

Как возникает перламутровый эффект?



Что такое перламутровый эффект? Это эффект возникновения на поверхности материала **переливающихся цветов**. Известно, что только некоторые вещества обладают перламутровым блеском. Как же такие вещества устроены и как вообще возникают переливы цвета?

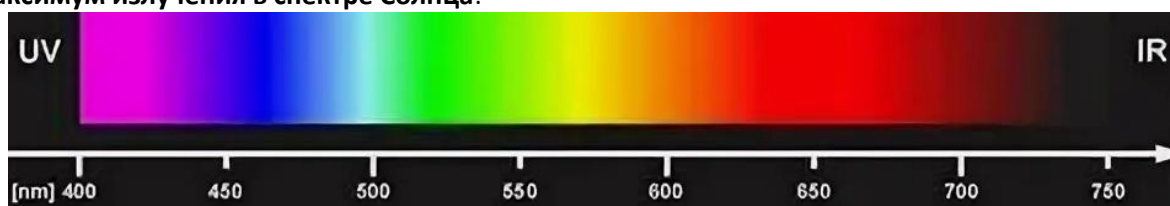
Данный оптический эффект вызван **интерференцией волн видимой части спектра**. Так что с этого и начнем.

Белый солнечный луч состоит из 7-ми лучей цветов радуги

Если белый луч солнечного света пропустить через стеклянную призму, он разделится на 7 цветных лучей. Эти лучи представляют собой электромагнитные волны с разной частотой/длиной волны. То есть луч **белого света** – это смесь 7-ми цветных монохроматических лучей. Обычно последовательность цветов радуги запоминают с помощью фразы «**Каждый Охотник Желает Знать Где Сидит Фазан**» (**красный-оранжевый-желтый-зеленый-голубой-синий-фиолетовый**):



ЧЕЛОВЕЧЕСКИЙ ГЛАЗ, способен воспринимать электромагнитное излучение в очень узком диапазоне длин волн – **380-780 nm**; этот диапазон и называют **видимым диапазоном спектра**. Глаз человека в ходе эволюции адаптировался к свету Солнца, а **на видимый диапазон приходится максимум излучения в спектре Солнца**:



Белый, серый и черный – это **АХРОМАТИЧЕСКИЕ** цвета, которые отличаются друг от друга только по светлоте. **Черный цвет** – это полное отсутствие света.

Цвет несветящегося объекта определяется следующими принципами.

1. Если объект **поглощает** весь падающий белый свет, то объект кажется **черным**.
2. Если объект **отражает** весь падающий белый свет, то объект кажется **белым** (в электронных спектрах белых веществ отсутствуют полосы поглощения в видимой области).
3. Если объект часть белого света **поглощает**, а часть **отражает**, он воспринимается как **окрашенный**.

Цветной объект окрашен в цвет, лучи которого он отражает. Трава выглядит **зеленой**, потому что при освещении белым светом она **отражает зеленые волны спектра** и поглощает красные и синие. **Банан желтый**, потому что он **отражает желтые волны** и поглощает все остальные. Собачка **белая**, поскольку **отражает все волны спектра**:



Интерференция волн в мыльном пузыре

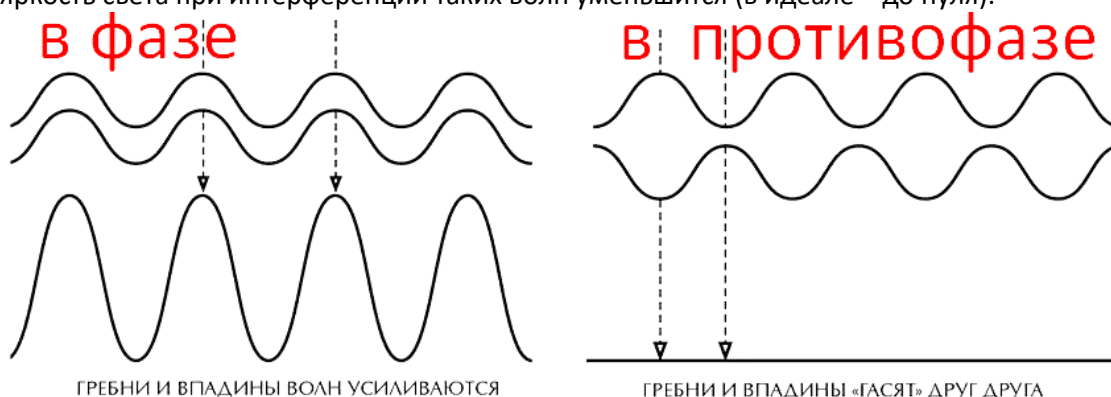
Эффект переливания цвета проще объяснить, начав с мыльного пузыря. Выдув мыльный пузырь, мы увидим на его поверхности яркие разноцветные кольца, которые меняют цвет со временем и с изменением угла обзора. Эта картина вызвана **интерференцией световых волн**.



