

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ЧАСТИЦ И ИНТЕНСИВНОСТИ ПОЛОС НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ

Л. И. Альперович и Т. Б. Бабеев

По спектрам показателя поглощения изотропного вещества в массивном состоянии $k(\nu)$ рассчитаны спектры $k_1(\nu)$ удельного поглощения разбавленных коллоидных растворов частиц вещества, имеющих форму сфер, дисков и стержней с размерами $d \ll \lambda$. Расчет произведен для лорентцовой формы спектров $k(\nu)$ изолированных полос при различной их интенсивности. Изменения положения, полуширины и интенсивности полос $k_1(\nu)$ по сравнению с $k(\nu)$ существенно различны для частиц разной формы. Результаты позволяют оценивать поправки к измеренным спектрам $k_1(\nu)$, если известен показатель преломления вещества в центре полосы n_e и форма частиц.

Соотношение между спектрами оптических характеристик вещества $n(\nu)$ и $k(\nu)$ ($\hat{n} = n - ik$) и спектром поглощения коллоидного раствора малой концентрации рассматривалось, в частности, в работах [1, 2] для частиц сферической формы. В этом случае по формулам Ми можно вычислить спектр пропускания коллоидного раствора для частиц заданных размеров, если известен спектральный ход показателей поглощения и преломления материала коллоидных частиц.

Такие вычисления представляют определенный практический интерес, поскольку измерения спектра пропускания коллоидных частиц сильно поглощающих веществ часто встречаются в спектроскопической практике. В этих случаях желательно знать, каковы отличия спектра коллоидного раствора от спектра показателя поглощения материала коллоидных частиц. Соотношения, приведенные в монографии [3], позволяют провести вычисления спектра коллоидного раствора при хаотической ориентации в нем эллипсоидальных частиц достаточно малых размеров ($d \ll \lambda$), если заданы оптические характеристики изотропного материала частиц и показатель преломления прозрачной иммерсионной среды. Для этого случая имеем [3]

$$C = \frac{8\pi^2}{\lambda^2} \operatorname{Re}(i\hat{\alpha}), \quad \hat{\alpha} = \frac{1}{3}(\hat{\alpha}_1 + \hat{\alpha}_2 + \hat{\alpha}_3), \quad (1)$$

$$\frac{V}{4\pi\alpha_j} = L_j + \frac{1}{\hat{m}^2 - 1} \quad (j = 1, 2, 3). \quad (2)$$

Здесь C — среднее сечение поглощения эллипсоидальных коллоидных частиц; V — объем частицы; \hat{m} — относительный комплексный показатель преломления материала частицы; L_j — параметры, определяемые соотношением полуосей эллипсоида; $\hat{\alpha}_j$ — главные полярности частицы.

Для частиц в форме эллипсоидов вращения ($L_1 = L, L_2 = L_3 = 1(1 - L)/2$) формулы (1) и (2) приводят к соотношению

$$k_1 = \frac{2\pi n_0}{V} \operatorname{Re}(i\hat{\alpha}), \quad \hat{\alpha} = \frac{V}{12\pi} \left(\frac{\hat{m}^2 - 1}{L(\hat{m}^2 - 1) + 1} + \frac{4(\hat{m}^2 - 1)}{(1 - L)(\hat{m}^2 - 1) + 2} \right). \quad (3)$$

Здесь k_1 — безразмерный показатель поглощения, приходящийся на единичную объемную концентрацию поглощающих частиц, n_0 — показатель преломления иммерсионной среды. В предельных случаях из (3) следует

$$k_1 = \frac{n_0}{6} \operatorname{Re} \left[i \frac{9(\hat{m}^2 - 1)}{\hat{m}^2 + 2} \right] (L = 1/3 \text{ сфера}); \quad (4)$$

$$k_1 = \frac{n_0}{6} \operatorname{Re} \left[i \frac{(\hat{m}^2 - 1)(2\hat{m}^2 + 1)}{\hat{m}^2} \right] (L = 1 \text{ диск}); \quad (5)$$

$$k_1 = \frac{n_0}{6} \operatorname{Re} \left[i \frac{(\hat{m}^2 - 1)(\hat{m}^2 + 5)}{\hat{m}^2 + 1} \right] (L = 0 \text{ стержень}). \quad (6)$$

Из формул (4)–(6) ясно, что соотношение между спектрами $k_1(\nu)$ и $k(\nu)$ должно сильно зависеть от формы частиц.

