

УДК 535.434

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РТУТИ В КОЛЛОИДНОМ РАЗДРОБЛЕНИИ

И. С. Радченко

Кандидат физико-математических наук, доцент
Кафедра теоретической механики
Криворожский национальный технический университет
ул. XXII Партсъезда, г. Кривой Рог, 50027
Контактный тел.: (0564) 71-87-31, 098-337-76-89
E-mail: pvsystem@yandex.ru

П. Л. Василенко

Младший научный сотрудник
Лаборатория горных ударов,
сдвигения пород и крепления выработок
Государственное предприятие
«Научно-исследовательский горнорудный институт»
пр. Гагарина, 57, г. Кривой Рог, 50086
Контактный тел.: (056) 405-15-12, 067-539-03-77
E-mail: pvsystem@yandex.ru

Експериментально та теоретично досліджені спектри поглинання і розсіяння світла колоїдними розчинами ртуті у воді. Згода між експериментальними і розрахованими спектрами спостерігається тільки при певному спектральному ході оптичних постійних і їх величині.

Ключові слова: колоїд, ртуть, поглинання, розсіювання, ослаблення.

Експериментально и теоретически исследованы спектры поглощения и рассеяния света коллоидными растворами ртути в воде. Согласие между экспериментальными и рассчитанными спектрами наблюдается только при определенном спектральном ходе оптических постоянных и их величине.

Ключевые слова: коллоид, ртуть, поглощение, рассеяние, ослабление.

Spectrums of absorption and scattering of light by colloid solutions of mercury in water are experimentally and theoretically investigated. Consent between experimental and calculated spectrums is observed only at definite spectral path of optical constants and their value.

Keywords: colloid, mercury, absorption, scattering, weakening.

1. Введение

Создание новой техники вызывает необходимость получения самых разнообразных материалов коллоидной степени дисперсности. Особо актуальными являются вопросы получения и изучения свойств коллоидных сверхтонких порошков металлов и сплавов металлов, крайние необходимые для интенсивного развития приборостроения, радиотехники, радиолокации, электротехники, машиностроения и ряда других отраслей промышленности.

Некоторые коллоидные металлы могут найти широкое применение в качестве катализаторов при синтезе и гидрировании многих органических веществ в жидкой фазе: исходных продуктов синтетического каучука, жиров, сернистых соединений жидких топлив, а также при окислении различных органических соединений.

Золи металлов могут быть применены как вещества, которые улучшают антифрикционные и антикоррозионные свойства металлических поверхностей, позволяющих получить слой повышенной твердости и коррозионной устойчивости, как присадки в топливах, в том числе и для ракетных двигателей. Эти золи могут быть использованы как активные наполнители при производстве различных предметов широкого потребления.

Многие коллоидные металлы являются также эффективными лечебными средствами в медицине и ветеринарной практике, и средствами борьбы с вредителями сельского хозяйства.

Кроме того, вопросы получения коллоидных металлов и изучения их свойств имели и имеют важное значение для развития общих теоретических проблем коллоидной химии.

Металлические коллоиды оказались наиболее пригодными объектами при разработке теории броуновского движения, быстрой коагуляции в коллоидной химии, фотографического процесса.

Интерес к свойствам малых частиц значительно возрос в последнее время в связи с внедрением нанотехнологий. В настоящее время накоплен значительный экспериментальный материал, который показывает, что небольшие агрегации атомов (кластеры) могут сохранять свою индивидуальность внутри массивного тела, влияя на его свойства. Всегда возникает вопрос с какого размера частиц они обладают свойствами массивного материала, так как применение в технике зависит от размера этих частиц. Многие свойства коллоидных частиц можно определить изучая их оптические спектры поглощения и рассеяния света. Оптический метод исследования имеет ряд преимуществ перед другими. Основным здесь является его большая чувствительность и то, что все исследования проводятся без нарушения целостности образцов.

2. Классификация существующих методов исследований

Оптические свойства малых металлических частиц исследовались многими авторами. К настоящему времени опубликовано несколько монографий по этому вопросу [1, 2]. Современные исследователи основные сведения об электронных свойствах кластеров получают методами квантовой химии с помощью электронно-вычислительных машин. При этом кластер рассматривают как большую молекулу. Электронную структуру кластера определяют при решении стационарного уравнения

Шредингера в приближении покоящихся ядер при нулевой температуре. При таком рассмотрении результаты вычислений зависят от выбора вида гамильтониана и молекулярных орбиталей, которые задаются комбинацией атомных орбиталей [3]. Существующие методы расчета энергии сродства (т. е. энергии, которая выделяется при переходе электрона из вакуума в кластер) $\mathcal{E}_{ср}$, энергии когезии $\mathcal{E}_{св}$ (т. е. энергии связи, обычно отнесенную к одному атому, по отношению к энергии бесконечно удаленных друг от друга атомов) в кластерах дают величины, которые сильно зависят от выбора параметров и метода вычислений.

Оптические свойства совокупности малых металлических частиц изучались авторами многих работ [4–8]. Анализ экспериментально наблюдаемых спектральных зависимостей коэффициентов ослабления и рассеяния света малыми частицами разных металлов в различных средах и их сравнение с вычисленными по формулам Ми [4] показывает довольно хорошее совпадение с учетом уменьшения длины свободного пробега электронов проводимости в металлических частицах достаточно малого размера, что проявляется в изменении их оптических свойств по сравнению с таковыми для объемных металлов. Другими эффектами являются увеличение интервала между энергетическими уровнями электронных и колебательных возбуждений и возрастающее значение формы для частиц с большим отношением площади поверхности к объему [9].

Во всех перечисленных работах исследовались спектры поглощения света совокупностью твердых частиц разных металлов в жидких или твердых средах. Значительный интерес представляет исследование спектров поглощения света совокупностью металлических частиц в жидком состоянии. Особый интерес в этом отношении представляет «удобный» металл – ртуть, жидкая фаза которого сохраняется при комнатной температуре.

3. Постановка задачи

В настоящей работе измерены спектры ослабления и рассеяния света коллоидными растворами ртути в воде и бензине. Измеренные спектры сравнивались с вычисленными по формулам теории Ми. Также дан анализ измеренных разными авторами оптических постоянных ртути.

4. Изложение материала и результаты

При расчете коэффициентов ослабления и рассеяния света совокупностью коллоидных частиц в произвольной среде необходимо пользоваться экспериментально определенными величинами оптических постоянных (n и χ – показатели преломления и поглощения соответственно) массивного материала частиц и показателями преломления матрицы m_0 . Далее проанализируем полученные разными авторами оптические характеристики ртути.

