

- // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. [eds. T.N. Veziroglu et al.]. – Netherlands:Springer. – 2007. – P. 325–340.
9. Куранов А.В. Влияние интеркаляции 3d-элементами на структуру и физические свойства диселенида титана [Текст] / А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Л.С. Красавин $MxTiSe_2$ ($M=Cr, Fe, Co$) // ФТТ –2000.– Т.42,№11. – С.2029-2032.
 10. Стахира И.М. Структура и магнитные свойства монокристаллов InSe, интеркалированных никелем [Текст] И.М. Стахира, Н.К. Товстюк, В.Л. Фоменко, В.М. Цмоць, А.Н. Щупляк // ФТП.–2011.–Т.45,№10. –С. 1308–1313.
 11. Lashkarev V. Anomalies of magnetic properties of layered crystals InSe containing Mn [Текст] / V.Lashkarev, V.V.Slynko, Z.D.Kovalyuk, V.I.Sichkovskiy, M.V.Radchenko, P.Aleshkevych, R.Szymczak, W.Dobrowolski, R.Minikayev // Mater. Sc. and Engin. C.–2007.–V.27,№3-8. –P. 1052–1055.
 12. Слынько В.В. Слабый ферромагнетизм в слоистых кристаллах InSe [Текст] / В.В. Слынько, А.Г. Хандожко, З.Д. Ковалюк, А.В. Заслонкин, В.Е. Слынько, М. Arciszewska, W.D. Dobrowolski:Mn // ФТП.–2005.–Т.39,№7. –С. 806–810.
 13. Вонсовский С.В. Магнетизм [Текст] / С.В. Вонсовский // –М. НАУКА, 1971. – 1032 с.
 14. Pekarek T.M. Magnetic Measurements on the Layered III-VI Diluted Magnetic Semiconductor $Ga_{1-x}Mn_xS$ [Текст]/ Т.М. Pekarek, M. Duffy, J. Garner, B.C. Crooker, I. Miotkowski, A.K. Ramdas // Appl. Phys.–2000.–V.87.–С. 6448–6450.

УДК 535.434

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ И АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ОРГАНОЗОЛЕЙ ЦИНКА ПО СПЕКТРАМ ОСЛАБЛЕНИЯ И РАСSEЯНИЯ СВЕТА

И.С. Радченко

Кандидат физико-математических наук, доцент
Кафедра теоретической и прикладной механики
Криворожский технический университет
ул. XXII Партсъезда, 11, г. Кривой Рог, Украина, 50027
Контактный тел: (0564) 71-87-31

А.Ю. Малиновская

Старший преподаватель
Кафедра компьютерных систем автоматизированного
управления электроприводом
Криворожский металлургический факультет
Национальной металлургической академии Украины
ул. Революционная,5, г. Кривой Рог, Украина, 50006
Контактный тел: (067)591 19 70
e- mail: mau2004@inbox.ru

Експериментально досліджені спектри ослаблення світла колоїдними частинками цинку в етилацетаті в процесі автокоагуляції. Виміряні спектри порівнювалися з обчисленими спектрами поглинання для сферичних частинок Zn різних розмірів за формулами Г.Мі

Ключові слова: колоїдні розчини, наночастки, органонолі, оптика каламутних середовищ

Експериментально исследованы спектры ослабления света коллоидными частицами цинка в этилацетате в процессе автокоагуляции. Измеренные спектры сравнивались с вычисленными спектрами поглощения для сферических частиц Zn разных размеров по формулам Г.Ми

Ключевые слова: коллоидные растворы, наночастицы, органоноли, оптика мутных сред

The spectra of the light attenuation by colloidal particles of zinc in ethyl acetate in the process of autocoagulation are experimentally investigated. The measured spectra were compared with the calculated absorption spectra of for spherical Zn particles of different sizes according by the G.Mi. formulas

Keywords: colloid solutions, nanoparticles organosols, optics of turbid media

Введение

Изучение нанокристаллического состояния вещества является одной из самых актуальных современных научных проблем. Строение и свойства малых атомных агрегаций представляет значительный научный и прикладной интерес, так как являются промежуточными между строением и свойствами изолированных атомов и массивного (объемного) твердого тела. Однако вопрос о том, как быстро происходит и на каком этапе объединения атомов завершается формирование того или иного свойства массивного кристалла, до сих пор окончательно не решен. До настоящего времени не вполне ясно, каковы вклады поверхностных (связанных с границами раздела) и объемных (связанных в массиве частиц) атомов в свойства наноматериалов. Долгое время исследования в этом направлении проводились на изолированных частицах, которые содержали от нескольких десятков до нескольких сотен атомов. При этом размер частиц был не более 1 нм.

Научный интерес к нанокристаллическому состоянию твердого тела в дисперсном или компактном виде связан, прежде всего с наблюдаемыми различными размерными эффектами на свойствах наночастиц и нанокристаллитов, размеры которых соизмеримы или меньше, чем характерный параметр того или иного физического явления, который фигурирует в теоретическом описании какого-либо процесса (например, длина свободного пробега электронов проводимости при описании оптических свойств, размер магнитного домена в ферромагнетиках и т.д.).

Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и даже принципиального изменения свойств хорошо известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние. Этот интерес вызван также новыми возможностями, которые открываются нанотехнологиями в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера. Например, в авиации применяются радиопоглощающие керамические материалы, в матрице которых беспорядочно распределены тонкодисперсные металлические частицы. Нитевидные монокристаллы (усы) и поликристаллы (волокна) обладают очень высокой прочностью, например, усы графита имеют прочность примерно 24,5 ГПа, или в 10 раз больше, чем прочность стальной проволоки. Эти материалы применяются в качестве наполнителей легких композиционных материалов в аэрокосмической технике.

К настоящему времени опубликовано довольно много работ, в которых изучались различные свойства как отдельных наночастиц так и различных нанокристаллических структур [1-4]. В этих работах рассматриваются некоторые свойства металлических частиц столь малых размеров, когда спектр электронных возбуждений становится дискретным.

При объединении атомов в твердое тело на первой стадии «скопления» обладают больше свойствами молекул, чем свойствами массивного металла. Отдельные электронные уровни энергии, число которых равно числу атомов в кластерах, еще не образуют энергетических полос. Поэтому валентные электроны не могут ускоряться внешним электрическим полем, но способны поглощать энергию при переходе меж-

ду квантовыми уровнями. Изменения электронных свойств частиц, вызванных дискретностью уровней энергии, известны как квантовые эффекты размера. В частицах произвольной формы интервал между уровнями энергии имеет порядок

$$\Delta E = \frac{E_F}{N}, \text{ где } E_F - \text{ энергия Ферми. } N - \text{ число атомов}$$

в частице.

