УДК 535.37.51

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПОЛЯРИЗОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ПОЛИДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Р. З. Сюняев, Л. В. Левшин, Б. Д. Рыжиков

(кафедра общей физики для физического факультета)

Разнообразные дисперсные системы широко распространены в природе и часто используются в технике. Дисперсные частицы являются не молекулами, а агрегатами, состоящими из множества молекул. Это фазовые частицы со свойственными данной фазе физико-химическими и механическими характеристиками и явно выраженной границей раздела с окружающей средой [1]. Если частицы дисперсной фазы содержат люминесцирующие центры, оказывается возможным применение метода поляризованной люминесценции для анализа дисперсных систем, состоящего в определении объемов частиц с помощью формулы Левшина — Перрена [2]. Вместе с тем следует отметить, что формула Левшина — Перрена позволяет определять объемы люминесцирующих частиц в монодисперсных системах. Однако реальные системы являются полидисперсными, и в них распределение частиц по размерам характеризуется некоторой функцией.

В настоящей работе сделана попытка модифицировать формулу Левшина — Перрена, сделав ее пригодной для анализа полидисперсных систем. Пусть имеется l групп частиц. В каждой группе содержится N_l люминесцирующих частиц одинакового размера. Величина степени поляризации исследуемой системы, устанавливаемая из эксперимента, определяется формулой

$$P = \frac{I^{\parallel} - I^{\perp}}{I^{\parallel} + I^{\perp}},$$

где $I^{\parallel}$ и $I^{\perp}$ — интенсивности компонент излучения, поляризованных параллельно и перпендикулярно электрическому вектору плоскополяризованного возбуждающего света.

Обозначим через i_l интенсивность свечения каждого люминесцирующего центра в l-й группе; будем считать, что $i_l^{\parallel}$ и $i_l^{\perp}$ — интенсивности излучений, электрический вектор которых соответственно параллелен и перпендикулярен электрическому вектору возбуждающего света. В этом случае суммарные интенсивности параллельной и перпендикулярной составляющих излучения, измеряемые в эксперименте, можно выразить следующим образом:

$$I^{\parallel} = \sum_l i_l^{\parallel} N_l, \quad I^{\perp} = \sum_l i_l^{\perp} N_l.$$

Тогда степень поляризации свечения будет иметь вид

$$P = \frac{\sum_l i_l^{\parallel} N_l - \sum_l i_l^{\perp} N_l}{\sum_l i_l^{\parallel} N_l + \sum_l i_l^{\perp} N_l} = \frac{\sum_l (i_l^{\parallel} - i_l^{\perp}) N_l}{\sum_l (i_l^{\parallel} + i_l^{\perp}) N_l}.$$

Количество люминесцирующих центров в l-й группе (частиц одного размера) N_l пропорционально вероятности существования частиц

этого типа $\omega(N_l)$. В этом случае

$$P = \frac{\sum_l (i_l^{\parallel} - i_l^{\perp})\,\omega(N_l)}{\sum_l (i_l^{\parallel} + i_l^{\perp})\,\omega(N_l)}. \qquad (1)$$

Предположим, что частицы различных размеров (разных групп) люминесцируют независимо. Тогда степень поляризации флуоресценции какой-либо частицы l-й группы P_l в самом общем случае определится формулой [2]

$$P_l = \frac{3(2-3\sin^2\xi_l)(2-3\sin^2\xi_{1l})(2-3\sin^2\xi_{2l})(2-3\sin^2\xi_{3l})}{(2-3\sin^2\xi_l)(2-3\sin^2\xi_{1l})(2-3\sin^2\xi_{2l})(2-3\sin^2\xi_{3l})+80},$$

где ξ_l — угол поворота частицы l-й группы за среднее время жизни возбужденного состояния, ξ_{1l} — угол между осями нутаций поглощающего и излучающего осцилляторов, ξ_{2l} и ξ_{3l} — углы нутаций поглощающего и излучающего осцилляторов в возбужденном и невозбужденном состояниях. Предельная степень поляризации свечения, характеризующая систему с неподвижными частицами, имеет вид [2]

$$P_{0l} = \frac{3(2-3\sin^2\xi_{1l})(2-3\sin^2\xi_{2l})(2-3\sin^2\xi_{3l})}{(2-3\sin^2\xi_{1l})(2-3\sin^2\xi_{2l})(2-3\sin^2\xi_{3l})+40}.$$

В случае, если дисперсные частицы состоят из одинаковых молекул, можно считать углы ξ_{1l}, ξ_{2l}, ξ_{3l}, а тем самым и значение P_{0l} одинаковыми для всех групп частиц, т. е. частиц любых размеров. Учитывая это, выразим P_l через $P_{0l} \equiv P_0$, считая, что угол поворота частиц ξ_l за среднее время жизни возбужденного состояния определяется размерами частиц:

$$P_l = \frac{3(2-3\sin^2\xi_l)P_0}{(2-3\sin^2\xi_l)P_0+6-2P_0}.$$

С другой стороны, степень поляризации P_l можно выразить через $i_l^{\parallel}$ и $i_l^{\perp}$:

$$P_l = \frac{i_l^{\parallel} - i_l^{\perp}}{i_l^{\parallel} + i_l^{\perp}},$$

откуда следует, что

$$\begin{aligned} i_l^{\parallel} - i_l^{\perp} &= \alpha[3(2-3\sin^2\xi_l)P_0], \\ i_l^{\parallel} + i_l^{\perp} &= \alpha[(2-3\sin^2\xi_l)P_0+6-2P_0], \end{aligned} \qquad (2)$$

где α — коэффициент пропорциональности, не зависящий от l.