Свет – это электромагнитная волна. Процесс **сложения волн** называют **интерференцией**. Постоянная картина интерференции наблюдается только тогда, когда разность фаз складываемых волн постоянна (волны когерентны). Обычно для простоты рассматривают интерференцию монохроматических колебаний (с одинаковой длиной волны) – именно потому, что колебания волн одинаковой частоты/длины волны являются когерентными.

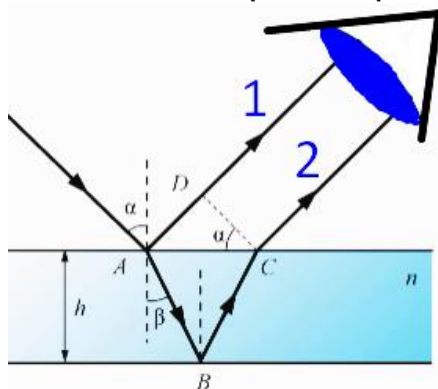
Если у двух когерентных волн «пики и впадины» их амплитуд совпадают, то говорят, **что волны находятся в фазе**. При сложении такие **волны будут усиливать друг друга**, и в идеале амплитуда результирующей волны будет равна сумме амплитуд каждой из волн. Яркость света в результате интерференции волн увеличится.

Если же «пик» одной волны совпадает со «впадиной» другой, то говорят, **что волны находятся в противофазе**. Результатом сложения таких волн будет их **взаимное подавление**, то есть яркость света при интерференции таких волн уменьшится (в идеале – до нуля):

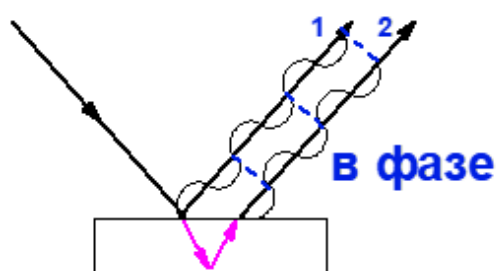


Оболочка мыльного пузыря представляет собой **тонкую пленку**, которая имеет две почти параллельные отражающие поверхности (внешнюю и внутреннюю). Представим, что луч света падает сверху на оболочку пузыря. Одна часть луча сразу отражается от внешней поверхности пленки и попадает в глаз (**луч 1**). Другая часть луча проходит через пленку, отражается от ее внутренней поверхности, снова проходит через пленку и только теперь попадает в глаз (**луч 2**). Глаз действует как линза, и при попадании в него лучи будут складываться. **Лучи 1 и 2** когерентны,

поскольку возникли из одного луча (частота волны при отражении и преломлении не меняется). При этом **луч 2**, в отличие от **луча 1**, дважды прошел через слой пленки, растеряв часть энергии и уменьшив свою амплитуду. Поскольку **луч 2** задержался относительно **луча 1** на время, которое он потратил на бег туда-сюда по пленке, то между **волнами 1 и 2** возникла **разность фаз**:



Если при сложении **лучи 1 и 2** будут находиться **в фазе**, то они **усилят друг друга**, и мы увидим **яркое пятно**. Если же **лучи 1 и 2** окажутся **в противофазе**, то они **погасят друг друга**, и мы увидим **тёмное пятно**. Интенсивность света пропорциональна квадрату амплитуды световой волны. Поэтому если волны пришли **в фазе**, **амплитуда суммарной волны вырастет в 2 раза**, а **яркость цветного пятна – в 4 раза!** И столь же сильно будет падать яркость волн в противофазе.



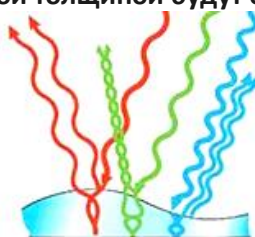
Чтобы **лучи 1 и 2** находились **в фазе**, расстояние, пройденное **лучом 2** в пленке, должно быть кратно **длине волны луча в пленке**. Другими словами, для усиления яркости разность хода **лучей 1 и 2** должна составлять **целое число длин волн**: $\Delta = m\lambda$ (где $m = 0, 1, 2, \dots$).

Если разность хода **лучей 1 и 2** будет **отличаться на половину длины волны луча в пленке**, то **лучи 1 и 2** будут находиться **в противофазе** и взаимно гасить друг друга. При этом разность хода волн будет определяться формулой: $\Delta = (2m + 1)(\lambda/2)$ (где $m = 0, 1, 2, \dots$).