5. Оптические постоянные ртути

Оптические постоянные ртути измерялись многими исследователями [10]. Оптические характеристики, полученные разными авторами, сильно отличались друг от

друга и трудно интерпретировались. В табл. 1 приведены значения оптических постоянных ртути, полученные авторами ранних работ [10].

Таблица 1

Оптические постоянные ртути по данным разных авторов

| λ , нм | n_s | χ_s | Источ-ник | Расчет | | $n_s - n_p$ | $\chi_s - \chi_p$ |
|----------------|-------|----------|-----------|--------|----------|-------------|-------------------|
| | | | | n_p | χ_p | | |
| 257,0 | 0,608 | 1,789 | [10] | 0,353 | 1,888 | 0,255 | -0,099 |
| 275,0 | 0,619 | 1,875 | [10] | 0,395 | 2,044 | 0,224 | -0,169 |
| 298,0 | 0,647 | 2,006 | [10] | 0,451 | 2,238 | 0,196 | -0,232 |
| 302,2 | 0,55 | 2,25 | [10] | 0,462 | 2,275 | 0,088 | -0,025 |
| 313,0 | 0,44 | 2,53 | [10] | 0,490 | 2,361 | -0,05 | 0,169 |
| 325,5 | 0,676 | 2,257 | [10] | 0,524 | 2,461 | 0,152 | -0,204 |
| 325,5 | 0,686 | 2,295 | [10] | 0,524 | 2,461 | 0,162 | -0,166 |
| 361,1 | 0,774 | 2,717 | [10] | 0,624 | 2,739 | 0,150 | -0,022 |
| 365,0 | 0,64 | 2,97 | [10] | 0,636 | 2,769 | 0,004 | 0,201 |
| 398,2 | 0,921 | 3,166 | [10] | 0,736 | 3,016 | 0,185 | 0,150 |
| 398,2 | 0,912 | 3,139 | [10] | 0,736 | 3,016 | 0,176 | 0,123 |
| 404,7 | 0,79 | 3,40 | [10] | 0,757 | 3,063 | 0,033 | 0,337 |
| 435,8 | 0,88 | 3,47 | [10] | 0,856 | 3,284 | 0,024 | 0,186 |
| 436,0 | 0,955 | 3,754 | [10] | 0,857 | 3,286 | 0,098 | 0,468 |
| 441,3 | 1,011 | 3,424 | [10] | 0,874 | 3,323 | 0,137 | 0,101 |
| 441,3 | 1,005 | 3,432 | [10] | 0,874 | 3,323 | 0,131 | 0,109 |
| 467,8 | 1,149 | 3,684 | [10] | 0,963 | 3,504 | 0,186 | 0,180 |
| 482,0 | 1,198 | 4,220 | [10] | 1,011 | 3,598 | 0,187 | 0,622 |
| 508,0 | 1,312 | 3,916 | [10] | 1,101 | 3,768 | 0,211 | 0,148 |
| 508,0 | 1,308 | 3,821 | [10] | 1,101 | 3,768 | 0,207 | 0,053 |
| 546,0 | 1,538 | 4,696 | [10] | 1,236 | 4,007 | 0,302 | 0,689 |
| 558,0 | 1,592 | 4,779 | [10] | 1,279 | 4,080 | 0,313 | 0,699 |
| 558,0 | 1,693 | 4,934 | [10] | 1,279 | 4,080 | 0,414 | 0,854 |
| 589,2 | 1,57 | 5,05 | [10] | 1,392 | 4,266 | 0,178 | 0,784 |
| 589,3 | 1,624 | 4,406 | [10] | 1,393 | 4,267 | 0,231 | 0,139 |
| 589,3 | 1,73 | 4,96 | [10] | 1,393 | 4,267 | 0,337 | 0,693 |
| 630,0 | 1,87 | 5,20 | [10] | 1,543 | 4,5 | 0,327 | 0,70 |
| 630,0 | 1,719 | 4,697 | [10] | 1,543 | 4,5 | 0,176 | 0,197 |
| 637,0 | 2,076 | 5,399 | [10] | 1,569 | 4,539 | 0,507 | 0,86 |
| 669,0 | 2,248 | 5,614 | [10] | 1,688 | 4,713 | 0,560 | 0,901 |

Для их интерпретации можно воспользоваться классической теорией оптических постоянных, которую разработал в начале прошлого столетия Г. А. Лоренц [11]. В теории Лоренца электроны и ионы рассматриваются как простые гармонические осцилляторы, на которые действуют силы, обусловленные сторонними электромагнитными полями.

Возьмем набор одинаковых независимых изотропных гармонических осцилляторов. На осциллятор массой m и зарядом e действуют следующие силы: линейная возвращающая сила $k\bar{x}$, где k – постоянная упругости (коэффициент жесткости), \bar{x} – смещение от положения равновесия; тормозящая сила $b\dot{\bar{x}}$, где b – постоянная затухания; сила, обусловленная действующим электрическим полем $\vec{E}_{лок}$. Уравнение движения такого осциллятора записывают в следующем виде:

$$m\bar{x} + b\dot{\bar{x}} + k\bar{x} = e\bar{E}_{\text{лок}}. \quad (1)$$

Падающее электрическое поле можно считать монохроматическим с частотой ω . Решение для вынужденных колебаний уравнения (1) записываем в виде:

$$\bar{x} = \frac{e}{m} \frac{\bar{E}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (2)$$

где $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$, $\gamma = \frac{b}{m}$.

Если известен отклик на падающее монохроматическое электрическое поле, то довольно легко найти оптические постоянные вещества, которое представляет собой скопление таких осцилляторов. Наведенный дипольный момент \bar{p} одного осциллятора равен $e\bar{x}$. Обозначим число осцилляторов в единице объема вещества через N , тогда дипольный момент единицы объема равен $N\bar{p} = Ne\bar{x}$. При этом оптические постоянные вещества определяются равенствами:

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} = n^2 - \chi^2, \quad (3)$$

$$\epsilon_2 = \omega_p^2 \frac{\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} = 2n\chi, \quad (4)$$

где $\omega_p^2 = \frac{4\pi Ne^2}{m}$ — плазменная частота, ϵ_1 и ϵ_2 — вещественная и мнимая части диэлектрической проницаемости соответственно, n и χ — соответственно показатели преломления и поглощения света.

На рис. 1,а схематически показаны зависимости от циклической частоты падающего излучения действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей диэлектрической проницаемости, а на рис. 1,б — показателя преломления n и поглощения χ .