Согласно [3] угол поворота люминесцирующей частицы за среднее время жизни возбужденного состояния τ_l определяется соотношением

$$\sin^2\xi_l = \frac{2}{3}\,\frac{\tau_l kT}{\tau_l kT + V_l\eta},$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, η — динамическая вязкость дисперсионной среды, V_l — объем люминесцирующего центра (частицы l-й группы).

В настоящее время неизвестна явная зависимость среднего времени жизни возбужденного состояния частиц от их размеров. Поэтому для упрощения примем его за постоянную величину $\tau_l = \tau$. В этом случае различия в углах поворота частиц разных групп вследствие броуновского движения будут вызваны только неодинаковым размером

частиц. Подставим значения $\sin^2 \xi_i$ в выражения (2), а значения полученных величин в формулу (1) для экспериментально определяемой величины степени поляризации люминесценции. Далее перейдем от дискретного набора частиц к непрерывному распределению частиц по размерам, т. е. рассмотрим предел при $l \to \infty$. Тогда суммы в числителе и знаменателе (1) следует заменить на соответствующие интегралы, а вместо $\omega(N_i)$ записать элемент вероятности для непрерывного распределения частиц по размерам $\omega(V)dV$. Проведя алгебраические преобразования, можно получить формулу

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{3} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}\right) \frac{\int \omega(V)\,dV}{\int \frac{V\omega(V)\,dV}{\tau kT/\eta + V}}. \tag{3}$$

В случае монодисперсной системы в (3) следует в качестве функции распределения подставить δ-функцию. Так, если в системе имеются частицы одного объема V_1, $\omega(V) = \delta(V - V_1)$. В этом случае формула (3) преобразуется в формулу Левшина—Перрена:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{P_0} + \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}\right) \frac{\tau kT}{\eta V_1}.$$

При этом следует отметить, что вывод (3) не был ограничен определенным видом функции распределения частиц по размерам.

В работе [4] для описания любых полидисперсных систем предложено использовать обобщенное γ-распределение:

$$\omega(r) = Ar^{\mu} \exp(-\beta r^{\gamma}).$$

Это наиболее общий вид функций распределения, который содержит четыре неизвестных параметра A, μ, β, γ. Здесь r — радиус частиц, A — нормировочный множитель, μ и γ должны быть одного знака, β — величина положительная. Определение значений этих параметров для каждой конкретной системы позволяет задать вид функции распределения частиц по размерам. Некоторые авторы [5] полагают, что μ должно быть целым: $\mu = n$.

Фольмером для анализа свойств вещества вблизи температуры полного смешения двух фаз предложен следующий вид функции распределения частиц дисперсной фазы по размерам [6]:

$$\omega(r) = Ar^{\mu} \exp\left(-\frac{4\pi r^2 \sigma}{kT}\right), \tag{4}$$

где σ — коэффициент межфазного поверхностного натяжения, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Величина μ в зависимости от рассматриваемой системы может изменяться в пределах от 2 до 12. Нетрудно видеть, что функция, предложенная Фольмером, принадлежит к семейству функций, рассмотренных в работе [4], при следующих значениях параметров:

$$\gamma = 2, \quad \beta = 4\pi\sigma/(kT).$$

Будем считать в соответствии с [5] параметр μ целой величиной, равной n. Величину радиуса частиц, соответствующего максимуму функции распределения (4) (модальный радиус) обозначим r_0. При указанных значениях параметров выражение для r_0, получаемое из условия равенства нулю первой производной от функции распределения (4) по r, имеет вид

$$r_0 = \sqrt{\frac{kTn}{8\pi\sigma}}.$$

Предположим, что частицы имеют сферическую форму, $V=(4/3)\pi r^3$. Введем для удобства численного интегрирования безразмерные величины $x=r/r_0$, $b=3\tau kT\cdot(4\pi\eta r_0^3)^{-1}$. Определим пределы интегрирования следующим образом. В качестве нижнего значения выберем значение $r_H=10$ Å в соответствии с [7]. В качестве же верхнего предела выберем значение $r_b=5r_0$, поскольку количеством частиц с размерами, превышающими r_b, можно пренебречь. Проведенные преобразования позволяют записать формулу (3) в виде

$$\frac{1}{P}=\frac{1}{3}+\left(\frac{1}{P_0}-\frac{1}{3}\right)\frac{1}{S}, \tag{5}$$

где

$$S=\int\limits_{x_H}^{x_b}\frac{x^{n+3}}{b+x^3}e^{-nx^2/2}\,dx\cdot\left(\int\limits_{x_H}^{x_b}x^n e^{-nx^2/2}\,dx\right)^{-1}.$$

Расчет функций распределения производился для системы асфальтены — четыреххлористый углерод, изученной экспериментально.

