

П.К. Хрипунов, Т.И. Данилова, В.А. Маслов, А.Н. Насретдинова

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ

Представлены результаты теоретического и экспериментального исследования иммерсионного метода определения показателя преломления дисперсных веществ. На примере стекла БС-4 показана перспективность этого метода спектрального хода пропускания слоя суспензии.

1. Введение

Показатель преломления частиц в видимой области спектра является одной из важнейших физических характеристик дисперсных веществ, которая используется во многих разделах прикладной науки, начиная с методов оптического зондирования и кончая проблемами создания приборов контроля качества продукции. Однако количественных данных по значениям показателя преломления дисперсных веществ накоплено пока недостаточно. Это связано с трудоемкостью и сложностью измерений, отсутствием универсальных методик и критериев точности измерений.

Показатель преломления массивных прозрачных однородных образцов определяется обычно рефрактометрическим методом [1]. Однако для мелкодисперсных частиц этот метод не годится. Для этих целей на практике, а особенно в минералогии, применяют метод контраста с использованием оптического микроскопа и набора иммерсионных жидкостей [1]. Этот метод состоит в том, что на предметное стекло микроскопа помещают капельку суспензии, составленной из иммерсионной жидкости и частичек исследуемого вещества, и визуальным образом определяют степень контрастности частиц. Показатель преломления частиц n считают равным показателю преломления жидкости, когда контраст исчезает, т. е. частицы невидимы на фоне жидкости. Эти измерения хотя и трудоемки, но довольно точны ($\Delta n \sim 0,001$). Однако возможность определения дисперсии показателя преломления n_D практически отсутствует. Кроме того, отсутствует возможность исследования n поглощающих материалов ($\kappa \geq 10^{-5}$).

Заявлен метод [2], позволяющий получить оптические постоянные из измерения ослабления света слоями двух суспензий, составленных из исследуемых частиц и двух прозрачных иммерсионных жидкостей с различными показателями преломления. При этом используются очень малые частицы, чтобы выполнялось условие рэлеевского рассеяния $\left(\frac{2\pi a}{\lambda} \ll 1\right)$, а затем относительно n и κ решается система из двух уравнений, получаемых из теории Рэля. К сожалению, для видимой области спектра подобрать такие иммерсионные жидкости и так мелко измельчить частицы практически невозможно.

Существует ряд работ [3], где последовательно, на основе теории Ми, решается обратная задача рассеяния. Измеряемыми величинами обычно являются коэффициент ослабления и интенсивность рассеяния под определенным углом. Метод довольно сложен как по условиям эксперимента, так и по математической обработке, хотя и позволяет иногда получить достаточную точность определения оптических постоянных.

Существует, наконец, иммерсионный метод, использующий эффект Христиансена. Этот эффект состоит в том, что чем ближе показатели преломления частиц и иммерсионной жидкости, тем меньше рассеяние, тем выше пропускание слоя суспензии [4]. Этот метод, объединяющий достоинства иммерсионных методов и простоту спектрофотометрических измерений, и был выбран для изучения и дальнейшей разработки.

2. Методика эксперимента и результаты измерений

Отработку и изучение особенностей применения описанного выше метода удобно проводить на примере веществ, чья дисперсия известна в широкой спектральной области. К сожалению, класс таких материалов весьма ограничен прежде всего из-за сложности исследования оптических свойств дисперсных веществ в видимой области. Известно, что оптические постоянные полученные для монокристаллов, нельзя сравнивать с результатами измерений, полученными при исследовании дисперсных систем. Таким образом, наш выбор сразу же ограничивался условием изотропности исследуемого вещества. Для исследований наиболее удобным оказалось бесцветное стекло БС-4. Дисперсионная зависимость БС-4, измеренная рефрактометрическим методом, приведена на рис. 1.

