-0

Одержані колоїдні розчини цинку в різних середовищах та виміряні їх спектри поглинан-

ня і розсіяння світла. Проведене порівняння спектрів ослаблення, одержаних спостереженнями, та обчислених за формулами оптики мутних середовищ Г.Мі

**D-**

Ключові слова: колоїд, спектр, коефіцієнт ослаблення, кластери, діелектрична проникність

-

Получены коллоидные растворы цинка в разных средах и измерены их спектры поглощения и рассеяния света. Произведено сравнение спектров ослабления, полученных наблюдениями, и вычисленных по формулам оптики мутных сред Г.Ми

Ключевые слова: коллоид, спектр, коэффициент ослабления, кластеры, диэлектрическая проницаемость

Colloid solutions of zinc are got in different environments and their spectrums of absorption and dispersion of light are measured. Comparison of spectrums of weakening, got supervisions is produced, and calculated on the formulas of optics of turbid environments of G.Mi

Key words: colloid, spectrum, coefficient of weakening, clusters, inductivity

п

### 1. Введение

Коллоидные растворы некоторых металлов – серебра, золота, натрия – обладают яркой и изменчивой окраской. Методика получения многоцветных золей серебра и золота подробно описана В.Оствальдом [1]. Многоцветные коллоидные растворы натрия в хлористом натрии впервые наблюдала М.Савостьянова [2]. В этом отношении необходимо особо выделить вопрос об окраске минералов [3] и стекол [4] металлами в коллоидном раздроблении.

Среди различных проблем физики твердого тела есть область, давно привлекающая исследователей скрытыми в ней познавательными возможностями и всесторонней красочностью. Это изучение прозрачных кристаллических изоляторов и полупроводников, в которых различными способами можно создать особые центры, сообщающие кристаллу новые, подчас резко выраженные оптические и фотохимические, электрические и фотоэлектрические, магнитные и механические свойства. Во многих случаях при этом можно говорить о разложении твердых веществ, протекающем по уравнению:

Твердое вещество  $A \rightarrow$  Твердое вещество  $B + \Gamma$ аз C.

## УДК 621.88.087(03)

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ ЦИНКА

# Ю.С. Рудь

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой\* Контактный тел.: (0564) 74-86-56, 097-106-34-42 E-mail: rud-U-S@yandex.ru

# И.С.Радченко

Кандидат физико-математических наук, доцент\* Контактный тел.: (0564) 71-87-31, 067-271-46-90

# И.Б.Степанкина

Старший преподаватель\* Контактный тел.: (0564) 71-70-97, 097-599-83-47 E-mail: irischca.s@mail.ru \*Кафедра теоретической и прикладной механики Криворожский национальный университет ул. XXII Партсъезда, 11, г. Кривой Рог, 50027

Щелочно-галоидные кристаллы являются уникальными материалами для наблюдения такого разложения. Большое количество их физических и химических свойств, и в частности окрашенные состояния, определяется микроскопическими нарушениями кристаллической решетки. К таковым относятся избыточные электроны и дырки, ионы с аномальными зарядами, возбужденные атомы или ионы, примесные атомы и ионы в междоузлиях и узлах, вакантные узлы решетки, соединения собственных и посторонних атомов, ионов и вакансий, расположенные как на расстояниях, характеризующих основную решетку, так и могущие образовать собственную решетку. Все типы этих электрических, механических и химических нарушений можно легко создать в отдельности или в смешанных, налагающихся состояниях, в произвольно малых или больших концентрациях, и управлять ими при помощи воздействия светом, теплом, механическими влияниями или электрическими и магнитными полями.

Почти нет кристаллов других типов, в которых можно было бы получить такую широкую дополнительную информацию также за счет введения в кристаллическую решетку посторонних примесей, начиная от самых малых концентраций до монокристаллов с пятидесятипроцентным содержанием двух различных солей.

## 2. Анализ исследований и публикаций, постановка задачи

Прозрачность щелочно-галоидных кристаллов и приобретение ими окраски при образовании большинства микродефектов позволяет применять к их исследованию ряд оптических методов. За появлением и перемещениями центров окраски можно следить непосредственно визуально, при помощи фотографических, а также более сложных оптических методов.

