

Поглощение света

Цель работы: изучить законы поглощения света.

Решаемые задачи:

- ознакомиться с устройством спектрометра Red Tide USB-650;
- выполнить качественный анализ и идентифицировать предложенные растворы;
- проверить выполнение закона Бугера-Ламберта-Бера;
- определить неизвестную концентрацию раствора.

Оптические элементы и аппаратура:

- ✓ Источник излучения – лампа накаливания;
- ✓ держатель кювет;
- ✓ спектрометр Red Tide USB-650;
- ✓ набор кювет с водными растворами солей азотнокислого неодима и эрбия;
- ✓ компьютер с установленной программой Spectra Suit.

При распространении световых волн в среде наблюдается уменьшение их интенсивности. Это связано с различными процессами, происходящими при взаимодействии электрического и магнитного полей волны с атомами и молекулами среды. Такими процессами могут быть, например, рассеяние, люминесценция, фотохимическое разложение вещества и др.

Если изменение интенсивности света обусловлено превращением энергии электромагнитного поля волны в энергию хаотического теплового движения атомов и молекул вещества, то говорят о **поглощении света**.

Основной закон поглощения света в однородном материале может быть выведен независимо от модельных представлений о деталях взаимодействия света с веществом на основе энергетических соображений.

Пусть параллельный пучок монохроматического излучения с частотой ν и начальной интенсивностью I_0 нормально падает на плоский слой изотропного однородного вещества толщиной l (рис.1).

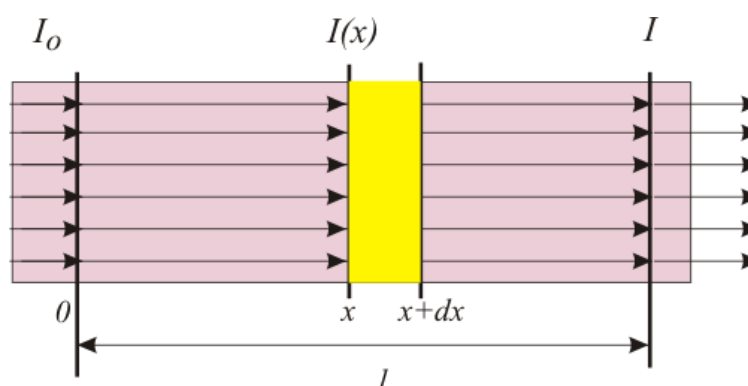


Рис.1. К выводу закона Бера

Мысленно разделим весь слой вещества на элементарные слои толщиной dx , которые будем считать физически бесконечно узкими, так, что

изменение интенсивности световой волны dI за счет поглощения в нем мало по сравнению с интенсивностью I проходящего через него света.

Можно считать, что dI будет пропорционально интенсивности света, падающего на этот слой, и его толщине:

$$dI = -k(\nu)I(x)dx, \quad (1)$$

где знак минус отражает тот факт, что происходит уменьшение интенсивности, т.е. dI величина отрицательная. $k(\nu)$ – коэффициент пропорциональности.

Для вычисления полного поглощения света в слое вещества конечной толщины l проинтегрируем выражение (1):

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I(x)} = - \int_0^l k(\nu) dx, \quad (2)$$

где I_0 – интенсивность света, падающего на слой толщины l , а I – вышедшего из него.

В результате получаем:

$$I = I_0 e^{-k(\nu)l}. \quad (3)$$

Этот закон открыт в 1729 г. французским физиком Пьером Бугером и носит его имя.

Величина $k(\nu)$ называется коэффициентом поглощения. Он имеет размерность $[L^{-1}]$. Единица измерения коэффициента поглощения в системе СИ – m^{-1} . $k(\nu)$ – характеризует такую толщину слоя вещества, которая ослабляет интенсивность проходящего через него монохроматического излучения в e раз.

Тщательную экспериментальную проверку справедливости предположений, лежащих в основе закона Бугера, произвел академик С.И.Вавилов. Оказалось, что закон выполняется в большом интервале интенсивностей: от порога зрительного ощущения человеческого глаза (порядка 10^{-14} Вт/м²) до 10^5 Вт/м². Этот закон был экспериментально установлен для поглощения видимого света, но ему подчиняется ослабление потока энергии, который несет однородная радиация любого вида.