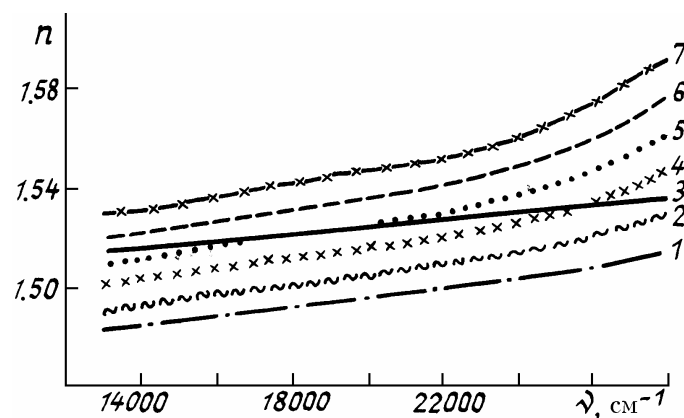


Рис. 1. Дисперсия показателя преломления стекла БС-4 (кривая 1) и иммерсионных жидкостей с $n_D = 1,49$ (2); 1,50 (3); 1,51 (4); 1,52 (5); 1,53 (6); 1,54 (7)

Данные по оптическим характеристикам стекол были взяты из каталога цветного стекла [5]. При контрольных промерах для всех стекол, с которыми проводились исследования, было обнаружено, что данные каталога по n не всегда совпадают с измеренными нами экспериментально значениями показателя преломления дисперсных веществ n_D и разница в измеренных и табличных значениях показателей преломления достигает 0,02. Возможно, это связано с несоблюдением технологии приготовления стекла и недостаточно надежным выходным контролем качества стекол.

Для разработки иммерсионного метода был подготовлен набор иммерсионных жидкостей, удовлетворяющих предъявляемым к ним требованиям: достаточная вязкость, химическая инертность, слабое светопоглощение и т.д. На рис. 1 изображены дисперсионные зависимости показателя преломления некоторых жидкостей. Можно видеть, что такой набор позволяет исследовать влияние разности показателей преломления частиц и иммерсионной среды в широком спектральном интервале.

Этот же набор жидкостей был использован нами ранее для определения n_D ряда солей и минералов. На рис. 2 изображены экспериментальные кривые пропускания суспензий ряда веществ с известными значениями показателя преломления на частоте $\nu = 17000 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от показателей преломления иммерсионных жидкостей. Все кривые имеют характерный куполообразный вид. Максимум пропускания соответствует случаю, когда показатели преломления частиц и иммерсионной жидкости равны. Стрелками обозначены значения n , определенные для монокристаллических образцов. Как видно из рисунка, средняя экспериментальная погрешность определения n_D этих частиц предлагаемым методом приближенно равна 0,0005 для прозрачных изотропных частиц.

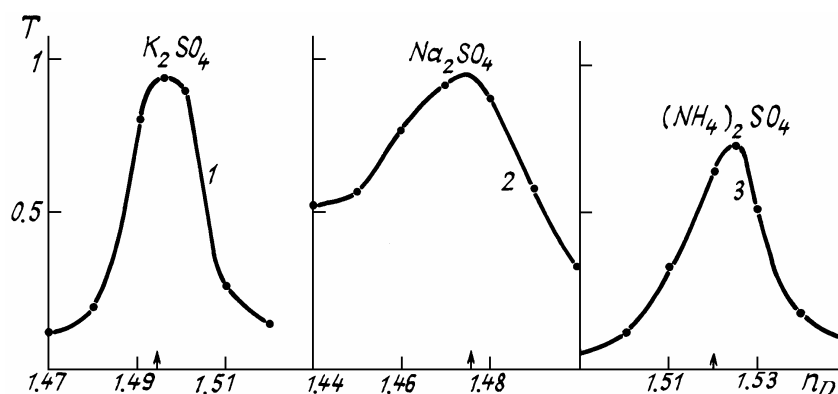


Рис. 2. Экспериментальные зависимости пропускания слоя суспензии ($d = 5 \text{ мм}$) от показателя преломления иммерсионной жидкости: 1 — K_2SO_4 ; 2 — Na_2SO_4 ; 3 — $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Эксперимент проводился в следующем порядке. В начале рефрактометрическим методом измерялись показатель преломления пластинки из монокристаллического стекла. Затем стекло измельчалось в агатовой ступке до размеров частиц от одного до двадцати микрон. Размер частиц контролировался с помощью оптического микроскопа.

Полученный порошок просеивался через сито с размером отверстий 20 мкм. При этом отделялись более крупные частицы и разбивались агрегаты, образовавшиеся при перемалывании стекла. Приготовленный порошок использовался для приготовления суспензии.

