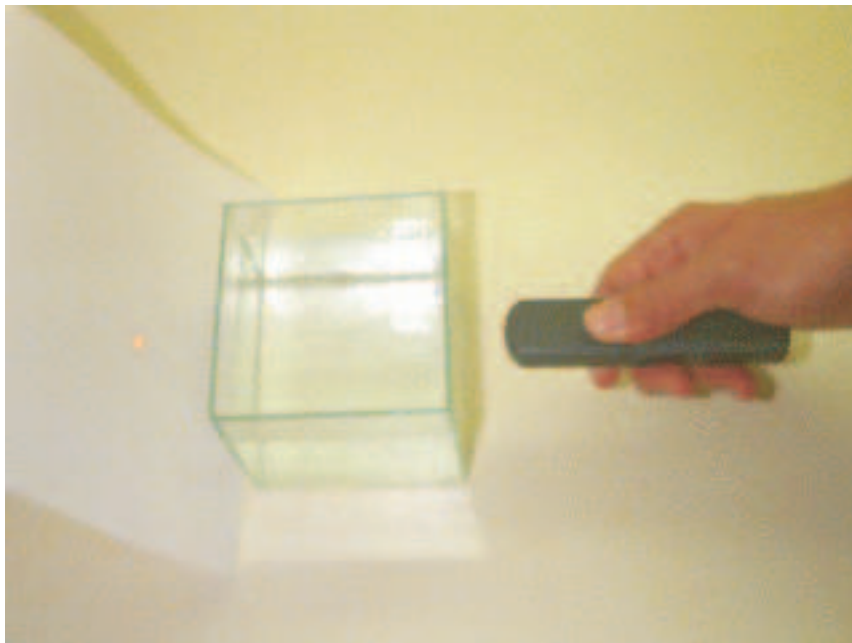
Jako nejlepší se pochopitelně osvědčil kvalitní spektrometr, který nám umožnil získat



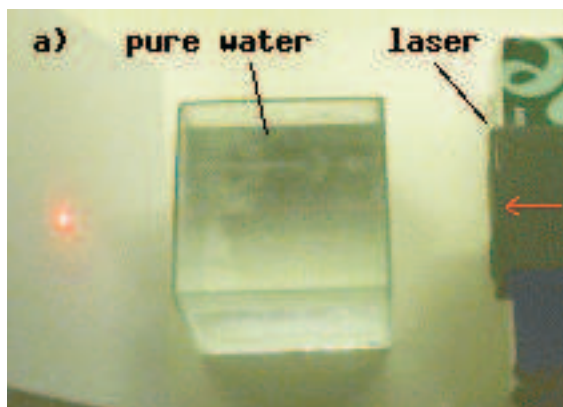
Obrázek 4. Náhodný odraz světla na tělese s drobnými poruchami na povrchu



Obrázek 5. Schematické znázornění rozptylu světla na částicích v roztoku



Obrázek 6. Základní struktura pozorovací a měřicí aparatury



Obrázek 7. Voda



Obrázek 8. 1 cm^3 mléka



Obrázek 9. 4 cm^3 mléka

údaje s vysokou přesností. Hodnoty intenzity spektra signálu při různých vlnových délkách nám umožnily získat nejen informace i intenzitě, ale i o velikosti koloidních částic a jejich charakteru,



Obrázek 10. 10 cm^3 mléka



Obrázek 11. 20 cm^3 mléka



Obrázek 12. Mléko

tedy vnitřní struktury a chemického složení.

Při experimentech jsme pracovali podle tohoto základního postupu:

1. Naplníme nádobu určenou k měření známým množstvím vody, která byla zbavena

nežádoucích příměsí (destilovaná voda)

2. Nádobu umístíme na podložku bílé barvy (viz následující obrázky). V závislosti na množství vzduchových bublinek ve vodě vidíme paprsek koherentního světla z laserového ukazovátka v různé intenzitě. Tyto bublinky odstraníme.
3. Za aparaturu vložíme stínítko určené k pozorování světla prošlého skrz roztok mléka.
4. Přidáme malé, přesně odměřené množství mléka a důkladně promísíme s vodou, aby vznikl na pohled homogenní roztok. Při posvícení laserem do roztoku musí být jednoznačně patrný trajektorie průchodu paprsku a v případě nižších koncentrací mléka také obraz na stínítku za měřicí aparaturou. Pro experimenty jsme využívali 600 cm^3 vody a mléko jsme přidávali kapátkem.
5. Postupně přikapáváme další mléko a pozorujeme změny rozptýleného světla v roztoku.
6. K boku aparatury jsme umístíme do konstantní vzdálenosti pod úhlem 90 stupňů zařízení snímající intenzitu procházejícího světla. Poté opakujeme body 1. – 5.

4. Závěr

Podářilo se nám úspěšně zkonstruovat zařízení pro měření obsahu koloidních částic ve vodním roztoku. Podle zadání jsme ho využili k měření obsahu tuku v mléce. V případě použití spektrometru by bylo možné zjistit kromě koncentrace koloidních tukových částic ještě jejich velikost a chemické složení.