При проведении численных расчетов мы исходим из лорентцовой формы спектров $k(\bar{\nu})$ ($\bar{\nu} = \nu/\nu_0$ — безразмерная частота).

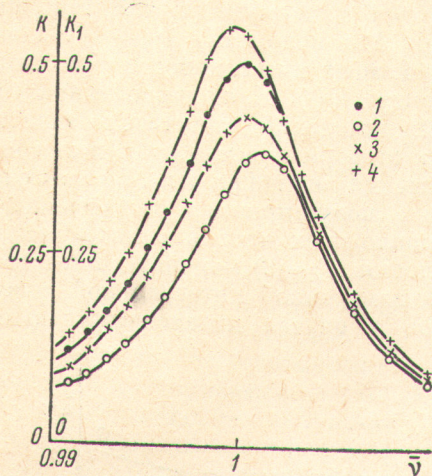


Рис. 1.

1 — исходный спектр $k(\nu)$; 2, 3, 4 — расчетные спектры $k_1(\nu)$ для частиц в форме сфер, стержней и дисков соответственно при $k_0 = 0.5$.

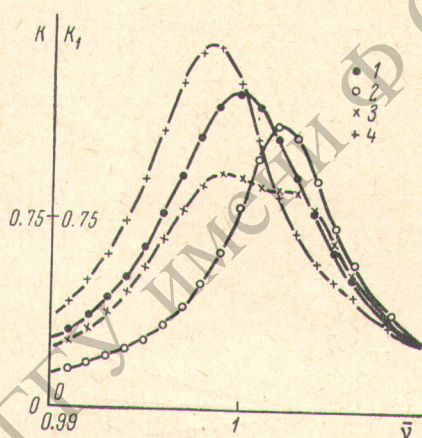


Рис. 2.

То же, что и на рис. 1 при $k_0 = 1.25$.

Величины показателя поглощения в центре полосы k_0 изменялись от 0 до 1.5, величины показателя преломления в центре полосы n_e и показателя преломления иммерсионной среды n_0 также варьировались [заметим, что величина n_e обусловлена суммарным вкладом в значения $n(\nu_0)$ от всех остальных полос, кроме рассматриваемой]. Вариация безразмерной полуширины исходного спектра $\Delta\bar{\nu}$ в пределах 0.01–0.1 мало сказывается на результатах. Поэтому, хотя приведенные на графиках значения рассчитаны для $\Delta\bar{\nu} = 0.01$, результаты для более широких полос будут аналогичными. На рис. 1 показаны спектры $k_1(\bar{\nu})$ при относительно небольшом (0.5) значении интенсивности в максимуме спектра k_0 . Как видно, в этом случае форма расчетных спектров $k_1(\bar{\nu})$ близка к исходной лорентцовой кривой, но спектры $k_1(\bar{\nu})$ для сфер и дисков несколько сдвинуты и значительно отличаются от спектра $k(\bar{\nu})$ по интенсивности в максимуме полосы и полуширине. При этом в зависимости от формы частиц возможно как увеличение, так и уменьшение k_{10} по сравнению с k_0 . При увеличении интенсивности спектра $k(\bar{\nu})$ (рис. 2) увеличиваются также сдвиги полос $k_1(\bar{\nu})$ и искажения формы полосы, особенно заметные у частиц в форме стержней. Здесь при увеличении интенсивности полосы возникает второй максимум со стороны больших частот.