Для этого навеска мелких частиц тщательно перемешивалась с навеской иммерсионной жидкости в соотношении 1:20. Вязкость иммерсионной среды подбиралась такой, что не давала возможности частицам оседать и коагулировать за время измерений. Пропускание суспензии измерялось на спек-

трофотометре «Specord UV–VIS» с помощью стандартных кювет толщиной 1, 3, 5 и 10 мм.

На рис. 3 показаны спектры пропускания соответствующих суспензий (БС-4, жидкости) в толщине $d = 1$ мм. Хорошо видно, что ход кривых пропускания вполне соответствует ходу дисперсионных кривых (см. рис. 1): чем ближе показатели преломления стекла и жидкости, тем выше пропускание суспензии. Эти рисунки позволяют качественно оценить, в какой области спектра показатели преломления частиц и жидкости очень близки.

Показатель поглощения бесцветного стекла очень мал, поэтому можно считать, что все изменения пропускания суспензий связаны только с различием показателей преломления частиц и иммерсионных сред.

Таким образом, все изменения пропускания связаны только с изменением доли рассеянного света. Наиболее наглядно это видно на кривых спектральных зависимостей коэффициента экстинкции частиц стекла БС-4 (рис. 4). Очевидно, что при изменении толщины слоя разброс значений $\alpha(\nu)$ обусловлен не погрешностью эксперимента, а изменением доли многократного рассеяния, так как в толстых слоях значительная часть рассеянного света перерассеивается, снижая этим коэффициент экстинкции.

Отличие спектрального хода $\alpha(\nu)$ для различных иммерсионных жидкостей очень значительно и тем больше, чем больше разница показателей преломления жидкости и частиц. Как и следовало ожидать, наименьший показатель экстинкции наблюдается при самых малых величинах Δn . Можно также заметить, что при малых Δn значение α_{ext} остается практически неизменным. Это свидетельствует о том, что слабые изменения Δn слабо влияют на экстинкцию «мягких» частиц, следовательно, основной вклад в нее обусловлен поглощением частиц. Вклад от многократного рассеяния в этом случае также очень мал.

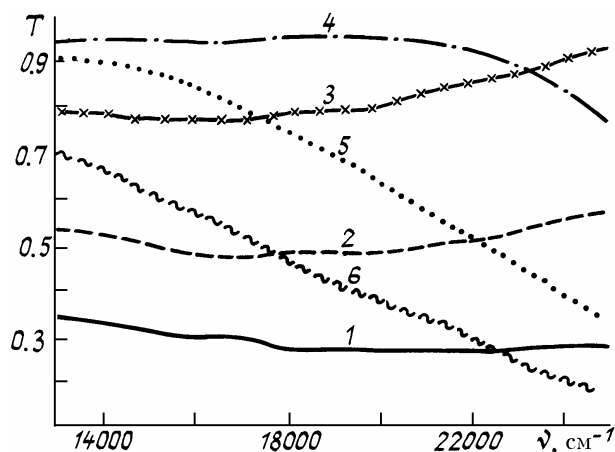


Рис. 3. Спектр пропускания (эксперимент) частиц стекла БС-4, в иммерсионных жидкостях с $n_D = 1,49$ (1); 1,50 (2); 1,51 (3); 1,52 (4); 1,53 (5); 1,54 (6)

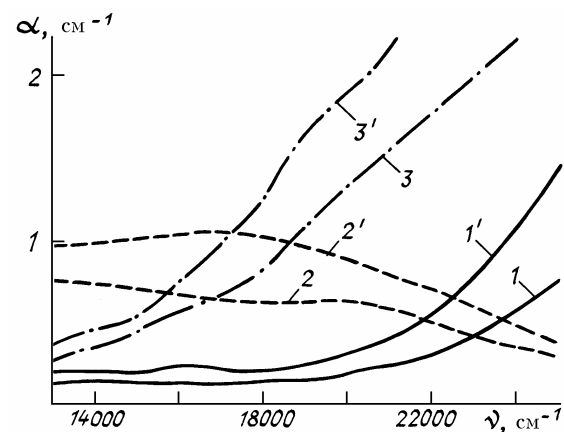


Рис. 4. Коэффициенты экстинкции частиц стекла БС-4, измеренные в толщинах слоя суспензии 0,1 и 1 см, для иммерсионных жидкостей с $n_D = 1,52$ (1, 1'); 1,51 (2, 2'); 1,53 (3, 3'); 1, 2, 3 – $d = 0,1$ см; 1', 2', 3' – 1 см

Для того чтобы понять, каким образом пропускание зависит от параметров задачи, были проведены модельные расчеты по теории Ми.