В почти кубических или сферических частицах вырождение симметрии приводят к увеличению ΔE и

$$\text{согласно [5]} \quad \Delta E \approx \frac{E_F}{N^{\frac{2}{3}}}.$$

В таком случае частица, состоящая из 10^3 атомов с $E_F = 5\text{eV}$ ($8,011 \cdot 10^{-19}$ Дж) имеет $\Delta E = 5 \cdot 10^{-3}\text{eV}$ (согласно первому уравнению) или $\Delta E = 3 \cdot 10^{-2}\text{eV}$ (из второго уравнения). Если предположить, что частица сферическая и металл в ней имеет простую кубическую решетку с постоянной $a = 0,3$ нм, то диаметр такой частицы должен быть около 4 нм. Именно для таких частиц должны наблюдаться квантовые размерные эффекты и начинают существенную роль играть поверхностные атомы. Они влияют на: 1) температуру плавления; 2) растворимость; 3) электропроводность; 4) токсичность; 5) взрывоопасность; 5) реакционную способность и т.д.

Практическое использование частиц малых размеров различных металлов часто ограничено малой их устойчивостью. Особенно малой устойчивостью характеризуются органометаллы, которые представляют большой интерес для целого ряда отраслей промышленности.

Постановка задачи

В настоящей работе были приготовлены коллоидные растворы цинка в разных средах (бензине, кристалле *KCl* и этилацетате), вычислены и измерены спектры поглощения и рассеяния света такими растворами в зависимости от их «возраста», т.е. в зависимости от времени, которое истекло с момента получения коллоидного раствора. Такие измерения спектров и сравнение их с вычисленными позволило установить размер коллоидных частиц и качественно проследить коагуляцию растворов.

Изложение материала. Расчет коэффициентов ослабления и рассеяния света

Для расчетов коэффициентов ослабления света коллоидными растворами нами были использованы формулы теории Ми [6]. Необходимо отметить, что практически для подробных расчетов конкретных систем эти формулы стали использоваться лишь с появлением больших цифровых вычислительных машин.

По Ми [6] коэффициенты ослабления $K_{\text{осл}}$ и $K_{\text{рас}}$ света совокупностью сферических частиц в среде с показателем преломления m_0 выражаются через суммы

амплитуд парциальных электрических a_N и магнитных b_N колебаний

$$k_{\text{осл}} = C \frac{6\pi}{\lambda} m_0 R_e \sum (2N+1) \left(\frac{a_N}{2\alpha^3} + \frac{b_N}{2\alpha^3} \right); \quad (1)$$

$$k_{\text{рас}} = C \frac{6\pi}{\lambda} 2\alpha^3 m_0 \sum (2N+1) \left(\left| \frac{a_N}{2\alpha^3} \right|^2 + \left| \frac{b_N}{2\alpha^3} \right|^2 \right). \quad (2)$$

Амплитудные коэффициенты a_N и b_N являются функциями двух основных параметров: относительно диаметра $\alpha = 2\pi r m_0 / \lambda$ и диэлектрической проницаемости вещества частиц $\epsilon = m^2 = \epsilon_1 - \epsilon_2$, где

$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2, \epsilon_2 = 2n\kappa$ (n и κ – показатели преломления и

поглощения соответственно); λ – длина волны падающего на частицу излучения; r – радиус частицы.

Амплитудные коэффициенты a_N и b_N выражаются через функции Рикатти-Бесселя $\psi_N(Z)$ и $\xi_N(Z)$:

$$a_N = \frac{\psi'_N(\beta)\psi_N(\alpha) - m'\psi_N(\beta)\psi'_N(\alpha)}{\psi'_N(\beta)\xi_N(\alpha) - m'\psi_N(\beta)\xi'_N(\alpha)}, \quad (3)$$

$$b_N = \frac{\psi_N(\beta)\psi'_N(\alpha) - m'\psi'_N(\beta)\psi_N(\alpha)}{\psi_N(\beta)\xi'_N(\alpha) - m'\psi'_N(\beta)\xi_N(\alpha)}, \quad (4)$$

где

$$\beta = \alpha m' = \alpha(n - i\kappa) = \left(\frac{n}{m_0} - i \frac{\kappa}{m_0} \right),$$

$$\psi_N(Z) = \sqrt{\frac{\pi Z}{2}} I_{N+\frac{1}{2}}(Z) = S_N(Z),$$

$$\xi_N(Z) = S_N(Z) + iC_N; \quad C_N(N) = \sqrt{\frac{\pi Z}{2}} (-1)^N I_{-(N+\frac{1}{2})}(Z);$$

$I_{(N+\frac{1}{2})}(Z)$ – функции Бесселя 1-го рода порядка

$\left(N + \frac{1}{2}\right)$. Определение функций Бесселя имеется, на-

пример, в [7, стр. 52-54].

В формулах (1) и (2) разделим числитель и знаменатель на $\psi_N(\beta)$ и введем обозначения

$$A_N(\beta) = \frac{\psi'_N(\beta)}{\psi_N(\beta)} = \frac{S_{N-1}(\beta)}{S_N(\beta)} - \left(\frac{N}{\beta} \right) = R_N(\beta) - \frac{N}{\beta};$$

$$W_N(\alpha, \beta) = \frac{\alpha}{(2N-1) - \beta \cdot R_{N-1}(\beta)} + \frac{N}{\alpha} \left(1 - \frac{1}{m'^2} \right). \quad (5)$$

$$W_N(\alpha, \beta) = \frac{R_N(\beta)}{m'} + \frac{N}{\alpha} \left(1 - \frac{1}{m'^2} \right), \quad (6)$$

$$H_N(\alpha, \beta) = \frac{m' R_N(\beta) C_N(\alpha) - C_{N-1}(\alpha)}{m' R_N(\beta) S_N(\alpha) - S_{N-1}(\alpha)}, \quad (7)$$

$$G_N(\alpha, \beta) = \frac{W_N(\alpha, \beta) C_N(\alpha) - C_{N-1}(\alpha)}{W_N(\alpha, \beta) S_N(\alpha) - S_{N-1}(\alpha)}, \quad (8)$$