Для полос малой интенсивности дисперсия показателя преломления $n(\bar{\nu})$ внутри полосы мала и всякие изменения положения, полуширины и формы полосы $k_1(\bar{\nu})$ исчезают, однако изменения интенсивности остаются

и в этом случае. Соотношение между k_1 и k в случае предельно слабых полос ($n \approx n_0$) для частиц в форме сфер, стержней и дисков соответственно определяется формулами, вытекающими из (4)–(6),

$$k_1 = k \frac{9n_0^3 n_e}{(n_e^2 + 2n_0^2)^2}, \quad (7)$$

$$k_1 = k \frac{n_e (n_e^4 + 2n_0^2 n_e^2 + 9n_0^4)}{3n_0 (n_e^2 + n_0^2)^2}, \quad (8)$$

$$k_1 = k \frac{2n_e^5 + n_0^4 n_e}{3n_0 n_e^4}. \quad (9)$$

При $n_e = n_0$ для слабых полос получаем очевидный результат $k_1 = k$. На рис. 3–5 показаны изменения величин, характеризующих интенсивность в максимуме (k_{10}/k_0), полуширину $\Delta\bar{\nu}$ и положение ($\bar{\nu}_0 - 1$) в зависимости от интенсивности исходного спектра $k(\bar{\nu})$. Как видно, характер этих изменений существенно зависит как от формы частиц, так и от соотношения величин n_e и n_0 . Во всех случаях полуширина и интенсивность

Рис. 3. Зависимость параметров полос от интенсивности исходного спектра $k(\bar{\nu})$ при $n_e=1$, $n_0=1.5$.

1 — k_{10}/k_0 ; 4 — $\Delta\bar{\nu}$; 7 — $\bar{\nu}_0 - 1$ — для частиц в форме сфер; 2, 5, 8 — для частиц в форме стержней; 3, 6, 9 — для частиц в форме дисков.

в максимуме k_{10} изменяются в противоположных направлениях. Отсюда следует, что приведенные выше соотношения (7)–(9) можно использовать для приближенной оценки поправок к измеренной интегральной интенсивности полос коллоидных растворов в случае интенсивных полос.

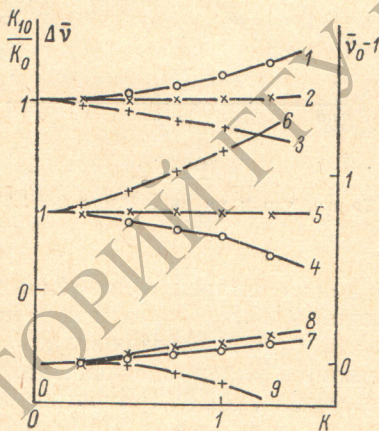


Рис. 4.

То же, что и на рис. 3 при $n_e=1.5$, $n_0=1.5$.

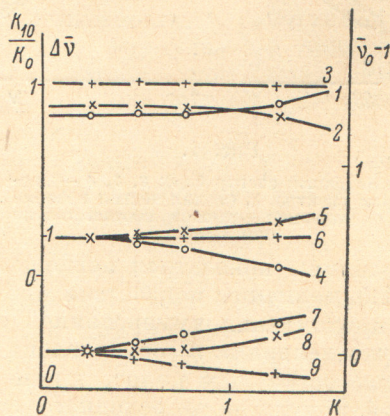


Рис. 5.

То же, что и на рис. 3 при $n_e=2$, $n_0=1.5$.

Представленные на рис. 1–5 результаты относятся к случаю полос лорентцовой формы в спектре $k(\bar{\nu})$. Из дисперсионных соотношений следует, что при гауссовой форме полос изменения формы и положения полос в спектрах $k_1(\bar{\nu})$ относительно спектров $k(\bar{\nu})$ будут выражены сильнее, так как гауссовой полосе поглощения соответствует более резкий ход кривой аномальной дисперсии внутри полосы. В предельном случае слабых полос поправки к интегральной интенсивности определяются формулами (7)–(9) независимо от формы спектра $k(\bar{\nu})$.

Литература

- [1] М. В. Савостьянова. Изв. АН СССР, сер. физ., 17, 747, 1953.
- [2] Н. Н. Прибыткова, М. В. Савостьянова. Опт. и спектр., 26, 765, 1969.
- [3] Г. ван де Хюлст. Рассеяние света малыми частицами. М., 1961.

Поступило в Редакцию 15 февраля 1971 г.