3. Применение теории Ми для расчета пропускания слоя суспензии

Чтобы выяснить механизм и особенности иммерсионного метода измерения оптических постоянных, было проведено численное моделирование задачи. В основу моделирования положена теория Ми, описывающая рассеяние и поглощение света отдельной сферической частицей. Расчет по теории Ми включает в себя обычные этапы. Задается размер частиц a , длина волны λ , относительный показатель преломления частиц $\hat{n}_{\text{отн}} = \hat{n}_{\text{част}} / \hat{n}_{\text{жидк}}$. Вычисляется дифракционный параметр $\rho = \frac{2\pi a}{\lambda}$. Затем по известному алгоритму [6] вычисляются сечения рассеяния и экстинкции $\sigma_s, \sigma_{\text{ext}}$. Эти величины и использовались в наших расчетах. Путем несложных преобразований из сечения ослабления можно получить эффективный коэффициент экстинкции

$$\alpha_{\text{ext}} = \frac{3\sigma(\hat{n}_{\text{отн}}, \rho)}{4\pi a^3}.$$

Величина α_{ext} аналогична используемому в спектроскопии коэффициенту поглощения, следовательно, можно теоретически оценивать пропускание слоя взвеси частиц по формуле

$$T = T_1 = \exp(-C_V \cdot d \cdot \alpha_{\text{ext}}),$$

где C_V — объемная концентрация частиц в суспензии; d — толщина слоя суспензии ($d = 5$ мм).

В случае, когда иммерсионная среда дает заметное поглощение, формулу можно модернизировать:

$$T = T_1 \cdot T_2,$$

$$T = \exp(-(1 - C_V) \cdot d \cdot \alpha_{\text{жидк}}).$$

Такое приближение аналогично приближению, применяющемуся при вычислении показателя поглощения частиц в ИК-области методом пропускания [7]. Разумеется, здесь не учитывается многократное рассеяние света и эффекты, связанные с интерференцией. Однако для качественного анализа задачи этого пока не нужно.

Заметим, что дисперсия иммерсионных жидкостей и стекла БС-4 задавалась в соответствии с дисперсией реальных веществ. Однако дисперсионный состав частиц стекла неизвестен, поэтому мы приводили расчеты для частиц различных размеров.

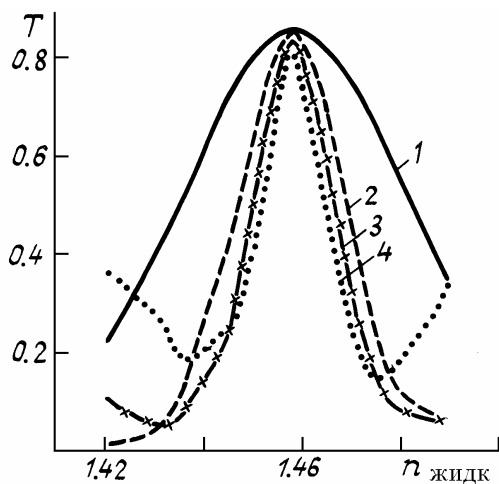


Рис. 5. Пропускание слоя взвеси частиц в иммерсионных жидкостях ($\nu = 17000$ см^{-1} , $d = 5$ мм) для радиусов частиц $a = 1$ (1); 5 (2); 10 (3); 15 (4) (точки — расчет)