Дальнейшее развитие представлений о закономерностях поглощения света связано с работами А. Бера, предположившего в 1852 году, что поглощение света тонким слоем однородной среды пропорционально числу содержащихся в нем молекул, а следовательно, их концентрации. В случае слабых растворов при непоглощающем растворителе коэффициент поглощения пропорционален концентрации (это утверждение носит название закона Бера):

$$k(\nu) = \alpha(\nu)C, \quad (4)$$

где C – концентрация раствора, а $\alpha(\nu)$ – коэффициент пропорциональности, зависящий от частоты света и от свойств молекул растворенного вещества.

Закон Бера имеет гораздо более узкие границы применимости, чем закон Бугера, так как наблюдаются многочисленные отступления от него, особенно

при больших концентрациях, а кроме того, часто коэффициент зависит от природы растворителя. При небольших концентрациях взаимодействие молекул в растворе мало и закон Бера достаточно хорошо выполняется. Зависимость коэффициента поглощения от частоты света, $k(\nu)$ (или от длины волны) определяет спектр поглощения данного вещества. Он определяется природой и строением молекул поглощающего вещества и является его индивидуальной характеристикой.

Для растворов, подчиняющихся закону Бера, математическая формулировка закона Бугера принимает вид:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\nu)lC} . \quad (5)$$

Этот закон называют законом Бугера – Ламберта - Бера (Ламберт в 1760 г. независимо от Бугера получил и исследовал закон поглощения света).

Количественной характеристикой ослабления света поглощающей средой, является *оптическая плотность* A . Для неотражающего слоя она равна:


$$A = \lg I_0/I . \quad (6)$$

В соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера получим:

$$A = 0,4343\alpha(\nu)lC . \quad (7)$$

Из уравнения (7) следует, что оптическая плотность пропорциональна концентрации. Эта зависимость лежит в основе измерений концентраций растворов.

Настройка спектрометра и программной оболочки.

Откройте программу Spectra Suit, используя пиктограмму  на рабочем столе компьютера. Подсоедините спектрометр к компьютеру через USB порт.

Закройте в рабочем окне программы (рис.2) вспомогательные окна 1 и 2. Регистрируемый спектр будет выводиться в окне 3.

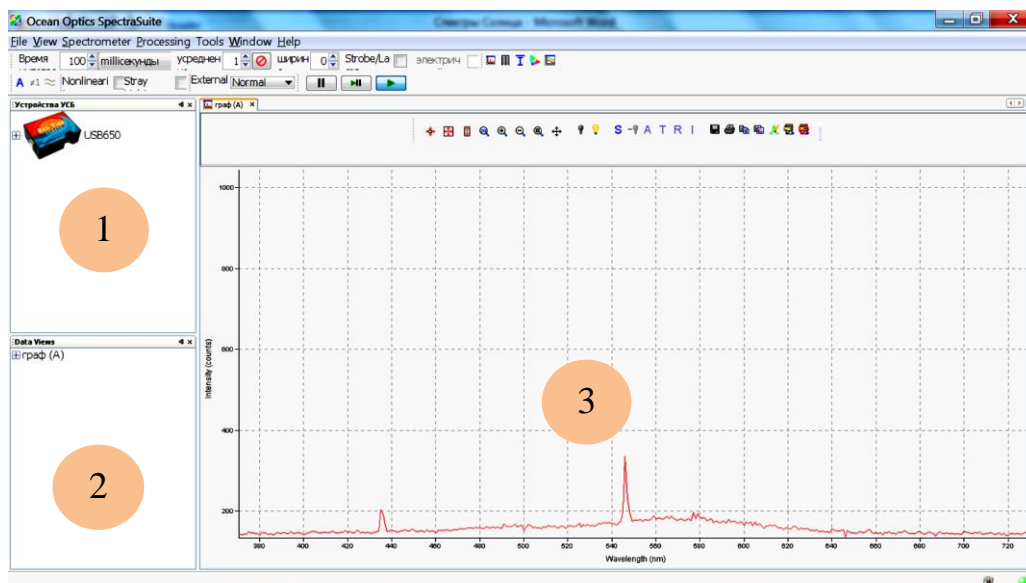


Рис.2. Рабочее окно программы

Кнопки работы со спектрами находятся на панели, показанной на рис.3:

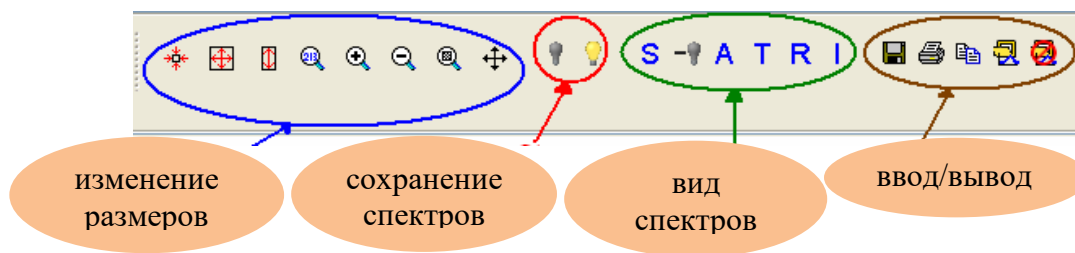

















Рис.3.Кнопки работы со спектрами

-  - вывод на дисплей всего спектрального диапазона (от 350 до 1000 нм).
-  - масштабирование спектра по осям X и Y на весь экран.
-  - масштабирование спектра по оси Y на весь экран.
-  - ручная установка масштабов по осям X и Y.
-  и  - кнопки увеличения и уменьшения размеров спектра (можно также воспользоваться прокруткой колеса мыши)
-  - увеличение масштаба выбранной области. Нажав левую клавишу мыши выделите прямоугольную область на экране, которую Вы хотите увеличить.
-  - кнопка просмотра нескольких спектров на одном слое.
-  - кнопка сохранения темного спектра.
-  - кнопка сохранения эталонного спектра.
-  - выбор режима регистрации.
-  - вычитание темного спектра.

В зависимости от выбора режима возможна регистрация спектров оптической плотности A , пропускания $T = I/I_0$, коэффициента отражения R и относительной освещенности I .

Группа кнопок позволяет осуществить ввод/вывод спектров:

-  - сохранение спектра в различных форматах (Grams SPC, JCAMP, binary (only SpectraSuite can read) or tab-delimited (can be opened in an Excel spreadsheet)).
-  - распечатка спектра.
-  - копирование спектра в буфер.



- сохранение текущего спектра в качестве верхнего слоя.



- удаление спектров верхнего слоя.

При регистрации спектра важно, чтобы регистрируемый сигнал не превышал 4000 отсчетов (один отсчет соответствует попаданию на светочувствительную матрицу 75 фотонов). Для этого необходимо правильно выбрать время накопления сигнала, которое задается с помощью кнопок «Время», расположенных в верхней левой части экрана (рис.4). Диапазон изменения этого параметра составляет от 3 мс до 65 с. Чем больше время накопления сигнала, тем больше сигнал. Рекомендуется подбирать этот параметр таким, чтобы сигнал не превышал 3500 отсчетов.

С помощью кнопок «Усреднение» можно выводить на экран усредненный спектр. Число спектров, которые Вы хотите усреднить, задается в соответствующем окошке (рис.4).

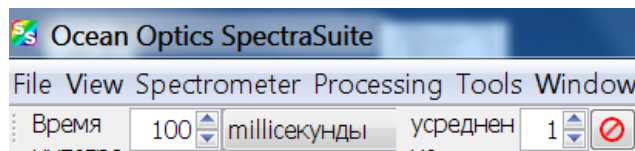


Рис.4. Строка выбора времени регистрации и числа усредняемых спектров

Принцип работы спектрометра Red Tide USB-650.

Ниже схематично показан путь света через оптический модуль спектрометра.

Свет поступает на входную щель 1 (рис.5). Она представляет собой узкую прорезь, сделанную в непрозрачной пластине, и имеет фиксированную ширину 25 мкм.