Возвращаемся к мыльному пузырю.

1. Если на участок пузыря с плёнкой определенной толщины падает под определенным углом пучок **белого света** (состоящего из 7-ми цветных лучей с разной длиной волны), то **усиливаться будут только лучи с конкретной длиной волны** (попадающие под условия, приведенные выше). И именно в **цвет данных лучей и будет окрашен данный участок**. Поскольку отражение от тонкой плёнки является совокупностью нескольких длин волн, то цвет у мыльных пузырей обычно не чистый (как в радуге), а смешанный – коричневый, золотистый, бирюзовый, пурпурный.

2. При разной толщине пленки на разных участках пузыря будут усиливаться лучи с разной длиной волны, поэтому **участки пленки с разной толщиной будут окрашены в разные цвета**:



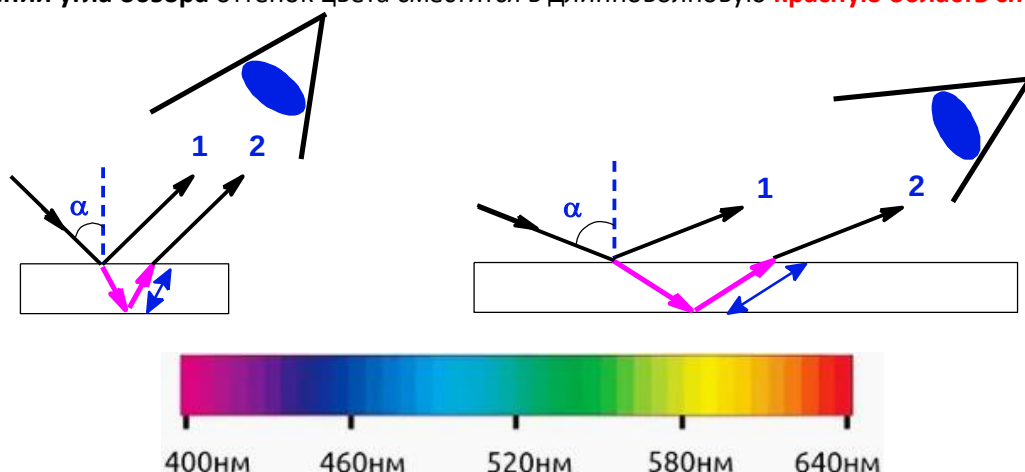
3. Под действием силы тяжести мыльный раствор оболочки пузыря постепенно стекает вниз, и участки пленки пузыря по-разному меняют свою толщину, поэтому их цвет тоже меняется.

4. Поскольку на изогнутую поверхность пузыря пучок белого света падает под разными углами, то в зависимости от угла падения (или угла обзора) на разных участках пузыря будут усиливаться лучи с разной длиной волны. То есть в одном и том же пучке белого света **разные участки пузыря будут отсвечивать разными цветами**, а **изменение угла обзора** вызовет **изменение цвета**.

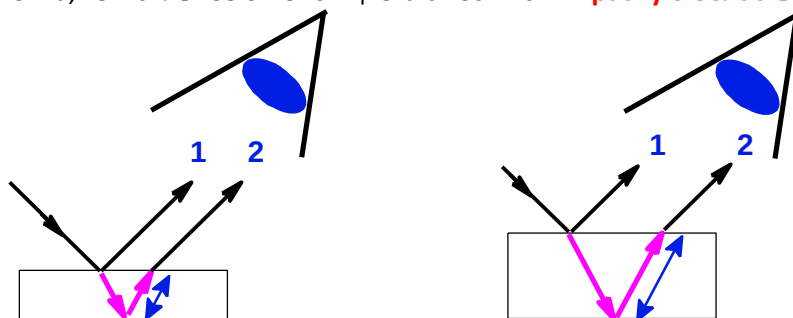
5. Если **толщина плёнки намного больше длины волн падающего света**, то картина **интерференции наблюдаться не будет** (или будет сильно размытой), поскольку происходит многократное наложение максимумов разных длин волн друг на друга. **ПОЭТОМУ ЭФФЕКТ ПЕРЕЛИВАНИЯ ЦВЕТА МОЖЕТ НАБЛЮДАТЬСЯ ТОЛЬКО В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ/ПЛАСТИНАХ**.

Разберем подробнее, как именно влияет **угол обзора** (или угол падающего на поверхность луча) и **толщина пленки** на длину волны усиливаемого цвета.