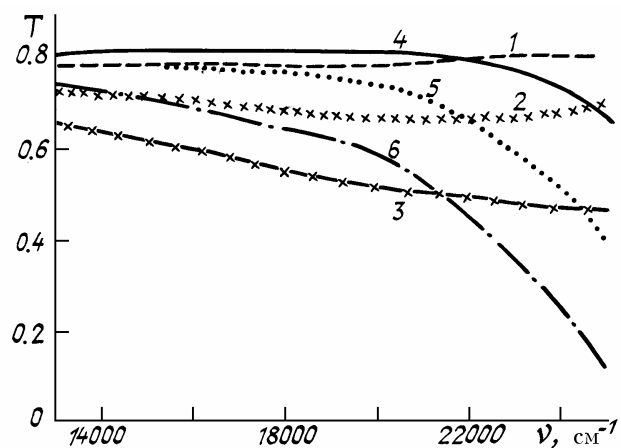


Рис. 6. Пропускание взвеси частиц БС-4 радиусом 1 мкм в слое толщиной 1 мм для иммерсионных жидкостей с $n_d = 1,49$ (1); 1,5 (2); 1,51 (3); 1,52 (4); 1,53 (5), 1,54 (6) (точки — расчет)

Численное моделирование проводилось соответственно ходу эксперимента. На рис. 5 приведены кривые зависимости пропускания слоя суспензии от Δn для различных размеров частиц на частоте $\nu = 17000$ см^{-1} .

Сравнивая рис. 5 с рис. 2, мы можем сделать вывод, что характерная куполообразная форма этой зависимости хорошо описывается в используемом приближении. Максимум пропускания наблюдается в случае, когда показатели преломления частиц и жидкости равны независимо от размеров частиц. Однако для относительно больших частиц начинают появляться интерференционные осцилляции, которые могут затруднить определение показателя преломления иммерсионным методом. В эксперименте мы действительно сталкивались с трудностью определения максимума кривой $T(n)$ для некоторых веществ, однако не менее важную роль в этом, видимо, играет и анизотропия оптических свойств веществ (солей, минералов и др.), которая также приводит к размытию и расщеплению максимума кривой.

Еще одна вполне очевидная закономерность — это то, что по мере возрастания показателя преломления частиц значение максимума убывает. Эти является следствием закона Бугера, который в случае поглощающих иммерсионных сред может приводить к отрицательному коэффициенту поглощения частиц (случай, когда пропускание частиц больше 1).

На рис. 6 приведены рассчитанные кривые спектра пропускания частиц в видимой и ультрафиолетовой области. Здесь также наблюдается сходство экспериментальных и теоретических кривых. Это сходство увеличивается, если учитывать реальные размеры частиц.

Заключение

Проведенные исследования ослабления света слоями суспензии определенно показали, что оно связано в основном с рассеянием и тем больше, чем больше разница показателей поглощения частиц

и иммерсионной жидкости. Сравнение результатов эксперимента и численного моделирования этого явления приводит к выводу, что используемая модель вполне соответствует действительности. Это означает, что в условиях эксперимента преобладает однократное рассеяние, а большая часть рассеянного света затухает. Сделанное при расчете предположение о сферичности частиц оказалось на этом этапе вполне справедливым.

Все это позволяет надеяться на решение обратной задачи в рамках иммерсионного метода. В следующей статье будет обсуждаться влияние различных факторов на точность определения иммерсионным методом показателя поглощения.

1. Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1974. 400 с.
2. А. с. № 418776 СССР. МКИ 01 21/46. Способ определения комплексного показателя преломления/Рыжков А. И. Оpubл. в Б. И. 1974, № 9.
3. Науменко Е. К., Кацева И. Р. // ЖПС. 1981. Т. 34. № 6. С. 1108.
4. Борисевич Н. А., Верещагин Г. Г., Валидов М. А. Инфракрасные фильтры. Минск: Наука и техника, 1971. 225 с.
5. Каталог цветного стекла. Л.: ГОИ, 1973.
6. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 660 с.
7. Хрипунов П. К., Дейч В. Б., Насретдинова А. Н. и др. // Оптические свойства земной атмосферы. Томск, 1988. С. 71–76.

Институт общей физики НПО «Союзстромэкология», Новороссийск
Таджикский госуниверситет им. В.И. Ленина, Душанбе

Поступило в редакцию
12 октября 1990 г.

P. K. Khripunov, T. I. Danilova, V. A. Maslov, A. N. Nasretdinova.
Spectrophotometric Method of Determination the Dispersed Matter Refractive Index in the Visual Range.

Some results of theoretical and experimental investigations of the immersion technique of the dispersed matter refractive index determination are presented. Certain prospects of this method are demonstrated by measurements of the spectral behavior of a suspension layer using glass filter BS-4.