и формулы (3) и (4) перепишем в следующем виде

$$a_N = \frac{1}{1 + iG_N(\alpha, \beta)}, \quad (9)$$

$$b_N = \frac{1}{1 + iH_N(\alpha, \beta)}. \quad (10)$$

Все входящие сюда функции можно вычислить, используя рекуррентные соотношения:

$$R_N(\beta) = \frac{\beta}{(2N-1) - \beta R_{N-1}(\beta)}; \quad (11)$$

$$R_0(\beta) = \text{ctg}(\alpha n' - i\alpha \kappa'); \quad (12)$$

$$S_{N+1}(\alpha) = \frac{2N+1}{\alpha} S_N(\alpha) - S_{N-1}(\alpha); \quad (13)$$

$$S_0(\alpha) = \sin(\alpha); \quad S_1(\alpha) = \frac{\sin \alpha}{\alpha} - \cos \alpha; \quad S_2(\alpha) = \frac{3}{\alpha} S_1(\alpha) - S_0(\alpha);$$

$$C_{N+1}(\alpha) = \frac{2N+1}{\alpha} C_N(\alpha); \quad (14)$$

$$C_0(\alpha) = \cos \alpha; \quad C_1(\alpha) = \sin \alpha + \frac{\cos \alpha}{\alpha}; \quad C_2(\alpha) = \frac{3}{\alpha} C_1(\alpha) - C_0(\alpha).$$

Представленные формулами (5) – (14) амплитудные коэффициенты M_i легко могут быть запрограммированы и вычислены на ЭВМ.

Кроме коэффициентов ослабления $k_{\text{осл}}$ и рассеяния $k_{\text{рас}}$ нами вычислены степень поляризации рассеянного света P по формуле

$$P = \frac{i_1 - i_2}{i_1 + i_2}, \quad (15)$$

где величины i_1 и i_2 характеризуют угловую зависимость компонент рассеянного излучения, поляризованных перпендикулярно и параллельно плоскости рассеяния:

$$i_1 = \left| \sum_{N=1} \frac{2N+1}{N(N+1)} [a_N \tau_N(\cos \theta) + b_N \pi_N(\cos \theta)] \right|^2;$$

$$i_2 = \left| \sum_{N=1}^{N=1} \frac{2N+1}{N(N+1)} [a_N \tau_N(\cos \theta) - b_N \pi_N(\cos \theta)] \right|^2,$$

где θ – угол рассеяния. Угловые функции $\pi_N(\cos\theta)$ и $\tau_N(\cos\theta)$ вычислялись по рекуррентным соотношениям [8]. В частности, для $\pi_N(\cos\theta)$ справедливо соотношение

$$\pi_N(\cos\theta) = \frac{2N-1}{N-1} \cos\theta \cdot \pi_{N-1}(\cos\theta) - \frac{N}{N-1} \cdot \pi_{N-2}(\cos\theta).$$

Функцию $\tau_N(\cos\theta)$ можно выразить через $\pi_N(\cos\theta)$

$$\tau_N(\cos\theta) = \frac{N^2}{2N+1} \pi_{N+1}(\cos\theta) - \frac{(N+1)^2}{2N+1} \pi_{N-1}(\cos\theta).$$

Первые несколько функций $\pi_N(\cos\theta)$ будут следующими

$$\pi_1(\cos\theta) = 1; \pi_2(\cos\theta) = 3\cos\theta; \pi_3(\cos\theta) = \frac{3}{2}(5\cos^2\theta - 1).$$

Для случая частиц малых размеров разлагая функции $\Psi_N(Z)$ и $\Psi'_N(Z)$ в ряды мы нашли

$$W_N(\beta) = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{N+1}{m'^2} + N \right) - \frac{\alpha}{5}; \tag{16}$$

$$m'R_N(\beta) = \frac{(2N+1)}{\alpha} - \frac{\alpha m'^2}{5}. \tag{17}$$

Использование в расчетах приближенных формул (16) и (17) дает довольно хорошее согласие с «точными» вычислениями по полным формулам. В табл. 1 приведены величины первой электрической парциальной волны, вычисленные с использованием формул (16) и (17), и данные работы [9]. Расчет сделан для системы H₂O-Hg. При этом $\lambda=420$ нм, $m_0=1,3417$, $m=0,97-i3,55$.

Произведение максимального значения коэффициента ослабления k_{\max} на полуширину коллоидной полосы H равно

$$k_{\max}H = \frac{18\pi m_0^3}{1 + \epsilon_1^b + 2m_0^2} C.$$

Отсюда находим объёмную концентрацию металла в растворе:

$$C = \frac{k_{\max} H (1 + \epsilon_1^b + 2m_0^2)}{18\pi m_0^3}.$$

Если частицы имеют одинаковый размер, то $C=N/V$ (V – объём одной частицы) и можно определить плотность частиц.

$$a_1(M) = -i \frac{3}{2\alpha^3} a_1, a_1(F) \text{ соответствует данным работ}$$

ты [9].

В случае $\alpha \rightarrow 0$ коэффициент ослабления равен

$$k_{\text{осл}} = C \frac{6\pi m_0}{\lambda} \text{Im} \left(\frac{m'^2 - 1}{m'^2 + 2} \right). \tag{18}$$

Согласно этой формулы $k_{\text{осл}}$ не зависит от размера частиц и определяется только оптическими постоянными частиц и окружающей их среды (m_0 .)

Для диэлектрической проницаемости ϵ частиц, используя свойство ее аддитивности, имеем

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 = \epsilon_1^b + \epsilon_1^f; \tag{19}$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa = \epsilon_2^b + \epsilon_2^f, \tag{20}$$

где ϵ_1^b и ϵ_2^b - действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, обусловленные связанными электронами,

ϵ_1^f и ϵ_2^f - действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, обусловленные свободными электронами:

$$\epsilon_1^f = 1 - f \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} = 1 - f \frac{4\pi N e^2}{m \left(\omega^2 + \frac{1}{\tau^2} \right)}; \tag{21}$$

$$\epsilon_2^f = f \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{1}{\omega} \frac{1}{\omega^2 + \frac{1}{\tau^2}}, \tag{22}$$

где N – число свободных электронов в единице объема, e, m – заряд и масса электрона, ω – частота излучения, τ – время релаксации. Коэффициент f показывает, что в коллоидной частице только Nf свободных электронов участвуют в дисперсии.