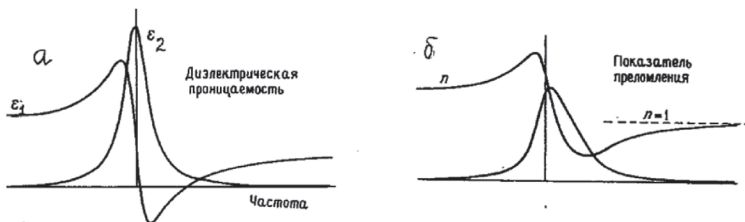


Рис. 1. Характеристики оптических постоянных вещества согласно лоренцовой модели

Полагая в формулах (3) и (4) $\omega_0 = 0$ и введя время релаксации τ

$$\gamma = \frac{1}{\tau}. \quad (5)$$

Получим для оптических постоянных формулы Друде-Зинера

$$\epsilon_1 = n^2 - \chi^2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}}, \quad (6)$$

$$\epsilon_2 = 2n\chi = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} \frac{1}{\tau\omega}. \quad (7)$$

Определим плазменную частоту для жидкой ртути. Металлический элемент имеет $6,022 \cdot 10^{23}$ атомов на 1 моль (число Авогадро) и d/A молей на 1 см^3 (d — массовая плотность в граммах на 1 см^3 , A — относительная атомная масса). Поскольку вклад каждого атома металла в зону проводимости равен Z электронам, то число электронов проводимости в 1 см^3 равно

$$N = 6,022 \frac{Zd}{A} 10^{23}. \quad (8)$$

Удельная проводимость массивного металла определяется равенством

$$\sigma = \frac{Ne^2}{m} \tau, \quad (9)$$

где $e = 4,803 \cdot 10^{-10}$ СГС — заряд электрона, $m = 9,109 \cdot 10^{-28}$ г, τ — время релаксации, $1/\tau$ — частота столкновений электронов проводимости с ионами, электронами и примесями. Из уравнения (9) находим

$$\frac{1}{\tau} = \frac{e^2}{m} N\rho, \quad (10)$$

где ρ — удельное сопротивление металла, Ом · см.

Подстановка численных величин дает следующие соотношения

$$\omega_p^2 = 31,8256 \cdot 10^8 N, \text{ с}^{-2}; \quad \frac{1}{\tau} = 281,3997 \cdot 10^{-6} N\rho, \text{ с}^{-1}.$$

Для ртути имеем $A = 200,59$; $d = 13,5954 \text{ г/см}^3$ (0°C); $\rho = 95,8 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ (20°C).

Ртуть представляет валентности 1 и 2, которым соответствуют ионы Hg_2^{2+} и Hg^{2+} .

$$\text{При } Z=1 \text{ имеем } \omega_p^2 = 130,0 \cdot 10^{30} \text{ с}^{-2}; \quad \frac{1}{\tau} = 1,1 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}.$$

В тех же допущениях скорость Ферми равна

$$U_F = 3,5815 \sqrt[3]{N} \text{ см/с.}$$

Отметим, что действительная часть диэлектрической проницаемости металлов не зависит от длины свободного пробега электронов проводимости в единице объема. Поэтому определение числа электронов проводимости

$$N = \frac{|n^2 - \chi^2| m \pi c^2}{e^2 \lambda^2}, \quad (11)$$

где $c = 2,998 \cdot 10^{10} \text{ см/с} = 2,998 \cdot 10^{17} \text{ нм/с}$.

Из (11) получаем следующее выражение для расчетов

$$N = 11,1491 \cdot 10^{26} \frac{|n^2 - \chi^2|}{\lambda^2}, \text{ см}^{-3}, \quad (12)$$

где λ — длина волны падающего излучения, нм.

При $\omega > 1/\tau$ из формулы (7) имеем

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2n\chi}{\omega_p^2} \omega^3. \quad (13)$$

В табл. 1 приведены вычисленные оптические постоянные ртути, при значениях $\omega_p^2 = 260,0 \cdot 10^{30} \text{ с}^{-2}$, $\frac{1}{\tau} = 2,2 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

Сравнение вычисленных и определенных экспериментально величин показывает, что $n_s > n_p$ приблизительно на 10 % в длинноволновой области спектра и на

40 % в коротковолновой, $\chi_a < \chi_p$ приблизительно на 10 % в области $250 \text{ нм} < \lambda < 360 \text{ нм}$, $\chi_a > \chi_p$ приблизительно на столько же в области $350 \text{ нм} < \lambda < 650 \text{ нм}$.

В табл. 2 приведены оптические постоянные ртути, полученные в работе [10]. Это, очевидно, наиболее надежные результаты в видимой области спектра. В этой же таблице приведены вычисленные по формулам Друде-Зинера значения n_p и χ_p . При расчете $\omega_p^2 = 390,0 \cdot 10^{30} \text{ с}^{-2}$ и $\frac{1}{\tau} = 2,2 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Из таблицы видим, что во всей рассмотренной области $n_a > n_p$ приблизительно на 10 %; в то же время $\chi_a < \chi_p \approx$ на 1–5 % в области $400 \text{ нм} < \lambda < 500 \text{ нм}$ и ≈ 40 % в области $500 \text{ нм} < \lambda < 700 \text{ нм}$.

Таблица 2

Оптические постоянные ртути по данным работы [10] и вычисленные значения n_p и χ_p при $\omega_p^2 = 390 \cdot 10^{30} \text{ с}^{-2}$ и $1/\tau = 2,2 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$

| λ , нм | n_a | χ_a | Расчет | | $n_a - n_p$ | $\chi_a - \chi_p$ |
|----------------|-------|----------|--------|----------|-------------|-------------------|
| | | | n_p | χ_p | | |
| 405 | 1,006 | 3,797 | 0,913 | 3,817 | 0,093 | -0,02 |
| 436 | 1,062 | 3,953 | 1,034 | 4,082 | 0,028 | -0,129 |
| 495 | 1,293 | 4,390 | 1,278 | 4,561 | 0,015 | -0,171 |
| 508 | 1,361 | 4,444 | 1,334 | 4,665 | 0,027 | -0,221 |
| 546 | 1,600 | 4,750 | 1,499 | 4,954 | 0,101 | -0,204 |
| 589 | 1,780 | 5,056 | 1,690 | 5,267 | 0,09 | -0,211 |
| 597 | 1,819 | 5,139 | 1,726 | 5,324 | 0,093 | -0,185 |
| 654 | 2,241 | 5,534 | 1,985 | 5,712 | 0,256 | -0,178 |
| 702 | 2,444 | 5,707 | 2,205 | 6,025 | 0,239 | -0,318 |

Из данных табл. 1 и 2 видно, что во всех случаях наблюдается расхождение между наблюдаемыми и вычисленными по формулам Друде-Зинера величинами, когда время релаксации определять из сопротивления постоянному току, число электронов проводимости на атом равно 2.