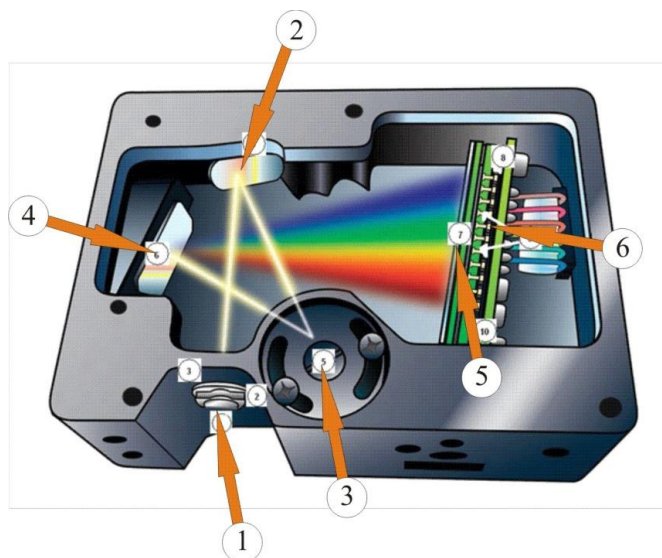


Рис.5. Схема спектрометра


Коллимирующее сферическое зеркало 2 преобразует расходящийся световой пучок в параллельный и направляет его на отражательную дифракционную решетку 3. Разложенный в спектр свет с помощью


фокусирующего зеркала 4 и собирающей линзы 5 фокусируется на поверхности детектора 6 (кремниевый линейный ПЗС - детектор). Этот детектор содержит 650 светочувствительных элементов (пикселей), размер которых 14 x 200 мкм. Один отсчет элемента соответствует регистрации 75 фотонов. Все элементы выстроены вдоль одной прямой таким образом, что каждый светочувствительный пиксел соответствует определенной длине волны света. После аналого-цифрового преобразования электрических сигналов с пикселей спектр в цифровом виде передается программе SpectraSuite.

Регистрация спектров поглощения (зависимости оптической плотности от длины волны).

1. Установите на оптической скамье спектрометр 1 (рис.6), держатель с кюветой 2 и источник света 3 (лампу накаливания). Спираль лампы, кювета и входная щель спектрометра должны быть на одной высоте.

2. Включите лампу. На экране компьютера появится спектр излучения, попадающего в спектрометр. С помощью кнопки «Время» (рис.4) установите время регистрации такое, чтобы максимальное значение в спектре не превышало 3500 отсчетов.

3. Зарегистрируйте темновой ток. Для этого прикройте ладонью входную щель спектрометра и нажмите кнопку  .

4. Вновь получите спектр излучения лампы накаливания и нажмите кнопку  .

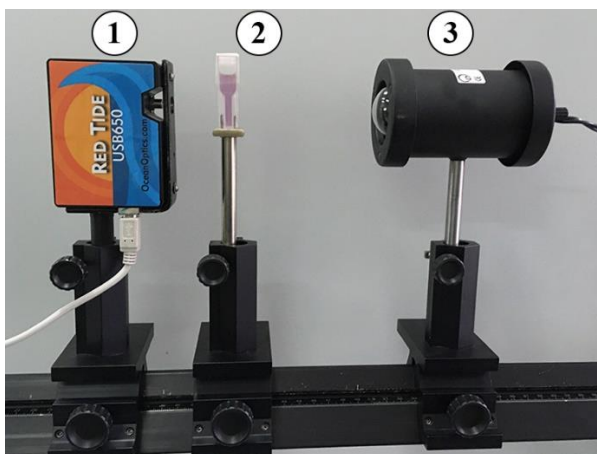



Рис.6. Общий вид экспериментальной установки

5. Перейдите в режим регистрации оптической плотности. Для этого последовательно нажмите кнопки **S** и **A**, расположенные рядом (рис.3).

6. С помощью кнопки  выберите область спектра примерно от 460 до 900 нм. В этой области будут находиться полосы поглощения исследуемых нами растворов.

Порядок выполнения работы:


Упражнение 1. Идентификация растворов по спектрам поглощения.

Каждое вещество имеет свой, присущий только ему спектр поглощения. На этом основан спектральный метод идентификации веществ. На рис.7 приведены спектры водных растворов азотнокислого неодима и азотнокислого эрбия.

У Вас имеются кюветы с этими растворами. Необходимо зарегистрировать их спектры поглощения и идентифицировать растворы.