Таблица 1

Величина коэффициента α_1 (первая электрическая парциальная волна)

α	α^2	$r, \text{ нм}$	$a_1(M)$	$a_1(F)$
0,4472	0,2	22,28	1,5369 - i 0,7701	1,533 - i 0,770
0,6325	0,4	31,50	1,3179 - i 1,2136	1,304 - i 1,197
0,7746	0,6	38,59	0,8377 - i 1,3876	0,832 - i 1,345
0,8944	0,8	44,55	0,4406 - i 1,2658	0,456 - i 1,218
1,0	1,0	49,82	0,2230 - i 1,0587	0,248 - i 1,016
1,2247	1,5	61,01	0,0623 - i 0,6652	0,093 - i 0,632
1,4142	2,0	70,45	0,0462 - i 0,4582	0,073 - i 0,426
1,5811	2,5	78,76	0,0502 - i 0,3288	0,069 - i 0,305
1,7321	3,0	86,28	0,0547 - i 0,2479	0,067 - i 0,224
2,0	4,0	99,63	0,0571 - i 0,1495	0,055 - i 0,138
2,2361	5,0	111,39	0,0506 - i 0,0969	0,044 - i 0,084
2,8284	8	140,89	0,0284 - i 0,0225	0,012 - i 0,014

Подставим (21) и (22) в (18), найдем для коэффициента ослабления

$$k_{\text{осл}} = C \frac{18\pi}{\lambda} m_0^3 \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2m_0^2)^2 + \epsilon_2^2}. \quad (23)$$

Максимум коллоидная полоса имеет при

$$\lambda_{\text{max}} = 2\pi C \left(\frac{\omega_p^2}{1 + \epsilon_1^b + 2m_0^2} - \frac{1}{\tau^2} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (24)$$

Её полуширина равна

$$H = \frac{2\pi C}{\omega_p^2} (1 + \epsilon_1^b + 2m_0^2) \frac{1}{\tau}. \quad (25)$$

Здесь \bar{C} - скорость света в вакууме.

Из (24) и (25) видно, что спектральное положение и полуширина её зависят от частоты релаксации $\frac{1}{\tau}$.

Для коллоидной частицы при вычислении частоты релаксации необходимо учитывать частоту соударений электронов с поверхностью коллоидной частицы. Результаты опытов на тонких металлических пленках [10] показывают, что отражение на границах является диффузным. Такое же отражение предполагается и при отражении электронов проводимости на границе коллоидной частицы. Следовательно, для коллоидной частицы частота релаксации электронов проводимости может быть вычислена по формуле

$$\frac{1}{\tau} = \sum_{i=1} \frac{1}{\tau_i} + \frac{U}{r}, \quad (26)$$

где $\sum_{i=1} \frac{1}{\tau_i}$ - учитывает столкновения электронов

проводимости с фононами, с дефектами решетки, с электронами, с примесями; U – скорость электронов на уровне Ферми.

Из формул (24) и (25) следует, что увеличение частоты релаксации приводит к смещению максимума коллоидной полосы в длинноволновую область спектра («красное» смещение) и увеличению полуширины. Такой же эффект вызывает увеличение в малых частицах диэлектрической проницаемости ϵ_1^b , обусловленной связанными электронами. Однако, если в малых металлических частицах диэлектрическая проницаемость уменьшается по сравнению с «массивным» металлом, максимум коллоидной полосы также смещается в длинноволновую область спектра, но её полуширина уменьшается. Кроме того, из формулы (26) следует, что второе слагаемое играет существенную роль только для тех металлов, у которых

$$\sum \frac{1}{\tau_i} \leq 0,01.$$

В основу вычислений всегда приходится класть значения оптических постоянных металла, известные из литературы. Необходимо отметить, что определение n и k для металлов представляет собой довольно сложную экспериментальную задачу. Опыты по поляризации осложняются особенностями поверхностных слоев, которые вносят существенные погрешности. Опыты по измерению прохождения света через тонкие пленки требуют очень тонких пленок, толщина которых должна быть измерена независимым образом. Кроме того, величины n и k для пленок могут в некоторых случаях отличаться от таковых для «массивного» металла. Далее мы дадим анализ оптических постоянных цинка, полученных различными авторами.

ризации осложняются особенностями поверхностных слоев, которые вносят существенные погрешности. Опыты по измерению прохождения света через тонкие пленки требуют очень тонких пленок, толщина которых должна быть измерена независимым образом. Кроме того, величины n и k для пленок могут в некоторых случаях отличаться от таковых для «массивного» металла. Далее мы дадим анализ оптических постоянных цинка, полученных различными авторами.

Оптические постоянные цинка

Оптические постоянные цинка измерялись многими исследователями [11-21], как на монокристаллах по отражению s - и p -поляризованного света при разных углах падения, так и на поликристаллических пленках, осажденных в вакууме, обычным поляриметрическим методом. На рис.1 показаны спектральные зависимости показатели преломления n и поглощения k массивного цинка по измерениям различных исследователей. В инфракрасной области, где диапазоны длин волн, которые использовались в работах [1] (1-20 мкм) и [3] (1,23-10 мкм), перекрываются, можно убедиться, что результаты измерений на пленках и монокристаллах мало отличаются друг от друга и в средней части диапазона приблизительно удовлетворяют критерию применимости формул Друдэ-Зинера (21) – (22).

Найденные в экспериментах величины оптических постоянных n и k в длинноволновой области спектра используются для расчета усредненных микрохарактеристик электронов проводимости. В работе [13] участок спектра 4-10 мкм использован для таких расчетов. Авторы нашли следующие величины для $N_f = 3,38 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$; $N_f / N_a = 0,51$ эл/атом;

$1/\tau = 1,08 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$; $u_F = 0,92 \cdot 10^8 \text{ см/с}$ (N_a - плотность атомов).

В табл.2 приведены микрохарактеристики электронов проводимости Zn, вычисленные из оптических измерений различных авторов. Из этой таблицы видно, что усредненные микрохарактеристики электронов проводимости цинка по данным различных авторов существенно различаются между собой и зависят от спектральной области измерения и способа приготовления образцов. Это же можно сказать и об наблюдаемых величинах оптических постоянных (см. табл.3).

На рис.1 данные табл.3 показаны в виде спектральных зависимостей $n(\lambda)$ и $n(k)$. Сравнение этих зависимостей и соответствующих абсолютных величин работ [1] и [10] показывает довольно хорошее их совпадение в спектральной области 250 – 800 нм.