Было предпринято несколько попыток улучшить теоретические представления об оптических постоянных жидких металлов. Фабер рассмотрел поведение электронов проводимости в жидких металлах в присутствии относительно слабого псевдопотенциала, Фурье-компоненты которого не соответствуют фиксированным значениям вектора обратной решетки, как это имеет место в кристаллическом твердом теле, а распределены в широкой области. Волновая функция электрона при этом может быть записана в виде пакета, или группы бегущих волн, статически, в среднем, не образующих тока.

Учет рассеяния компонент суммарной волновой функции позволяет определить скорость ее затухания и ввести оптическое время релаксации τ . В итоге для мнимой части диэлектрической проницаемости имеем выражение

$$\epsilon_2 = (1+A)^2 \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} \frac{1}{\tau \omega} \frac{m^x}{m}, \quad (14)$$

где поправка $A \approx 0,1$. Этот результат показывает, что дисперсия световой проводимости вдали от области межполосных переходов может быть описана посредством формул Друде-Зинера с поправочным множителем. Физически этот множитель означает несовпадение плотности состояний и эффективных масс m^* электронов проводимости в жидких металлах со значением тех же характеристик для сводных электронов.

В то же время N. V. Smith [13] в своей работе анализируя оптические постоянные ртути, полученные Hodgson [14], предполагает рассеяние электронов проводимости в ртути есть таким сильным, что после времени порядка времени рассеяния τ , электроны стремятся изменить направление движения. В работе [13] приведены формулы для расчета оптических постоянных жидкой ртути:

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} \left(1 + \frac{1}{\tau^2} \frac{2\beta}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} \right); \quad (15)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} \frac{1}{\omega \tau} \left(1 + \beta \frac{\frac{1}{\tau^2} - \omega^2}{\frac{1}{\tau^2} + \omega^2} \right), \quad (16)$$

где β — есть ожидаемое значение $\cos \Theta$ после столкновения электрона с атомом (Θ есть угол рассеяния); поэтому β есть мера постоянства скорости электронов проводимости. Величины β и время релаксации τ связаны соотношением:

$$\frac{Ne^2 \tau (1 + \beta)}{m} = \frac{1}{\rho}.$$

Вычисленные по формулам (15) и (16) оптические постоянные ртути значительно отличаются от наблюдаемых значений n и χ в видимой области спектра. Следовательно, необходимо выяснить, какие спектральные зависимости $n(\lambda)$ и $\chi(\lambda)$ из наблюдаемых для ртути наиболее приближаются к действительным. Для выяснения этого вопроса мы поступили следующим образом. Рассчитали спектральные зависимости коэффициентов ослабления и рассеяния света частицами ртути в разных средах, используя формулы теории Ми и оптические постоянные «массивной» ртути по данным различных авторов, приготовили коллоидные растворы ртути, измерили спектры ослабления и рассеяния света и сравнили их с вычисленными. Это сравнение и дало возможность выбрать те значения $n(\lambda)$ и $\chi(\lambda)$ из существующих, которые наиболее подходят к действительным.

6. Расчет коэффициентов ослабления и рассеяния света

Ми показал, что при вычислении количества света, поглощенного и рассеянного совокупностью металлических сферических частиц в диэлектрической среде с показателем преломления m_0 , каждый металлический шарик может быть заменен системой из электрических и магнитных диполей. Действие каждого диполя может быть вычислено отдельно. В результате для коэффициентов ослабления K_0 и рассеяния K_p получаем выражения:

$$K_0 = C \frac{6\pi}{\lambda} m_0 \text{Re} \sum_{N=1} (2N+1) \left(\frac{a_N}{2\alpha^3} + \frac{b_N}{2\alpha^3} \right), \quad (17)$$

$$K_p = C \frac{6\pi}{\lambda} m_0 \sum_{N=1} (2N+1) \left(\left| \frac{a_N}{2\alpha^3} \right|^2 + \left| \frac{b_N}{2\alpha^3} \right|^2 \right), \quad (18)$$

где $a_1/2\alpha^3$ — соответствует первому электрическому диполю, $b_1/2\alpha^3$ — первому магнитному диполю, $a_2/2\alpha^3$ — электрическому квадруполу и т. д., C — объемная концентрация металла в растворе, λ — длина волны падающего излучения в вакууме. Амплитудные коэффициенты a_N и b_N суть функции двух основных параметров: относительного диаметра

$$\alpha = \frac{2\pi r m_0}{\lambda}$$

(r — радиус частицы) и диэлектрической проницаемости вещества частиц $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$. Когда размеры частиц настолько малы по сравнению с длиной волны падающего излучения λ (условимся называть их мельчайшими), что $\alpha \rightarrow 0$, имеем из (17)

$$K_o = C \frac{6\pi}{\lambda} m_0 \operatorname{Im} \left(-\frac{m'^2 - 1}{m'^2 + 2} \right) = C \frac{6\pi}{\lambda} m_0 \frac{3\epsilon_2 m_0^2}{(\epsilon_1 + 2m_0^2)^2 + \epsilon_2^2}. \quad (19)$$

С целью детального выяснения границ применимости формулы (19) (для мельчайших частиц) проведено сравнение получаемых по ней коэффициентов ослабления $K_o^{(19)}$ с коэффициентами, рассчитанными по полным формулам Ми $K_o^{(M)}$ (см. табл. 3).

Таблица 3

Факторы эффективности ослабления Q_o для различных значений комплексного показателя преломления $m' = 2 - i\chi$

| α | χ' | | | | | | |
|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 0,002 | 0,02 | 0,2 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 |
| 0,05 | 1,378-4 | 1,341-3 | 1,331-2 | 5,873-2 | 7,096-2 | 4,745-2 | 2,735-2 |
| 0,10 | 3,375-4 | 2,762-3 | 2,691-2 | 1,187-2 | 1,434-1 | 9,742-2 | 5,720-2 |
| 0,20 | 1,640-3 | 6,650-3 | 5,653-2 | 2,482-1 | 3,092-1 | 2,173-1 | 1,357-2 |
| * | 1,334-4 | 1,334-3 | 1,328-2 | 5,861-2 | 7,063-2 | 4,712-2 | 2,708-2 |

Примечание. Запись 1,378-4 означает $1,378 \cdot 10^{-4}$ и т. д.; строка * — результаты расчетов по формуле (19); K_o и Q_o связаны соотношением

$$K_o = C \frac{3\pi}{\lambda} m_0 \frac{Q_o}{2\alpha}; \quad \chi' = \frac{\chi}{m_0}; \quad n' = \frac{n}{m_0}.$$

Из данных таблицы и других расчетных данных видно, что относительная погрешность в общем случае зависит от отношения χ/n . При $\alpha = 0,05$ для большинства реальных систем ($\chi/n \leq 20$) она составляет ~1%, при $\alpha = 0,10$ — около 50%. В общем случае зависимость между r и α дается соотношением

$$r = 0,1591 \alpha \frac{\lambda}{m_0}.$$

Вычисления показывают, что формула (19) может быть применена для частиц с $r \leq 10$ нм. Однако, формула (19) определяет зависимость коэффициента ослабления только от оптических постоянных коллоидных частиц. Ни спектральное положение, ни полуширина коллоидной полосы ослабления не зависят от размера

частиц. Поэтому она может быть использована для оценки «правильности» экспериментальных оптических постоянных вещества частиц.