1. Для регистрации спектра аккуратно вставьте кювету с образцом в держатель (рис.6) (надпись на кювете должна быть повернута к источнику света). Пронаблюдайте на экране спектр поглощения.

2. Сохраните копию графика на USB-флеш-накопителе. Для этого

нажмите кнопку  (Copy Graphical Data to Clipboard). Зайдите в проводник и создайте папку на флеш-накопителе. Зайдите в эту папку, щёлкните правой клавишей мыши и в открывшемся меню щёлкните последовательно на команды «Создать» - «Точечный рисунок». Откройте созданный файл и вставьте в него сохранённую копию спектра (CTRL+v).

3. Повторите эксперимент для другого раствора. Сохраните спектр.

4. Сравните спектры с эталонными, приведенными на рис.7. Установите, в какой кювете находится раствор азотнокислого неодима.

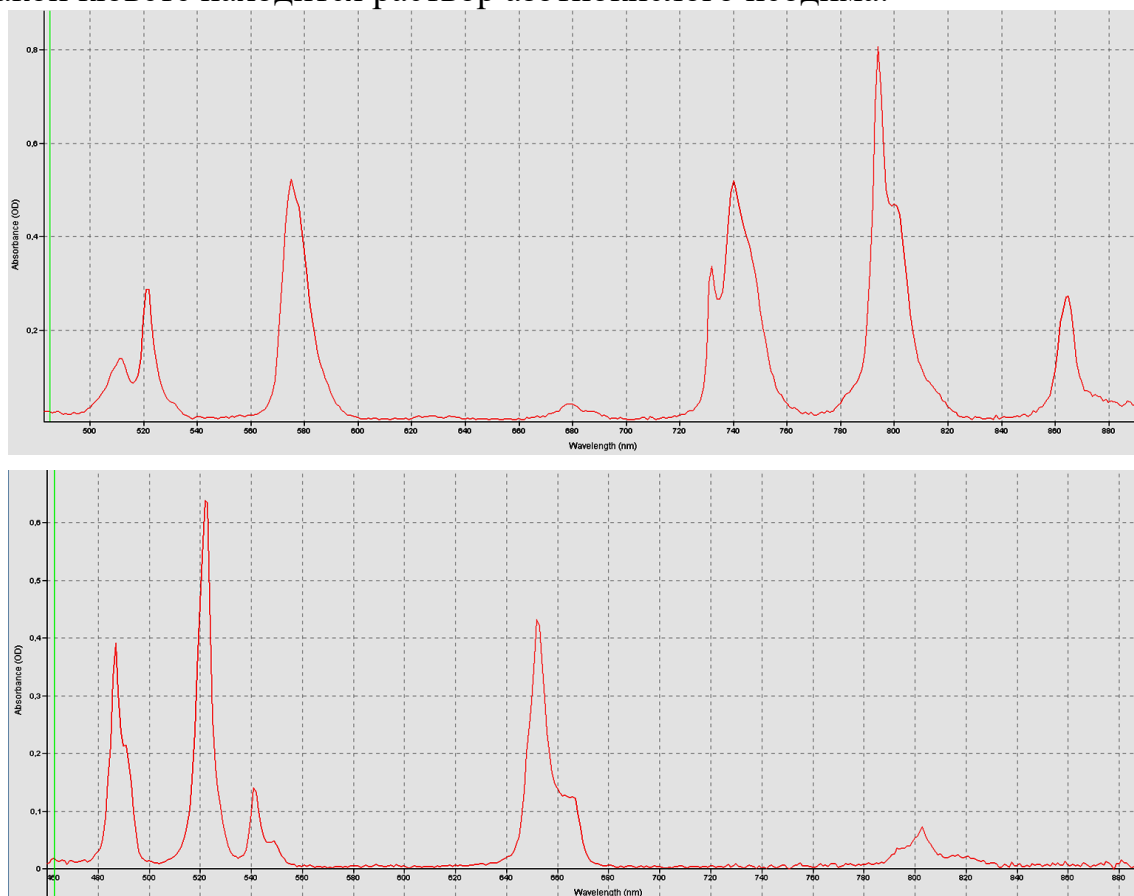


Рис.7 Спектры поглощения водных растворов азотнокислого неодима (верхний) и азотнокислого эрбия (нижний)

Упражнение 2. Проверка выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера.