В области 275 - 800 нм действительная ϵ_1 и мнимая ϵ_2 части диэлектрической проницаемости описываются равенствами

$$\epsilon_1(\lambda) = 1,9 - 6,7 \cdot 10^{-5} \lambda^2; \quad (27)$$

$$\epsilon_2(\lambda) = 7,5 \cdot 10^{-8} \lambda^3 - 0,0021\lambda, \quad (28)$$

где λ выражено в нм. Так как

$$\omega = \frac{2\pi c}{\lambda} = \frac{1883,6517 \cdot 10^{15}}{\lambda} (\text{с}^{-1})$$

то, сравнивая соответствующие коэффициенты в выражениях (1) и (5), (2) и (6) находим $\omega_p^2 = 237,72 \cdot 10^{30} \text{с}^{-2}$; $\frac{1}{\tau} = 2,14 \cdot 10^{15} \text{с}^{-1}$.

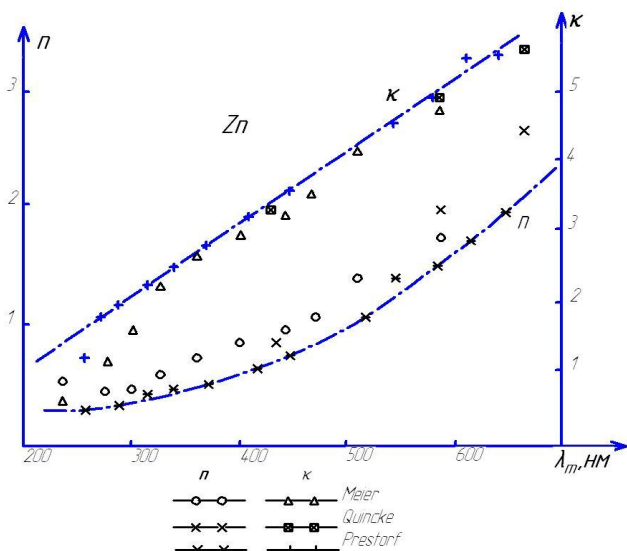


Рис.1.Спектральная зависимость коэффициентов преломления и поглощения k для массивного цинка по данным различных авторов

Следовательно, число «оптических» электронов в Zn в этой спектральной области $N_F = 7,469 \cdot 10^{22} \text{см}^{-3}$. Число атомов цинка равно

$$N_a = N_A \frac{d}{A} = 6,022 \cdot \frac{7,131}{65,37} 10^{23} = 6,569 \cdot 10^{22} \text{см}^{-3}$$

где N_A – число Авогадро, d – плотность металла,

A – атомный вес, т.е. $\frac{N_F}{N_a} = 1,14$, что значительно

больше числа оптических электронов в длинноволновой области спектра. В то же время согласно электростатической теории частота релаксации электронов проводимости

$$\frac{1}{\tau} = N_a \frac{e^2}{m} \rho = 6,569 \cdot 10^{22} \cdot \frac{(4,803 \cdot 10^{-10})^2}{9,109 \cdot 10^{-28}} \times 5,92 \cdot 10^{-6} = 0,1093 \cdot 10^{15} \text{с}^{-1}$$

т.е. ~ 20 раз меньше, чем та величина, которую дают формулы Друде-Зинера и оптические измерения в спектральной области 250-800 нм.

Методика эксперимента

Органозоли цинка в этилацетате были получены, как и в [22], электрическим распылением по методу высокочастотного разряда Сведберга. Согласно данным [22] применение в качестве растворителей органических кислородосодержащих соединений устраняет обугливание дисперсной среды, которое может возникнуть от соприкосновения электрической дуги с растворителем. В нашей установке использовалось напряжение около 100 В, сила тока в высокочастотном контуре была 0,15-1,0 А. Использовались платиновые электроды. Как правило, использовались металлические стружки и мелкие кусочки металла. Время распыления составляло 10 – 15 минут. Полученные золи сразу же подвергались центрифугированию на протяженности 3 – 5 минут. Согласно работе [22] цинк является наиболее легко распыляемым металлом. Кроме того, он, как показывают наши исследования, дает сравнительно устойчивые (до одного месяца) органозоли.

Органозоли цинка в бензине были получены на установке подробно описанной в работе [23].

Спектры поглощения света коллоидными растворами цинка были измерены на спектрофотометре СФ-4. Толщина кюветы 4,505 мм.

Таблица 2

Характеристики электронов проводимости цинка

TK	Образцы	Услов. изм	$\omega_p \cdot 10^{15} \text{с}^{-1}$	m_{op}	$\frac{1}{\tau} \cdot 10^{15}, \text{с}^{-1}$	$\lambda, \text{нм}$	Автор
295	МП ¹⁾		10,544	1,0	0,0909	20000	[11]
			11,957	1,0	0,1053	14938	[11]
			10,544	1,0	0,125	10000	
			11,273	1,0	0,1333	20000	
		⊥	8,645	1,0	0,0435	20000	
			9,268	1,0	0,05263	15000	
			9,435	1,0	0,0740	10000	
			9,769	1,0	0,0833	10000	
93	Пленка		6,913	1,0	0,10	10000	[12]
			6,913	1,0	0,10	5000	
93	Пленка		10,3662	1,0	0,106	10000	[13]
90	МК ²⁾		10,878				[10]
96	МК ²⁾	вак	15,345	2,04	0,0312		[15]

1) Механически полированные образцы.

2) Монокристалл.

В табл.4 приведены величины оптических постоянных массивного цинка, которые были использованы в наших расчетах.

Таблица 3

Оптические постоянные цинка по данным различных авторов

Образец	λ , нм	n	k	ϵ_1	ϵ_{12}	Автор
массивный	257,3	0,55	0,61	-0,0696	0,671	Meier
массивный	274,9	0,46	1,17	-1,157	1,076	Meier
массивный	298,1	0,47	1,60	-2,339	1,504	Meier
массивный	325,5	0,60	2,23	-4,623	2,676	Meier
массивный	361,1	0,72	2,61	-6,293	3,758	Meier
массивный	398,2	0,85	2,92	-7,980	4,964	Meier
массивный	431,0	0,67	3,30	-10,441	4,422	Quincke
массивный	441,3	0,93	3,18	-9,248	5,915	Meier
массивный	467,8	1,05	4,49	-19,058	9,429	Meier
массивный	486,0	0,91	3,90	-14,382	7,098	Quincke
массивный	486,0	1,30	2,63	-5,227	6,838	Jamin
массивный	508,0	1,41	4,10	-14,822	11,562	Meier
массивный	527,0	1,16	4,28	-16,973	9,93	Quincke
массивный	527,0	1,49	2,77	-2,933	6,765	Jamin
массивный	589,3	1,72	4,81	-20,178	16,546	Quincke
массивный	589,3	1,77	2,90	-5,277	10,266	Jamin
массивный	589,3	2,12	5,48	-25,536	23,235	Drude
массивный	589,3	1,93	4,66	-17,991	17,988	Meier
массивный	589,3	2,41	5,28	-22,07	25,45	Zakrzewski
массивный	630,0	2,36	5,52	-24,901	26,054	Drude
массивный	656,0	2,46	5,55	-24,751	27,306	Quincke
массивный	668,0	2,62	5,08	-18,942	26,619	Meier

Из этого рисунка видно, что коллоидная полоса цинка в этилацетате в случае мельчайших частиц ($r < 5$ нм) имеет максимум при $\lambda_m = 293$ нм. Увеличение размеров частиц приводит к смещению полосы в длинноволновую область спектра, коэффициент ослабления в максимуме полосы k_{om} сначала увеличивается (до $r = 10$ нм), а затем при дальнейшем увеличении радиуса r уменьшается.