На рис. 2 показаны спектральные зависимости коэффициента ослабления света совокупностью частиц ртути в воде. Расчет произведен для набора трех значений оптических постоянных массивной ртути. Коэффициент преломления воды вычислялся по формуле

$$m_0 = 1,324 + \frac{3046}{\lambda^2} \quad (\lambda \text{ в нм}). \quad (20)$$

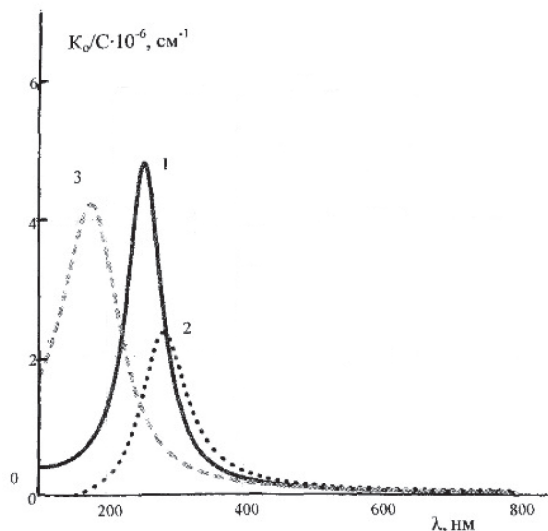


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициентов ослабления света совокупностью сферических частиц ртути с $r = 5$ нм в воде, вычисленных с использованием оптических постоянных ртути различных авторов: 1 — по данным [19]; 2 — по [10—14]; 3 — по [16]

Из рисунка видим, что вычисленная по «старым» значениям оптических постоянных ртути (см. табл. 1) кривая $K_o(\lambda)$ имеет максимум при $\lambda_m = 280$ нм. Использование оптических постоянных ртути, вычисленных по формулам работы [13] и наблюдаемых в [12], приводит к тому, что максимум на кривой $K_o(\lambda)$ смещается в коротковолновую область спектра. В то же время все три набора оптических постоянных ртути в области $\lambda \geq 350$ нм дают одинаковую спектральную зависимость коэффициента ослабления $K_o(\lambda)$ и почти одинаковые численные величины. Так как старые данные оптических постоянных охватывают больший спектральный диапазон, во всех дальнейших расчетах спектров ослабления и рассеяния света частицами ртути использовались они.

На рис. 3 показана вычисленная спектральная зависимость коэффициента ослабления света системой $H_2O - Hg$. В этих расчетах учитывалась зависимость времени релаксации электронов проводимости в частицах малых размеров [15].

Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости вещества коллоидных частиц с учетом аддитивности определяется выражениями

$$\epsilon_1 = \epsilon_1^b + \epsilon_2^f, \quad \epsilon_2 = \epsilon_2^b + \epsilon_2^f,$$

где ϵ_1^b и ϵ_2^b относятся к междуполосным переходам (связанные электроны, поляризация атомного остова), а ϵ_1^f и ϵ_2^f — к свободным электронам (внутризонные переходы). Принимаем, что для частиц величины

ϵ_1^b и ϵ_2^b такие же, как и у «массивного» вещества (расстояние между энергетическими уровнями не изменяется с уменьшением размера), но эффективная частота релаксации электронов проводимости увеличена за счет их столкновений с поверхностью.

Классическая частота соударений электронов проводимости, согласно [16], находится из соотношения

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{i=1} \frac{1}{\tau_i} + \frac{U_F}{r}, \quad (21)$$

где $\sum_{i=1} \frac{1}{\tau_i}$ — частота соударений электронов проводимости с дефектами, электронами, фононами и т. д. Для большинства металлов второе слагаемое перестает играть заметную роль уже при $r \geq 15 \div 20$ нм (для таких частиц оно составляет $\sim 1/20$ первого). Следовательно, размерные эффекты выражены наиболее сильно для частиц с $r \geq 15 \div 20$ нм.

Члены ϵ_1^f и ϵ_2^f вычисляются по формулам

$$\epsilon_1^f = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}}, \quad (22)$$

$$\epsilon_2^f = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} \frac{1}{\tau \omega}. \quad (23)$$

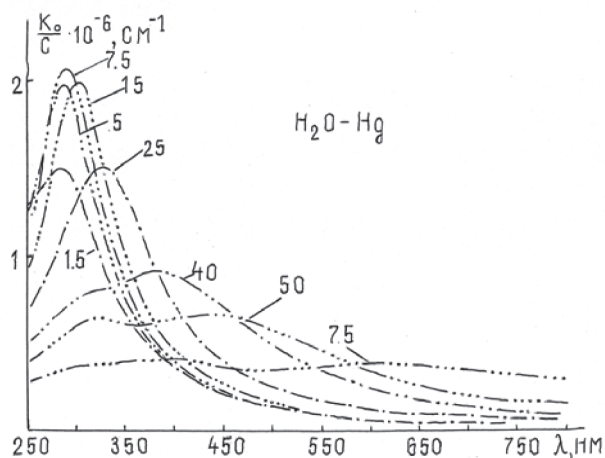


Рис. 3. Вычисленные спектральные зависимости коэффициентов ослабления света совокупностью сферических частиц ртути в воде. Цифры у кривых обозначают радиус частиц в нм

Из выражений (22) и (23) видно, что особенно сильно влияние размерных эффектов сказывается на величине ϵ_2^f . Это приводит к увеличению полуширины коллоидной полосы ослабления при почти неизменном спектральном положении его максимума (зависимость ϵ_1^f от $\frac{1}{\tau}$ выражена слабо) для частиц с $r \geq 15 \div 20$ нм. Этот радиус можно назвать критическим ($r_{кр}$). Дальнейшее увеличение размеров частиц приводит в соответствии с общими выражениями Ми к смещению максимума в длинноволновую область спектра, $K_{от}$ уменьшается, а полуширина коллоидной полосы ослабления увеличивается.