Если луч падает на пленку почти отвесно ($\alpha \sim 0^\circ$), то разница между расстоянием, которые проходят отраженные от двух поверхностей **лучи 1 и 2**, будет минимальной (**луч 2** проходит лишнюю дистанцию чуть больше чем в две толщины пленки). Если же **луч падает под БОЛЬШИМ углом** ($\alpha' > \alpha$), то **разница в расстояниях**, пройденных **лучами 1 и 2**, **увеличивается**. Поскольку при интерференции усиливаются лучи с длиной волны, кратной разнице в пройденном расстоянии ($\Delta = m\lambda$), то при большем расстоянии будут усиливаться **лучи с большей длиной волны**. То есть при **увеличении угла обзора** оттенок цвета сместится в длинноволновую **красную область спектра**:

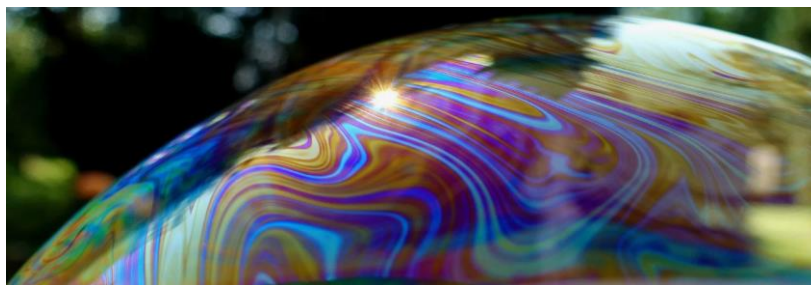


При разной **толщине пленки** (и одинаковом угле обзора) оттенок цвета будет меняться по тому же принципу – чем **толще пленка**, тем больше разница в расстояниях, которые проходят два отраженных луча, тем больше будет длина волны усиливающегося при интерференции света. То есть чем толще пленка, тем сильнее оттенок цвета сместится в **красную область спектра**:



Короче говоря, с **увеличением угла падения луча** и **увеличением толщины пленки** цвет участка смещается в **красную область спектра**, с их уменьшением – в **фиолетовую область спектра**.

Если при одинаковом угле обзора один участок пузыря выглядит, например, **зеленым** (540 нм), а другой – **синим** (470 нм), то это значит, что толщина пленки во втором случае меньше на:
 $540 - 470 = 70 \text{ нм} = 7 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 0,00007 \text{ мм}$ (или на кратную величину):



Подытожим. **Начнем выдувать мыльный пузырь и наблюдать за его цветом.** Пока толщина его оболочки относительно большая, интерференция не наблюдается (картина размыта из-за наложения максимумов от волн с разной длиной). Когда толщина плёнки станет сопоставимой с длиной волны видимого света, плёнка начнёт приобретать радужную окраску.

Под действием силы тяжести мыльный раствор будет стекать вниз, а пленка пузыря становится тоньше. По мере уменьшения толщины плёнки окраска наблюдаемого участка будет меняться (без изменения угла наблюдения) следующим образом: **красная** → **желтая** → **зеленая** → **синяя** → **фиолетовая** → **красная** → **желтая** → **зеленая** → **синяя** → **фиолетовая** → ... На одном и том же участке с увеличением угла наблюдения окраска меняется в сторону **красной области спектра**.

В конце жизни пузыря где-то в его верхней части появится **черное (тёмно-фиолетовое) пятно**. Это означает, что толщина пленки в этом месте стала равна половине длины волны фиолетовой составляющей видимого света ($\Delta \approx 0,5\lambda$). Пузырь лопнет именно там – ибо это наиболее тонкое и слабое место (если, конечно, он не лопнет раньше от других причин).

Изменение цвета мыльной пленки с уменьшением ее толщины (справа налево):



Как возникает эффект переливания цвета в перламутре и жемчуге

Перламутр вызывает восхищение своей гладкой серебристой поверхностью, которая **переливается всеми цветами радуги**. Похожий эффект характерен и для жемчуга:



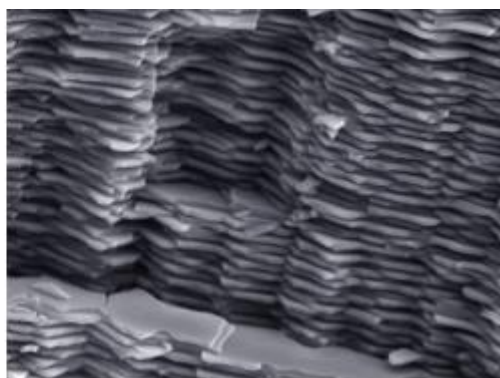
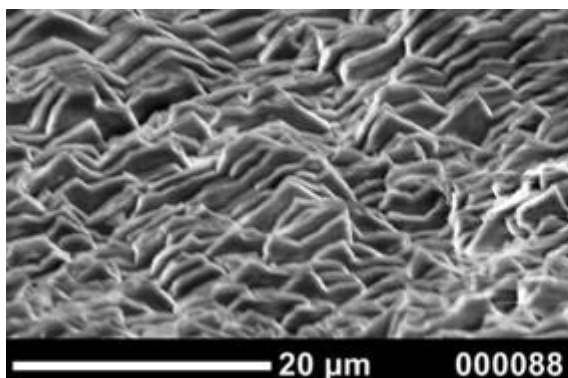
Каким же образом в этих материалах возникает перламутровый эффект? За него отвечает все та же **интерференция световых волн в тонких пленках/пластинах**. Перламутр и жемчуг имеют **слоистое строение** и состоят из **параллельных тонких прозрачных пластин арагонита** с высоким коэффициентом преломления и **толщиной, близкой к длине волны видимого света**.

Основным компонентом **перламутра** является минерал **арAGONIT** (карбонат кальция, CaCO_3). Арагонит образует гексагональные плиты шириной 10-20 мкм и толщиной 0,5 мкм (500 нм), то есть **толщина пластин арагонита сопоставима с длиной волны видимого диапазона спектра**.

Пластины **аргонита** расположены параллельными слоями, которые разделены тонкими слоями органического матрикса – рогообразного **конхиолина**. Этот биополимер состоит из сложной смеси белков (**люстрин** и **шелкоподобные белки**) и полисахаридов (**хитин**) и также образует пластины:



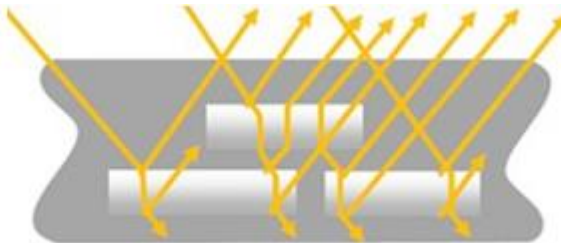
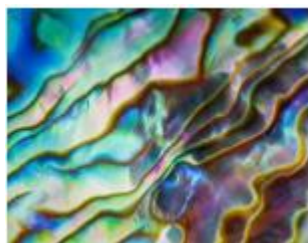
По отдельности **карбонат кальция** и **конхиолин** достаточно хрупкие, но вместе они делают перламутр очень прочным. Расстановка плит аргонита напоминает кирпичную стену, благодаря чему трещины в нем не распространяются. На фото **слои перламутра под микроскопом**:



Рассмотрим перламутр белого цвета. Он выглядит белым – и это значит, что его поверхность отражает все 7 лучей, составляющих белый свет. Однако эти лучи все же частично проходят через тонкие прозрачные пластины аргонита и отражаются уже от их внутренних поверхностей. В итоге наблюдается **картина интерференции отраженных от внешней и внутренней поверхностей пластин аргонита лучей**.

На том участке, на котором **длина волны** одного из 7-ми цветных лучей **кратна расстоянию**, которое проходит этот луч в пластинах аргонита, произойдет эффект **усиления яркости этого луча** за счет многократной **интерференции** (разобранной выше). В результате на общем белом фоне **появится оттенок цвета**, соответствующий длине волны этого луча. **С уменьшением угла падения луча** или **уменьшением толщины пластин аргонита** оттенок смещается в **фиолетовую область спектра**, с увеличением – в **красную область спектра**.

При взгляде на перламутр при малейшем движении глаз **меняется угол обзора**, что вызывает изменение (переливы) цвета. Это и воспринимается нами как «перламутровый» эффект:



Строение раковины двустворчатых моллюсков

Перламутр – это внутренний слой раковин некоторых двустворчатых моллюсков. Моллюски для защиты своих нежных мягких тканей от жестокого окружающего мира вырабатывают внешнюю кальцинированную раковину. Эти раковины на 95-98 % состоят из неорганического материала (**карбоната кальция**) и только на 2-5 % из органического биополимера (**конхиолина**).

Раковины моллюсков имеют три слоя.

1. Наружный тонкий органический слой (**периостракум**) состоит из биополимера **конхиолина**, близкого по свойствам к рогу или волосу.

Под органическим слоем расположено два минеральных слоя из **карбоната кальция** в виде пластинчатых кристаллов **арагонита** и **кальцита**. Пластины в двух слоях ориентированы по-разному.

2. Во внешнем известковом слое (**остракуме**) пластины **карбоната кальция** ориентированы перпендикулярно поверхности раковины; по фактуре этот слой напоминает фарфор. При росте раковины остракум нарастает только по краю, но не в толщину.