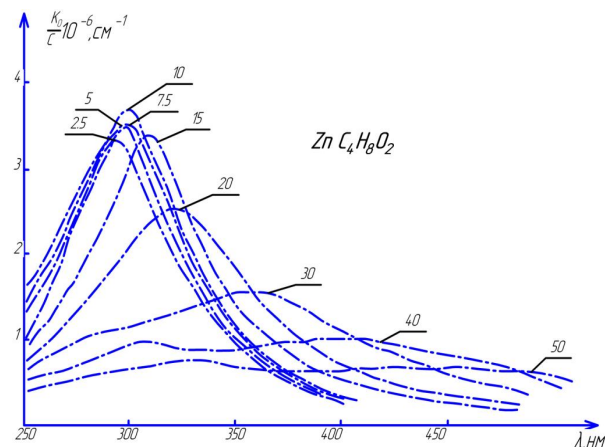


Рис.2. Спектральная зависимость коэффициента ослабления света совокупностью сферических частиц цинка в этилацетате. Цифры у кривых показывают радиус частиц в нм.

Спектральное положение коллоидной полосы ослабления для системы $Zn-C_4H_8O_2$ дается зависимостью (см. рис.3а).

Таблица 4

Оптические постоянные цинка

λ , нм	250	275	300	325	350	375	400	425	450	475	500
n	0,212	0,273	0,339	0,409	0,485	0,556	0,651	0,742	0,837	0,938	1,043
k	1,527	1,8	2,06	2,312	2,558	2,8	3,04	2,279	3,517	3,754	3,992
λ , нм	525	550	575	600	625	650	675	700	725	750	775
n	1,152	1,267	1,386	1,509	1,637	1,769	1,906	2,046	2,191	2,34	2,493
k	4,23	4,469	4,709	4,95	5,192	5,435	5,68	5,926	6,174	6,424	6,675

$$\lambda_m = 0,0737r^2 - 0,0187r + 293,02 \quad (r \text{ выражено в нм}) \quad (30)$$

Из последнего равенства можно оценить «чувствительность» λ_m к изменению радиуса частиц цинка:

$$\frac{d\lambda_m}{dr} = 0,1474r - 0,0187, \quad (31)$$

т.е. имеется линейная зависимость.

Полуширина полосы (см. рис.3б) с увеличением радиуса частиц увеличивается и ее зависимость от r записывается соотношением

$$H = 0,0928r^2 + 0,216r + 65,44, \text{ нм}$$

Согласно выражению (30) смещение максимума коллоидной полосы со временем в растворе происходит только в случае увеличения размеров частиц. При этом

$$\frac{d\lambda_m}{dr} = (0,1474r - 0,0187) \frac{dr}{dt}. \quad (32)$$

Увеличение размеров частиц будет происходить, если в растворе имеются способные прилипать к частицам. Пусть m_A – масса атома (r),

Обсуждение результатов

На рис.2 показаны вычисленные спектральные зависимости коэффициентов ослабления света совокупностью сферических частиц цинка в этилацетате. В расчетах использовались оптические постоянные Zn , приведенные в табл.4.

При этом плазменная частота $\omega_p^2 = 111,1739 \cdot 10^{30} \text{ с}^{-2}$;

$$\sum \frac{1}{\tau} = 0,1094 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}; U_F = 1,4451 \cdot 10^{15} \text{ нм/с.}$$

Показатель преломления этилацетата ($C_4H_8O_2$) был вычислен по формуле

$$m_0 = 1,3625 + \frac{3336,39}{\lambda^2} \quad (\lambda \text{ выражено в нм}). \quad (29)$$

V_A – его средняя скорость (м/с), γ – вероятность прилипания атома к частице, N_A – концентрация конденсирующихся атомов (см^{-3}), ρ – плотность частиц ($\text{г}/\text{см}^3$). Тогда скорость роста сферической частицы определяется формулой

$$\frac{dr}{dt} = \gamma \frac{N_A m_A V_A}{4\rho} \tag{33}$$

При коагуляции число атомов, находящихся в замкнутом объеме уменьшается, поэтому скорость увеличения радиуса частиц может уменьшаться со временем. На рис.4 показана измеренная зависимость спектрального положения максимума коллоидной полосы ослабления света системой $\text{Zn-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ от времени измерения.

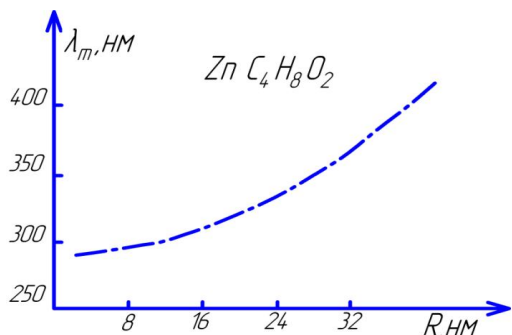


Рис.3а. ависимость спектрального положения максимума коллоидной полосы ослабления света системой $\text{Zn-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ от радиуса частиц

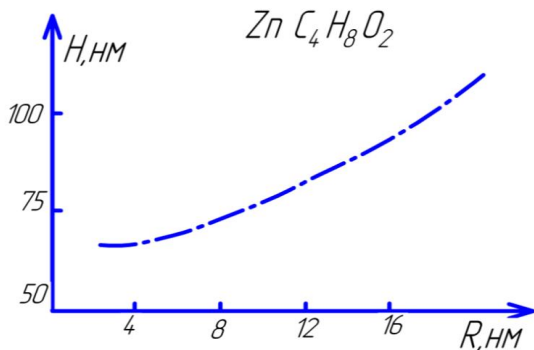


Рис.3б. Зависимость полуширины полосы ослабления света системой $\text{Zn-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ - от радиуса частиц Zn