Программа расчетов спектральных зависимостей оптических постоянных частиц с учетом размерных эффектов на ЭВМ была следующей:

- 1) вводили значения ω_p^2 , U_F и $\sum_{i=1} \frac{1}{\tau_i}$;
- 2) по формулам (22) и (23) вычисляли $(\epsilon_1^f)_M$ и $(\epsilon_2^f)_M$ при $r \rightarrow \infty$ (массивный металл);
- 3) определяли ϵ_1^b и ϵ_2^b :

$$\epsilon_1^b = \epsilon_1 - (\epsilon_1^f)_M; \quad \epsilon_2^b = \epsilon_2 - (\epsilon_2^f)_M,$$
- (ϵ_1 и ϵ_2 для металлов выбираем из экспериментальных данных, известных из литературных источников);
- 4) вычисляли значения $\frac{1}{\tau}$ для каждого r ;
- 5) по значениям $\frac{1}{\tau}$ рассчитываем $\epsilon_1^f(r, \lambda)$, $\epsilon_2^f(r, \lambda)$.

В результате получали $\epsilon_1(r, \lambda)$ и $\epsilon_2(r, \lambda)$. По ним вычисляли $n(r, \lambda)$ и $x(r, \lambda)$.

Согласно расчетам, для системы H_2O-Hg положение максимума на кривой $K_0(\lambda)$ остается неизменным вплоть до $r = 10$ нм. Однако, увеличение размеров частиц в этом диапазоне приводит к увеличению коэффициента ослабления в максимуме полосы $K_{от}$. Чувствительность $\frac{\Delta K_{от}}{\Delta r} \sim 9$. Дальнейшее увеличение размеров частиц приводит к смещению $K_{от}$ в длинноволновую область спектра и его уменьшению. Чувствительность λ_r к изменению размеров частиц Δr в области $r = 15 - 25$ нм составляет $\frac{\Delta \lambda_m}{\Delta r} \sim 2$, дальнейшее увеличение размеров частиц приводит к увеличению этой чувствительности до $6 \div 7$. Из рис. 3 видно, что только частицы ртути с $r \geq 40$ нм в воде имеют максимум на кривой коэффициента ослабления в видимой области спектра и эти полосы имеют большую полуширину. Это приводит к тому, что коллоидные растворы ртути в воде не имеют яркой окраски.

На рис. 4 показаны спектральные зависимости коэффициента рассеяния света частицами ртути в воде.

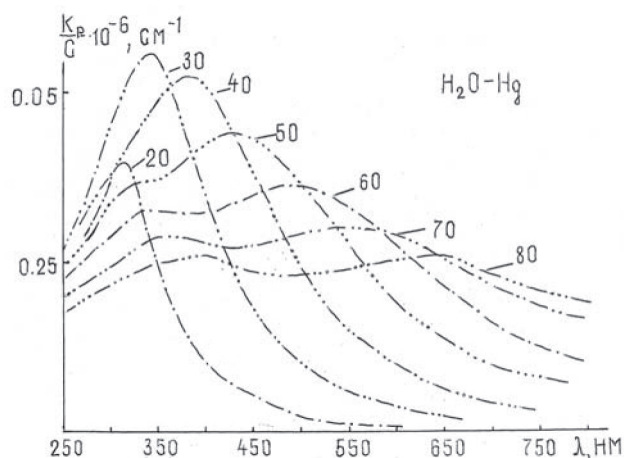


Рис. 4. Вычисленные спектральные зависимости коэффициентов рассеяния света совокупностью сферических частиц ртути в воде. Цифры у кривых обозначают радиус частиц в нм

Из этого рисунка видно, что наиболее сильно рассеивают свет частицы с $r = 30$ нм. Частицы с $r < 20$ нм имеют малый коэффициент рассеяния. Для частиц с $r = 20$ нм коэффициент рассеяния в максимуме составляет около 22 % коэффициента ослабления. Для частиц с $r = 30$ нм $K_p \approx 44 \% K_0$, для частиц с $r = 80$ нм

$K_p \approx 0,7 K_0$. Дальнейшее увеличение размеров частиц мало влияет на отношение $\frac{K_p}{K_0}$. Из рис. 3 видно, что для частиц с $r \geq 40$ нм на кривых $K_0(\lambda)$ и $K_p(\lambda)$ кроме основного максимума появляются побочные максимумы. Это вклады в ряды рассеяния слагаемых a_2 , a_3 и т. д.

В работе Ми не содержится никаких представлений относительно парциальных колебаний электромагнитного поля. Их физический смысл выявляется при сопоставлении с явлениями физики плазмы твердого тела, в которых так же определяющее значение имеет комплексная диэлектрическая постоянная, в частности с областью поверхностных плазменных колебаний.

При соблюдении известных экспериментальных условий такие колебания поперечного типа, возбуждаемые в тонких пленках, а также в малых частицах металла, проявляются оптически («оптический плазменный резонанс»). Плазменные колебания разных мод (N) сопоставляются с разными парциальными электрическими волнами электромагнитной теории [17]. Затухание колебаний по этим представлениям обуславливает спектральную ширину полос ослабления. Условие для спектрального положения максимума полосы ослабления тождественно с условием для собственных частот поверхностных колебаний

$$\epsilon_1 = -\frac{N+1}{N} m_0^2. \tag{24}$$

Для первой электрической парциальной волны оно сводится к условию

$$\epsilon_1 = -2m_0^2, \epsilon_2 \rightarrow 0. \tag{25}$$

Частота, на которой выполняется условие (25), часто называют частотой Фрелиха [18]. Можно получить более хорошее приближение для определения спектрального положения максимума полосы поглощения света малыми частицами разлагая знаменатель в слагаемом a_1 в ряд. Тогда условие (25) принимает вид

$$\epsilon_1 = -\left(2 + \frac{12}{5} \alpha^2\right) m_0^2. \tag{26}$$

Выражение (26) позволяет понять влияние размеров частиц на спектральное положение коллоидной полосы поглощения. Если вблизи частоты, на которой $\epsilon_1 = -2m_0^2$, действительная часть диэлектрической проницаемости является возрастающей функцией частоты (такая зависимость наблюдается для большинства металлов), то увеличение размеров частиц сдвигает частоту Фрелиха в сторону больших длин волн.

7. Методика эксперимента

Для измерения поглощения света совокупностью частиц ртути в воде нами были приготовлены коллоидные растворы ртути несколькими методами.