Для проверки закона в Вашем распоряжении имеется несколько растворов с известными концентрациями C . Значения концентраций даны в относительных единицах и указаны на кюветах.

1. Зарегистрируйте спектр поглощения раствора с концентрацией $C = 1$. Выберите полосу поглощения, оптическая плотность которой не превышает значения 0,8. Измерьте значение оптической плотности в максимуме полосы поглощения (A_0) (рис.8). Для измерения оптической плотности подведите курсор мыши к той точке спектра, в которой Вы хотите провести измерение. Дважды щелкните мышью. На графике появится вертикальная линия-курсор, а внизу графика два числа: длина волны в нм (wavelength (nm)), соответствующая положению курсора, и значение оптической плотности точки пересечения спектра и курсора.

2. Измерьте значение оптической плотности, соответствующее фону (A_ϕ) (рис.8). Небольшой фон возникает из-за уменьшения интенсивности прошедшего света, не связанного с его поглощением в образце: из-за рассеяния и отражения на окнах кюветы. Поэтому оптическую плотность A следует определять по формуле: $A = A_0 - A_\phi$.

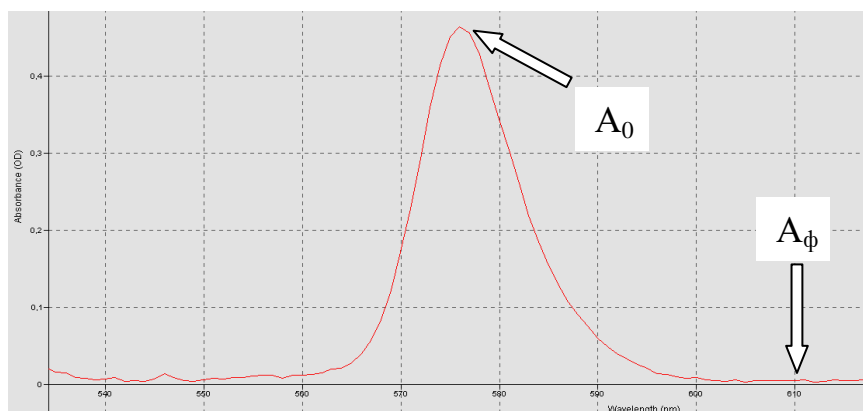


Рис.8. Определение оптической плотности A_0 и A_ϕ

3. Определите оптическую плотность A для всех растворов с заданной концентрацией. Оптические плотности A_0 и A_ϕ следует всегда определять на одних и тех же длинах волн.

4. Постройте зависимость A от концентрации C . Программа, позволяющая аппроксимировать экспериментальные данные линейной функцией и оценивать доверительный интервал, приведена на сайте:

https://shelly.kpfu.ru/e-ksu/docs/F829841697/MNK_ABSD.xlsx

Сделайте вывод, выполняется ли закон Бугера-Ламберта-Бера.

Упражнение 3. Определение неизвестной концентрации раствора.

Если Вы убедились, что закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется, то, используя полученную в предыдущем упражнении линейную зависимость A от C , можно определить неизвестную концентрацию раствора C_x ,



Для этого определите оптическую плотность A раствора с неизвестной концентрацией.

Вопросы к обсуждению с преподавателем.

1. Интенсивности света. Единица измерения интенсивности.
2. Поглощение света. Законы поглощения.
3. Пропускание и оптическая плотность. Их связь.
4. Принципиальная схема спектрометра, назначение основных элементов.
5. Обсуждение хода эксперимента: выбор времени интегрирования, полос поглощения.
6. Основы качественного анализа - идентификация веществ по их спектрам. Обсуждение результатов.
7. Основы количественного анализа концентрации раствора. Обсуждение результатов.
8. Подготовьте отчет, включив в него все необходимые иллюстративные материалы (спектры и графики).

Рекомендуемая литература.

1. Ландсберг Г.С. Оптика, Изд.6, М., Физматлит, 2006. §157.
2. Годжаев Н.М. Оптика., М., Высшая школа, 1977. Глава 11, §5.