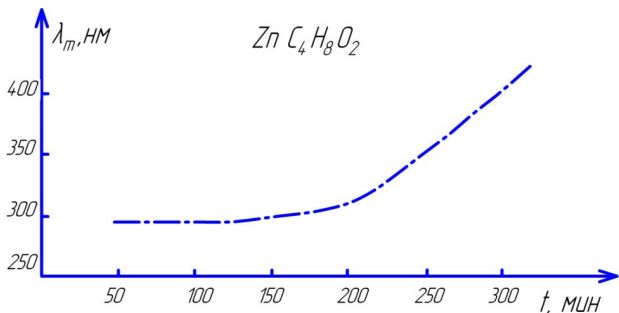


Рис.4. Зависимость спектрального положения максимума коллоидной полосы λ_m для $\text{Zn-C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ от времени измерения t при комнатной температуре

Из этого рисунка видно, что в промежутке времени 0...150 мин λ_m почти не изменяется. Это обусловлено

тем, что чувствительность $\frac{\Delta\lambda}{\Delta r}$ в области размеров

2...12 нм небольшая (см. рис.2 и 3а). При $t > 150$ мин λ_m смещается в длинноволновую область спектра довольно быстро. Это обусловлено тем, что объединяются

более крупные частицы и для них $\frac{\Delta\lambda}{\Delta r} \geq 4$. После 10 ча-

сов отстоя можно наблюдать образование осадка. Измеренный спектр поглощения показывает, что в растворе остаются взвешенные частицы Zn с $r \sim 3...5$ нм.

При коагуляции твердых частиц происходит их слипание и образование по существу комков (2 и более слипшихся частиц). Такое образование кластеров частиц можно проследить, измеряя спектры поглощения. На рис.5 показан вычисленный спектр поглощения двумя частицами Zn с $r = 10$ нм, которые находятся на различных расстояниях l (расстояние между центрами сферических частиц). При этом коэффициент ослабления равен

$$k_o = \frac{k_{o\parallel} + 2k_{o\perp}}{3}, \tag{34}$$

где

$$k_{o\parallel} = C \frac{6\pi}{\lambda} m_a \text{Im}(-A_{\parallel}); \tag{35}$$

$$k_{o\perp} = C \frac{6\pi}{\lambda} m_o \text{Im}(-A_{\perp}); \tag{36}$$

$$A_{\parallel} = \frac{a_1^M}{1 - 2\left(\frac{R}{l}\right)^3 a_1^M}; \quad A_{\perp} = \frac{a_1^M}{1 + \left(\frac{R}{l}\right)^3 a_1^M}; \tag{37}$$

$$a_1^M = \frac{m'^2 - 1}{m'^2 + 2}. \tag{38}$$

Детальный расчет коэффициентов ослабления света цепочками из двух сферических частиц Zn показывает, что при $l=2R$ максимум полосы смещается в длинноволновую область спектра, а полуширина полосы значительно увеличивается. Если $l > 5R$ спектральное положение полосы и ее полуширина не изменяются.

На рис.6 показана спектральная зависимость коэффициента рассеяния света совокупностью сферических частиц Zn в этилацетате. Из этого рисунка видно, что частицы с $r \geq 10$ нм имеют малый коэффициент рассеяния. Наибольший коэффициент рассеяния имеют частицы с $R = 30$ нм. Частицы Zn с $R \geq 90$ нм в области 200...800 нм рассеивают все падающие частоты одинаково и k_p во всем частотном диапазоне не имеет ярко выраженного максимума.

На рис.7 показано вычисленные спектры поглощения света сферическими частицами Zn в различных средах: 1 – в воздухе ($m_0 = 1$); 2 – в этилацетате (см. (29)); 3 – в бензине ($m_0=1,5014$); 4 – в кристалле KCl. Показатель преломления кристалла KCl вычислялся по формуле

$$m_0 = 1,4690 + \frac{7047}{\lambda}, \quad \lambda - \text{в нм.}$$

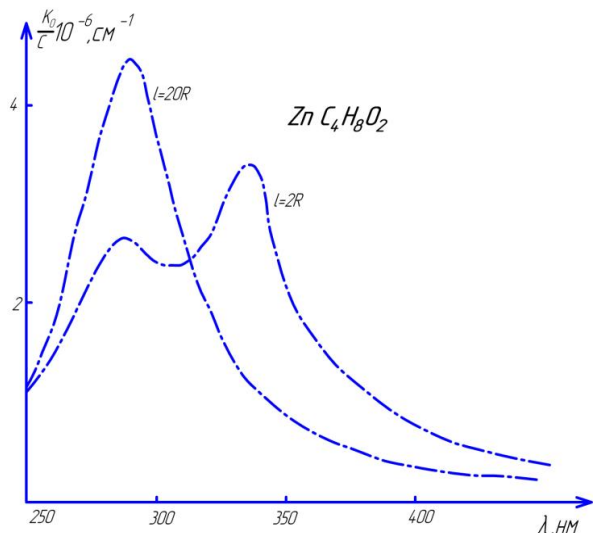


Рис.5. Спектр поглощения света сферическими частицами цинка с $r=10\text{нм}$ в этилацетате при различном расстоянии между ними l .

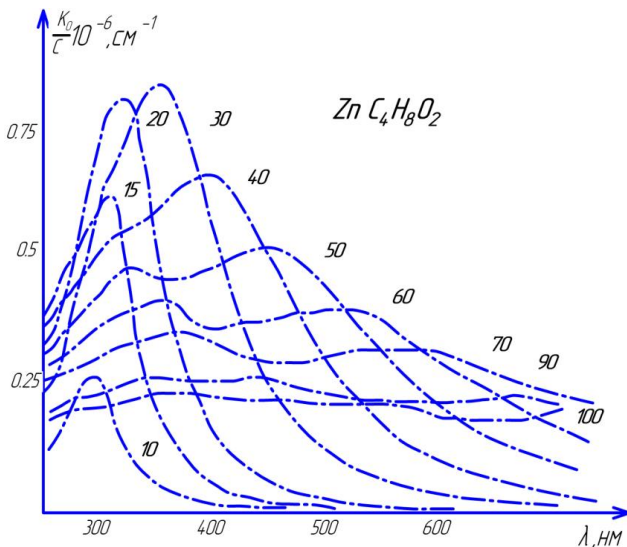


Рис.6. Вычисленная спектральная зависимость коэффициента рассеяния света сферическими частицами Zn в этилацетате. Цифры у кривых показывают радиус частиц в нм.