1. По Герасимову и Козыреву [19] 30 мл белковой смеси Паала растворяют в 24 мл ледяной CH_3COOH и нагревают несколько минут на водяной бане. Затем при постоянном и тщательном взбалтывании приливают по каплям раствор 0,375 г $HgCl_2$.

2. По Galatzky [19] водная суспензия Hg_2O восстанавливается гидразин-гидратом. В зависимости от

количества капель последнего получаем коллоидную ртуть разной степени дисперсности. Нами так же был приготовлен коллоид ртути в парафине. Схема установки для приготовления таких коллоидов показана на рис. 5. Изменяя вес испаряющейся ртути, на этой установке можно получать коллоиды разной степени дисперсности. Для измерения спектров ослабления света парафин с коллоидальной ртутью растворяли в бензине. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-16.

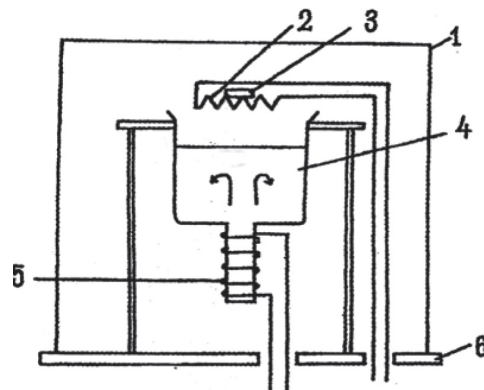


Рис. 5. Установка для приготовления коллоидальной ртути в парафине (схема). 1 — стеклянный колпак; 2,5 — спирали для электрического нагрева; 3 — вольфрамовая лодочка со ртутью; 4 — парафин; 6 — текстолитовая плата

8. Обсуждение результатов

На рис. 6 показана измеренная спектральная зависимость коэффициента ослабления света совокупностью частиц ртути в воде (кривая 1) и вычисленная кривая $K_0(\lambda)$ (кривая 2) для полидисперсного золя.

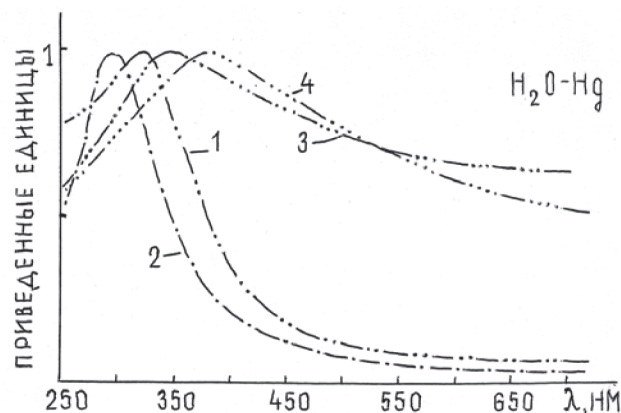


Рис. 6. Измеренные (1 и 4) и вычисленные (2 и 3) кривые спектральной зависимости коэффициента ослабления света $K_0(\lambda)$ полидисперсным золем ртути (в приведенных единицах).

Кривая 2 вычислена со следующими параметрами: $r_{cp} = 1,59$ нм; $\sigma = 1,76$. Для кривой 3 $r_{cp} = 31,84$ нм; $\sigma = 1,76$

Вычисления произведены для золя с логарифмически-нормальным распределением частиц ртути по размерам. При этом среднее значение радиуса частиц рассчитывали по формуле

$$\lg r_{cp} = \frac{\sum n_i \lg r_i}{\sum n_i}, \tag{27}$$

а стандартное отклонение σ_{cp} по формуле

$$\lg \sigma_{cp} = \left[\frac{\sum n_i (\lg r_{cp} - \lg r_i)^2}{\sum (n_i) - 1} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (28)$$

Параметры распределения, определяемые формулами (27) и (28), как известно, называются средним геометрическим радиусом (диаметром) и стандартным геометрическим отклонением.

Логарифмически-нормальное распределение может быть записано в виде [20]

$$f(d) = \frac{1}{d \ln(\sigma_{cp}(2\pi)^{0.5})} \exp \left[-\frac{(\ln d - \ln d_{cp})^2}{2 \ln^2 \sigma_{cp}} \right], \quad (29)$$

где

$$\int_0^{\infty} f(d) d\alpha = 1. \quad (30)$$

Кривая 2 была вычислена со следующими параметрами: $r_{cp} = 1,59$ нм; $\sigma = 1,76$. На рис. 6 вычисленная кривая коэффициента ослабления света полидисперсным коллоидом ртути в воде со средним радиусом частиц $r_{cp} = 31,84$ нм (кривая 3). Сравнение кривых 1 и 3 показывает, что увеличение среднего радиуса частиц полидисперсного золя приводит к смещению максимума на кривой $K_0(\lambda)$ в длинноволновую область спектра, значительного (~ в 8 раз) увеличения $K_0(\lambda)$ в видимой области спектра. Кроме того, на кривых $K_0(\lambda)$ для полидисперсного золя в видимой области не наблюдаются побочные максимумы — кривые $K_0(\lambda)$ для такого золя гладкие.

Кривая 1 измерена для свежеприготовленного раствора по Galatzky. Сравнивая вычисленную кривую 2 и наблюдаемую 1 $K_0(\lambda)$ можно сделать вывод, что метод Galatzky приготовления коллоидальной ртути дает возможность получать полидисперсные золи со средним радиусом 1,59 нм.

Кривая 4 измерена для золя, приготовленного по Герасимову и Козыреву. Свежеприготовленный раствор отстаивали в пробирках, через 12–24 часа собирали верхнюю часть раствора, отстой растворяли в воде и снимали спектры поглощения. Кривая 4 измерена после 72 часового отстоя. Сравнивая кривые 3 и 4 можно сделать вывод, что и здесь наблюдается хорошее качественное согласие между теорией и экспериментом.

Выводы

Сравнение вычисленных и наблюдаемых кривых ослабления света коллоидными растворами ртути, приготовленными разными методами позволяет сделать следующие выводы.

1. Сравнение расчетных зависимостей $K_0(\lambda)$, полученных с использованием оптических постоянных разных авторов, позволяет оценить «правильность» спектральной зависимости величин $n(\lambda)$ и $\chi(\lambda)$. Из известных к настоящему времени оптических постоянных ртути наиболее хорошо описывают оптические свойства коллоидальной ртути оптические постоянные массивной ртути, измеренные Meier и Erochin. При этом плазменная частота электронов проводимости в массивной меди $\omega_p^2 = 260,0 \cdot 10^{30} \text{ с}^{-2}$ (два электрона проводимости на 1 атом) и частота релаксации равна $\frac{1}{\tau} = 2,2 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

2. Измеренные спектральные зависимости коэффициентов ослабления света коллоидными растворами меди в воде качественно согласуются с вычисленными в предположении, что распределение частиц ртути описывается логарифмически-нормальным распределением.