3. Внутренний известковый **перламутровый слой** (**гипостракум**) примыкает к живой ткани мантии. В нем пластины **карбоната кальция** уложены параллельно поверхности. Преломление света на этих пластинах создает перламутровый эффект, а оттенки перламутра – зеленый, синий, розовый – зависят от органических примесей (в том числе пигментов) в пище моллюска. При росте раковины гипостракум нарастает и по краю, и в толщину; именно за счет него раковина по мере роста моллюска становится толще.



С внутренней стороны к раковине прилежит мантия – складка кожи туловища моллюска. Раковина в месте роста (то есть по краю) погружена в мантию. **Эпителиальные клетки мантии выделяют перламутр**, который постоянно осаждается на внутренних стенках раковины. Этот защитный слой борется с паразитами и мелким мусором типа песчинок, обволакивая их перламутром – так и образуются жемчужины.

Как именно эпителиальные клетки мантии вырабатывают перламутр? **Моллюск поглощает ионы Ca^{2+} и CO_3^{2-} из морской воды** и путем **осаждения кристаллов CaCO_3** формирует свою скелетную структуру (раковину). Спокойному течению процесса способствует наружный органический слой раковины – он формируется мантией раньше, чем минеральные слои, и служит опорой матриксу.

Несмотря на то, что биополимера в раковине менее 5%, он играет важную роль. Макромолекулы протеинов и полисахаридов (хитина) образуют многослойные пластинчатые структуры матрикса. Эти органические пластины и являются центрами кристаллизации **карбоната кальция** – поскольку протеины связывают ионы кальция, попадающие по кровеносным сосудам в мантию. Кристаллизация идет под действием фермента **карбонатгидразы**. Моллюски и кораллы используют **внеклеточную минерализацию**, при которой ионные насосы активно перекачивают ионы кальция из клетки во внеклеточное пространство, где можно строго контролировать pH.

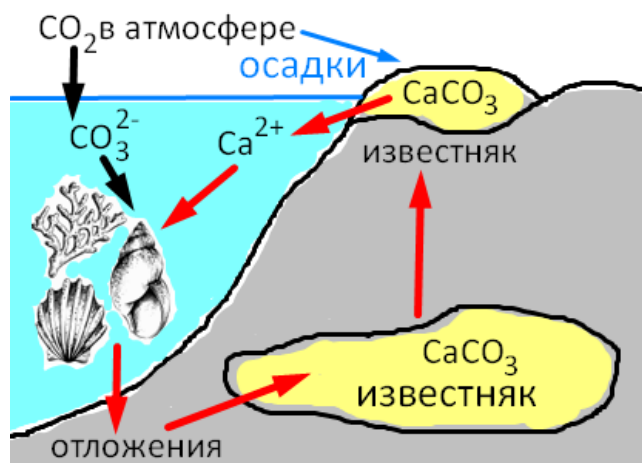
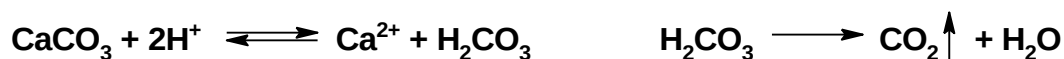
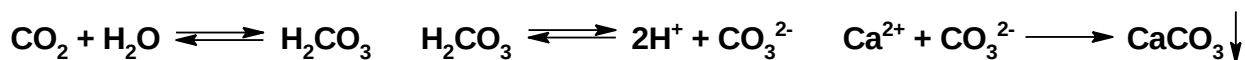
Кстати, **карбонат кальция** в природе существует в трех полиморфных модификациях – **арагонит**, **кальцит** и **ватерит**. **Арагонит** встречается в метаморфических породах, где он образуется под высоким давлением. При давлении ниже 3.000 атм **арагонит** становится термодинамически нестабильной модификацией, поэтому в окаменелостях при низком давлении (вблизи поверхности Земли) **арагонит** обычно замещается **кальцитом**.

Откуда моллюски берут материал для синтеза карбоната кальция

КАЛЬЦИЙ является одним из наиболее значимых металлов для биогеохимических циклов в океане. Почему именно **кальций**? Потому что он способен относительно легко перемещаться между гидросферой, биосферой и земной корой в виде **карбоната кальция**. **Карбонат кальция** легко образуется в морской воде и легко растворяется в кислой водной среде.