Из рис. 7 видно, что увеличение показателя преломления внешней среды (растворителя) смещает коллоидную полосу поглощения цинка в длинноволновую область спектра.

Таблица 5

Зависимость спектрального положения коллоидной полосы Zn от показателя преломления растворителя

Система	m_0	λ_m , нм	H , нм
Zn - воздух	1	< 250	
Zn - KCl	1,5414	312	60
Zn - $C_4H_8O_2$	1,4022	290	62
Zn - бензин	1,5014	305	56

Исследование коллоидального цинка в бензине, полученного на установке, описанной в [23], показало, что такие золи значительно устойчивее, чем система Zn - $C_4H_8O_2$.

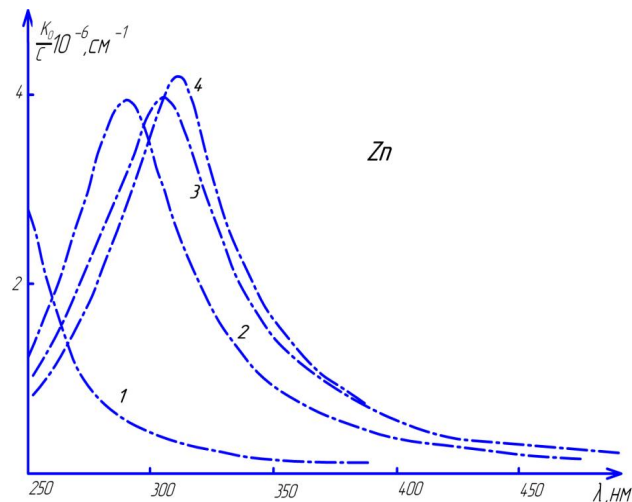


Рис.7. Вычисленные спектры поглощения света сферическими частицами Zn в различных средах: 1- в воздухе ($m_0=1$); 2 – в этилацетате; 3 – в бензине ($m_0=1,5014$); 4- в кристалле KCl.

Рабинович и др. [24] исследовали органозоли щелочных и щелочноземельных металлов, которые были получены также конденсацией паров. В этой работе делается вывод, что эти органозоли являются системами ионно-стабилизированными. Следовательно, здесь, как и у гидрозолей, стабилизатором является некоторый третий компонент. Он создает на поверхности коллоидной частицы двойной электрический слой. В таком случае устойчивость органозолой металлов будет определяться электрическими свойствами растворителя: поляризацией ориентации и дипольного момента его молекул. Стабилизирующая оболочка может быть построена их ионов и диполей растворителя.

Недостаточность экспериментальных данных по устойчивости органозолой металлов не позволяет построить строгую теорию агрегативной устойчивости.

Выводы

1. Были получены методом Сверберга органозоли цинка в этилацетате и конденсацией паров в парафине. Исследовано устойчивость органозолой цинка. Устойчивость органозолой цинка определяется наличием двойного электрического слоя, а, следовательно, электрическими свойствами растворителя.
2. Вычислены коэффициенты ослабления и рассеяния света совокупностью сферических частиц Zn в этилацетате и бензине. Показано, что процесс коагуляции частиц цинка можно проследить во времени измеряя спектры ослабления света.
3. Система Zn - $C_4H_8O_2$ менее устойчивая, чем система Zn-бензин.

Литература

1. Che M., Bennet C.O. – Advances in Catalysis, 1989, v.36, p.55.
2. Pones V. – Advances in Catalysis, 1983, v.32, p.149.
3. Григорьева Л.К. Малые металлические частицы в физике и химии [Текст]/ Григорьева Л.К., Нагаев Э.Л., Чижик С.П. // Природа. – 1988.- №6. С.4 - 11.
4. Морохов И.Д. Ультрадисперсные металлические среды [Текст]/ Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
5. Kreibitz. Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence. J. Phys. F: Metal Phys. 1974. Vol.4. P. 999 – 1014.
6. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien speciell kolloidaler Metallösungen. Ann. Phys., 1908. Vol. 25. S. 377 – 445.
7. Ватсон Г.Н. Теория беселевых функций [Текст]/ Г.Н. Ватсон.- М.:1949, с. 250.
8. Шифрин К.С. Рассеяние света в мутной среде [Текст]/ К.С. Шифрин.- М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1951, с. 289.
9. Feick R. Über die Farbe von kolloidalem Silber und Quecksilber. Ann. Phys. 1925. Band 77. № 15. S.574 – 596.
10. Блат Ф.Д. Теория подвижности электронов в твердых телах [Текст]/ Ф.Д. Блат.- М. Физматгиз, 1963, с. 89.
11. Lenham A.P., Treherne D.M. J. Opt. Soc. Am. – 1966, vol.56, P. 752 – 759.
12. Hodgson J.N. Proc. Phys. Soc. (London). – 1955, B.68, P. 593.
13. Motulevich G.P., Shubin A.A. – J. N. T. P. – 1969, Vol.29, P.24.
14. Yarovaya R.G., Shklyarevskii J. N., El-Shazly A.F. – Sov. Phys., 1974, vol.38, P.331.
15. Mosteller L.P., Wooten F. Phys. Rev. 1968, v.171, P.743.
16. Meier W. Ann. Phys. – 1910, Bd.31, S.1017.
17. Quince G. Pogg. Ann., Jubelbd. – 1874, S.336.
18. Jamin. Ann. Chim. Phys. – 1848, Bd.22, S.311.
19. Drude P. Wied. Ann. – 1890, Bd.39, S.481 – 554.
20. Zakrzewski Const. – Phys. ZS, 1912, S.1189.
21. Prestorf G. – Ann. Phys., 1926, B.81, S.906 – 910.
22. Николаева М.А. Исследование агрегативной устойчивости органоэтей металлов [Текст]/ Николаева М.А., Прейс Е.М.// Коллоидный журнал. – 1946. - №6 – С. 409 – 414.
23. Радченко И.С. Оптические свойства ртути в коллоидном раздроблении [Текст]/ Радченко И.С., Василенко П.Л.// Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2011.- 4/5 (52) – С.26 – 34.
24. Рабинович А.И. Об устойчивости коллоидных растворов металлов [Текст]/ Рабинович А.И., Каргин В.А., Фодиман Е.В. // Журнал физической химии. – 1931. - №2 – С. 64 – 68.