Согласно [8], асфальтены, будучи в дисперсном состоянии, относятся к аморфным веществам, состоящим из квазисферических частиц. Поэтому распределение частиц по размерам может описываться функцией (4), предложенной Фольмером. Рассматриваемая система лиофильна, поскольку происходит самопроизвольное диспергирование (растворение) асфальтенов в CCl_4. Поверхностное межфазное натяжение в этом случае имеет величину порядка 10^{-4}—10^{-5} Дж/м² [9].

Определение n по формуле (5) для двух значений σ производилось путем вычисления величины S и сравнения ее с величиной S, посчитанной из экспериментальных данных.

Вычисление интегралов, входящих в (5), производилось на ЭВМ ЕС-1045 с применением формул Симпсона [10] для целых n от 2 до 12. Результаты этих вычислений приведены в таблице. Значение S, посчитанное из экспериментальных данных, для концентрации асфальтенов $C=20$ г/л составляло 0,80, а для концентрации $C=40$ г/л—0,94. Сравнение с данными таблицы показывает, что если межфазное поверхностное натяжение в системе асфальтены — CCl_4 равно $\sigma=10^{-4}$ Дж/м², то при концентрации асфальтенов $C=20$ г/л $n=5$, а при их концентрации $C=40$ г/л $n=12$. Если же $\sigma=5\cdot10^{-5}$ Дж/м², то при $C=20$ г/л $n=3$, а при концентрации $C=40$ г/л $n=7$.

Значения S, вычисленные по формуле (5), для разных n и σ

σ, Дж/м²	n										
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$5\cdot10^{-5}$	0,75	0,82	0,87	0,90	0,93	0,94	0,95	0,96	0,97	0,97	0,98
10^{-4}	0,61	0,68	0,74	0,79	0,83	0,86	0,88	0,90	0,92	0,93	0,94

Таким образом, полученные результаты показывают, что в случае лиофильных дисперсных систем, частицы дисперсной фазы которых обладают способностью люминесцировать, возможно определение вида функции распределения их по размерам. Для этого необходимо осуществить для них измерения среднего времени жизни возбужденного состояния τ, межфазного поверхностного натяжения σ, а также степеней поляризации P и P_0 их свечения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. М.: Изд-во МГУ, 1982, с. 5. [2] Левшин В. Л. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М.-Л.: ГИТТЛ, 1951, с. 130—132. [3] Perrin F. Acta Phys. Pol., 1936, 5, p. 335. [4] Шифрин К. С. Тр. гл. геофиз. обсерватории, 1955, вып. 46(108), с. 5. [5] Дейрменджан Д. Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами. М.: Мир, 1971, с. 90. [6] Volmer M. Z. Phys. Chemie, 1957, **B 206**, N 3/4, p. 181. [7] Ребиндер П. А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. М.: Наука, 1978, с. 62. [8] Бодан А. Н. Химия и технология топлив и масел, 1982, № 12, с. 22. [9] Ребиндер П. А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. М.: Наука, 1978, с. 297. [10] Ильин В. А., Садовничий В. А., Сендов Бл. Х. Математический анализ. М., Наука, 1979, с. 484.

Поступила в редакцию
05.03.84

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985, т. 26, № 1

УДК 535.37

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В ЖИДКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

В. М. Бойцов, В. И. Южаков

(кафедра общей физики для физического факультета)

В настоящее время для теоретического изучения и описания электронных спектров многоатомных молекул обычно пытаются получить решение уравнения Шрёдингера для исследуемой многоатомной системы. Окончательный результат удается получить для линии 0—0 перехода примесного центра кристалла [1] и для свободной молекулы [2, 3] с использованием моделей, значительно упрощающих задачу. Однако ни одна из теорий электронно-колебательных спектров многоатомных молекул и межмолекулярных взаимодействий не позволяет с достаточной степенью точности описывать поведение спектров красителей в различных растворителях. До настоящего времени также не получил количественного объяснения эффект изменения интегральной интенсивности поглощения многоатомных молекул в различных растворителях. При этом для выяснения механизмов формирования диффузных полос электронных спектров значительный интерес представляет определение полуширины их однородной релаксационной составляющей, что также остается нерешенным вопросом в большинстве случаев.

Для формы спектра изолированной молекулы при переходах между стационарными состояниями в рамках основной модели получено [4]

$$G(\nu) = |\mu_0|^2 \sum_i W_i \delta(\nu_0 + \nu_\nu i - \nu),$$

где ν — частота падающего излучения, μ_0 — электронный матричный элемент дипольного момента перехода, которым определяется вероятность перехода между двумя состояниями, W_i — вероятность электронно-колебательного перехода с изменением колебательного квантового числа i, ν_0 — частота чисто электронного перехода, ν_ν — приведенная частота нормального колебания.

Вследствие электронно-колебательных релаксаций и конечного времени жизни каждый из уровней имеет некоторую конечную полуши-