Карбонат кальция – это соль сильного основания **$\text{Ca}(\text{OH})_2$** и слабой и к тому же неустойчивой угольной кислоты (**H_2CO_3**). **Карбонат кальция** легко образуется из ионов **Ca^{2+}** и **CO_3^{2-}** , которые

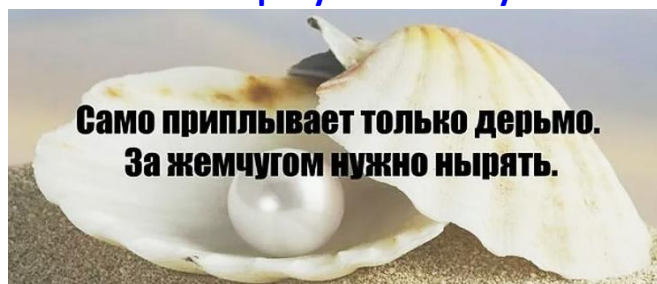
присутствуют в морской воде. А в кислой (даже слабокислой) водной среде CaCO_3 растворяется с образованием **угольной кислоты**, которая тут же превращается в **воду** и **углекислый газ**. Отложения CaCO_3 превращаются в известняк, который постепенно растворяется кислотными дождями, реками и подземными водами. А вода становится кислой при поглощении CO_2 . В итоге получается **круговорот карбоната кальция в природе**:



Круговорот кальция в природе выглядит следующим образом.

1. **Поступление в океан CO_2 .** Океан является крупнейшим поглотителем атмосферного углекислого газа. Углекислый газ растворяется в морской воде, превращаясь в угольную кислоту, которая диссоциирует с образованием карбонат-ионов CO_3^{2-} и бикарбонат-ионов HCO_3^- . Карбонаты и бикарбонаты также попадают в океан с реками в результате выветривания горных пород.
2. **Поступление в океан кальция.** Основное количество кальция (60-90 %) попадает в океан в результате **выветривания горных пород** и переноса реками. Один из основных источников кальция – минерал **известняк**, состоящий в основном из кальцита и арагонита (CaCO_3). Некоторое количество кальция обеспечивает также вулканическая активность.
3. **Удаление из океана кальция.** **Основным механизмом удаления кальция из океана является кальцификация морских организмов** (биоминерализация). Морские организмы поглощают ионы Ca^{2+} и CO_3^{2-} из воды и путем осаждения кристаллов CaCO_3 формируют свои скелетные структуры (раковины моллюсков, экзоскелеты кораллов и т.д.). После гибели живых организмов их скелетные структуры опускаются на дно и образуют все тот же **известняк**. Затем донные отложения известняка постепенно поднимаются на поверхность, где выветриваются и растворяются, и цикл замыкается.

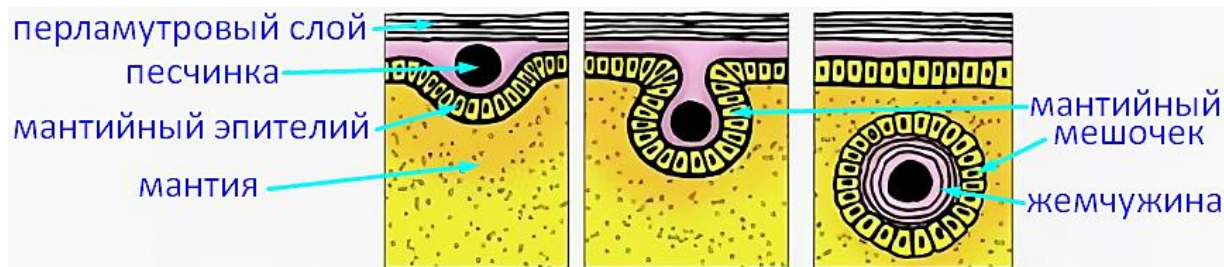
Как образуется жемчуг



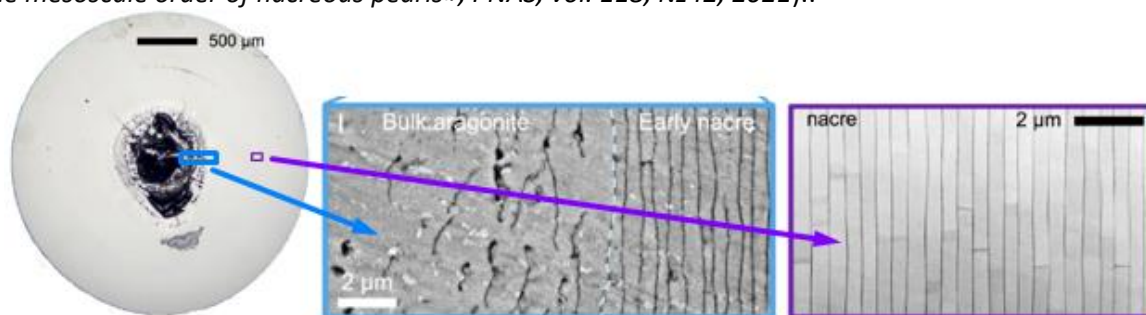
Жемчуг могут вырабатывать как морские, так и речные моллюски. Жемчужины в морских раковинах встречаются с частотой около **1:40**, в речных раковинах – **1:1000**.