3. Частицы ртути с $r \geq 1,5$ нм имеют оптические постоянные «массивной» ртути с уменьшенной величиной среднего свободного пробега электронов проводимости.

Литература

1. Bohren C. F., Huffman D. R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. A Wiley-Interscience Publication John Wiley and Sons. New Uork — Chichester. — 1983.
2. Петров Ю. И. Физика малых частиц [Текст]. — М.: Наука, 1982. — 210 с.
3. Слетер Дж. Электронная структура молекул [Текст]. — М.: Мир, 1965. — 600 с.
4. Mie G. Beitrage zur Optik truber Medien speciell kolloidaler Metallosungen. Ann. Phys, 1908. — Bd. 25, S. 377 — 445.
5. Gans R. Uber die Form ultramikroskopischer Goldteilchen. Ann. Phys, 1912. — Bd. 37, 881—900.
6. Grandavist C. C., Hunderi O. Optical properties of ultrafine gold particles. Phys. Rev, 1977. — B 16, 3513—3534.
7. Doremus R. H. Optical properties of small gold particles. I. Chem. Phys., v. 40, 1964. — P. 2389—2396.
8. Yu. Ekmanis, I. Radchenko, Yu. Rud. Optical Properties of the Colloidal Nickel Particles. Latvian Journal of Physics and Tehnical Sciences, 1997. — № 2, P. 3—12.
9. Huffman R. M. Interstellar grains: the interaction of light with a small particle system. Adv. Phys., v. 26, 1977. — P. 129—230.
10. Landolt-Bornstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik. Neue Serie. Gesamtherausgabe: K. H. Hellwege, O. Madelung. Gruppe III: Kristall und Festkorperphysik. Band 15. Metalle: Electronische Transportphanomene. Teilband b. Springer — Verlag Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo. 1985. — S. 489.
11. Соколов А. В. Оптические свойства металлов [Текст]. — М.: Государственное издательство физико-математической литературы. — 1961. — 464 с.
12. Faber T. E. The theory of the electrical conductivity of liquid metals. — Adv., vol. 15, № 60, 1966. — P. 547—581.
13. Smith N. V. Drude theory and the optical properties of liquid mercury. — Phys. Letter, A 26, № 3, 1969. — P. 126—127.
14. Hodgson I. N. Phil. Mag., vol. 7, 1962. — P. 229.
15. Савостьянова М. В., Радченко И. С. Спектральные свойства металлов в мелкодисперсном (коллоидном) распределении. Фотоника регистрирующих сред [Текст]. Труды ГОИ. Т. 50. Вып. 184. 1981. — С. 30—40.
16. Kreibig U., Fragstein C. The Limitation of Electron Mean Free Path in Small Silver Particles. Z. Phys. 1969.— Bd. 224, s. 307—323.

17. Kreibig U., Zacharias R. Zs. F. Phys., 1970. — Bd. 231, s. 128.
18. Fröhlich H. Elektronentheorie der Metalle. — Berlin.: Springer. 1936. — 564 s.
19. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы. Государственное научно-техническое издательство химической литературы [Текст]. — М. — Л., 1947.
20. Herdan G. Small Particle Statistics. 2nd ed. Academic. New York. 1960.

УДК: 519.246.8536.2.022

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПРОТИВОПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ СТЕРЖНЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕГРЕССИОННОГО АНАЛИЗА

Т. В. Лысенко

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой*

Контактный тел.: (0482) 734-86-22; 093-700-45-62

E-mail: tvl12@list.ru

А. В. Степаненко

Магистр*

Контактный тел.: (0482) 7348622

E-mail: tvl12@list.ru

Н. П. Худенко

Кандидат технических наук, доцент

Кафедра высшей математики

Одесская Национальная академия пищевых технологий

ул. Канатная, 101, г. Одесса, Украина, 65039

Контактный тел.: (0482) 7124005; 067-491-31-44

E-mail: khudenkon@mail.ru

*Кафедра технологии и управления литейными процессами

Одесский Национальный политехнический университет

пр. Шевченко, 1, г. Одесса, Украина, 65044

Наведено дані про використання регресійного аналізу для підвищення точності результатів експерименту за рахунок більш якісної обробки результатів при визначенні коефіцієнта теплопровідності протипригарних покриттів піщаних стержнів.

Ключові слова: протипригарні покриття, коефіцієнт теплопровідності, регресійний аналіз.

Приведены данные об использовании регрессионного анализа для повышения точности результатов эксперимента за счет более качественной обработки результатов при определении коэффициента теплопроводности протипригарных покрытий песчаных стержней.

Ключевые слова: протипригарные покрытия, коэффициент теплопроводности, регрессионный анализ.

Shows the use of regression analysis to improve the accuracy of the results of the experiment due to better treatment outcomes to determine the thermal conductivity of coatings antiburning sand cores.

Keywords: antiburning coating, thermal conductivity, regression analysis.

Введение

Самостоятельным и бурно развивающимся направлением внедрения компьютерных технологий в литейное производство является получение аналитической информации с помощью применения математических методов обработки данных. Применение соответствующего программного обеспечения значительно упрощает и ускоряет расчет определения коэффициентов теплопроводности протипригарных покрытий песчаных стержней.

Для проверки эффективности аналитического представления экспериментальной информации была использована система MathCAD (демонстрационная версия) [1]. Система MathCAD позволяет проводить линейную интерполяцию и сплайн-интерполяцию набора экспериментальных точек. Простейшим вариантом интерполяции является линейная интерполяция. Интерполяция дает возможность вычислить значения неизвестной функции

в промежутках между экспериментальными точками. Для вычисления значений функции вне области, ограниченной этими точками используют методы экстраполяции. Результаты экспериментов всегда содержат некоторую погрешность. Причем часто погрешность оказывается величиной одного порядка с измеряемой величиной. В таких случаях интерполяционная кривая будет весьма далека от истинной зависимости. Поскольку подобные ситуации возникают довольно часто, эффективность использования интерполяции в «тонких» экспериментах проблематична.

Гораздо более перспективным представляется регрессионный анализ, который позволяет осуществить подгон параметров той или иной функции для наилучшей аппроксимации экспериментальных данных. Если аппроксимирующая функция выбрана удачно, то значения ее параметров могут быть источником разнообразной информации об измеряемой величине.