Строение **жемчуга** похоже на строение перламутра – его внешняя оболочка представляет собой упорядоченные слои из тонких пластин **араконита**. Когда в раковину к моллюску попадает

инородный предмет (например, песчинка), то для устранения дискомфорта **эпителиальные клетки мантии** обволакивают помеху перламутром – так и образуются жемчужины. Кстати, **название «перламутр» происходит от немецких perl и mutter, дословно – «мать жемчуга».**



Обнаружив инородный предмет, клетки эпителия мантии начинают производить **карбонат кальция** и окружать им помеху – сначала в виде массивного слоя неоднородного арагонита (**bulk aragonite**), на котором затем формируются тонкие слои перламутра (**nacre**) – по мере роста жемчужины все более и более упорядоченные. Слои перламутра скрепляются органическим матриксом. На фото показаны жемчужина в разрезе, **bulk aragonite** и **nacre** (J.Gim, A.Koch, L.Otter «The mesoscale order of nacreous pearls», PNAS, vol. 118, №42, 2021):



Блеск жемчуга зависит от толщины и прозрачности слоев арагонита – чем тоньше, плотнее и равномернее лежат слои арагонита, тем сильнее они будут рассеивать свет.

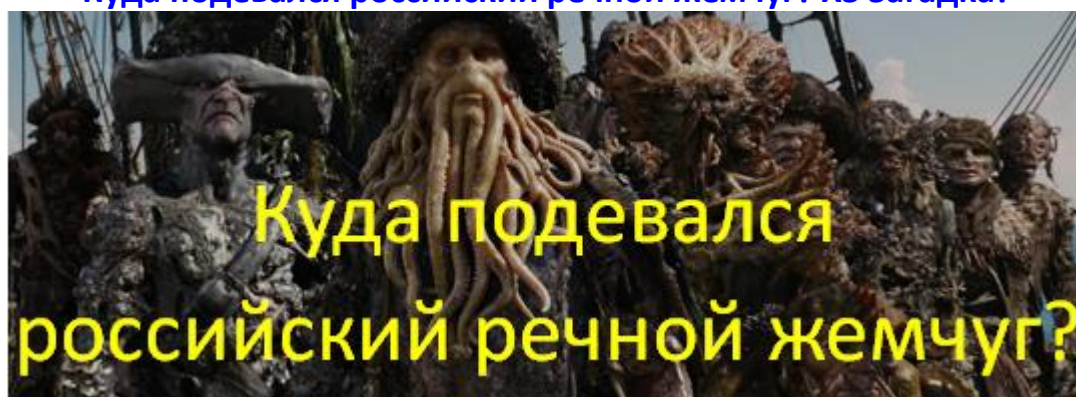
Чем мельче частицы перламутра, тем сильнее они рассеивают свет. Почему? Потому что с увеличением числа частиц на единицу объема растет площадь поверхности (количество граней), рассеивающих свет. У крупных частиц перламутровый эффект более «искристый» и блестящий, у мелких – более «шелковистый». В качестве иллюстрации приведено фото стеклянных шариков – с уменьшением размера их «искристость» уменьшается, а рассеивание света на них увеличивается:



Если **интерференция преобладает над рассеянием**, на жемчуге возникают **радужные переливы** (перламутровый эффект):



Куда подевался российский речной жемчуг? ХЗ Загадка!



В России речного жемчуга раньше было ~~завались~~ очень много – достаточно посмотреть на женские костюмы и портреты (богатых женщин, разумеется):



Жемчуг в России считался национальным достоянием и обязательно присутствовал в навершии корон русских царей начиная с «Шапки Мономаха» (на фото слева). Большую Российскую императорскую корону (на фото в центре) украшали 76 крупных жемчужин. Звезда учрежденного в 1698 году ордена Андрея Первозванного (справа) имела 175 жемчужин:



Жемчуг в России добывали на севере – в реках Новгородской, Архангельской и Олонецкой губерний (куда входила часть территории Карелии). По добыче речного жемчуга Россия многие столетия была на первом месте в мире. Однако со второй половины 19 века жемчужный промысел стал накрываться медным тазом – из российских рек постепенно исчезла **пресноводная жемчужница *Margaritifera margaritifera***. Куда она подевалась? ХЗ. Это тайна, покрытая мраком.