Исследование результатов светового воздействия на окрашенные щелочно-галоидные кристаллы привело к обнаружению наиболее простых фотохимических реакций из числа наблюдаемых в твердом теле. Однако многое здесь остается еще невыясненным и неизученным, особенно в отношении смешанных кристаллов для крайних областей оптического спектра и высоких температур. В «чистых» щелочно-галоидных кристаллах конечным продуктом фотохимических реакций (или термического разложения) является металл в коллоидном раздроблении. Сложнее происходят такие реакции в смешанных кристаллах или в кристаллах с примесями. В таких случаях о конечном продукте судить довольно трудно. В работе [5] исследовались спектры поглощения света кристаллами KCl с ионами Zn<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> и Hg<sup>+2</sup>. В случае с Zn<sup>+2</sup> авторы наблюдали полосы поглощения света с  $\lambda_m = 245$  нм и  $\lambda_m = 345$  нм. Первую полосу авторы приписывают переходам  $M^{+1} \leftrightarrow M_2^{+2}$ , вторая полоса приписывается атомарным центрам М<sup>0</sup>. Однако логично предполагать, что последняя полоса поглощения света может быть обусловлена коллоидными центрами или «чистого» цинка, или цинка с примесями атомов калия.

В настоящей работе вычислены спектральные зависимости коэффициентов ослабления и рассеяния света коллоидными частицами цинка в кристалле KCl, бензине и этилацетате. Были приготовлены коллоидные растворы Zn, измерены спектры ослабления света такими растворами и проведено их сравнение с вычисленными спектрами. Это дало возможность произвести идентификацию некоторых центров окраски.

## 3. Расчет коэффициентов ослабления и рассеяния света коллоидными частицами цинка

Основная задача оптики металлов в коллоидном раздроблении заключается в расчете амплитуды электромагнитной волны, рассеянной одной частицей, перенесении этих результатов на совокупность частиц и в выяснении влияния на рассеянный свет физических свойств частиц. Эта задача математически оказалась довольно трудной.

Трудами целого ряда крупных ученых-физиков и математиков эта задача была решена до конца для частиц, имеющих сферическую и эллипсоидальную форму. В решении этой задачи, которая представляет собой с математической точки зрения решение колебательного уравнения с учетом пограничных условий, принимали участие известные физики и математики, среди которых можно назвать Пуассона [6], Стокса [7], Кирхгофа [8], Рэлея [9], Лэмба [10], Дж.Дж.Томпсона [11], Дебая [12], Абрагама [13], Зоммерфельда [14], Игнатовского [15], Ганса [16], Ми [17].

Г.Ми [17] показал, что при вычислении количества света, поглощенного и рассеянного совокупностью коллоидных частиц в непоглощающей среде с показателем преломления *m*<sub>a</sub>, каждый металлический шарик может быть заменен системой из электрических и магнитных диполей. Здесь предполагается, что расстояние между частицами значительно больше длины волны λ падающего излучения. Это означает, что частицы можно рассматривать как некогерентные излучатели. В таком приближении, согласно теории Г.Ми, коэффициенты ослабления k<sub>o</sub> и рассеяния k<sub>p</sub> света совокупностью сферических частиц определяются выражениями:

$$k_{o} = C \frac{6\pi}{\lambda} m_{a} R_{e} \sum (2N+1) \frac{a_{N} + b_{N}}{2\alpha^{3}}, \qquad (1)$$

$$k_{p} = C \frac{6\pi}{\lambda} m_{a} \sum (2N+1) \frac{|a_{N}|^{2} + |b_{N}|^{2}}{2\alpha^{3}}, \qquad (2)$$

где  $C = N_1 \cdot V$  - объемная концентрация металла в растворе ( $N_1$  – число частиц радиуса R в единице объ-

ема,  $V = \frac{4}{3}\pi R^3$  - объем одной частицы);  $a_N$  и  $b_N$  - ам-

плитудные коэффициенты, являющиеся функциями

относительного диаметра  $\alpha = \frac{2\pi R}{\lambda} m_a$  и комплексного

показателя преломления вещества частицы  $m = n - i \chi$ .

Значения коэффициентов ko и kp полностью определяются точностью вычисления коэффициентов Ми а<sub>м</sub> и b<sub>N</sub>. Методика их расчета на ЭВМ обсуждалась многими авторами [18].

При составлении программы расчетов амплитудных коэффициентов а<sub>N</sub> и b<sub>N</sub> на ЭВМ удобно пользоваться следующими соотношениями:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_{N} &= \left[1 + \mathbf{i} \mathbf{G}_{N} \left(\alpha, \mathbf{m}' \alpha\right)\right]^{-1}; \\ \mathbf{b}_{N} &= \left[1 + \mathbf{i} \mathbf{H}_{N} \left(\alpha, \mathbf{m}' \alpha\right)\right]^{-1}; \\ \mathbf{G}_{N} &= \frac{\mathbf{W}_{N} \left(\alpha, \mathbf{m}' \alpha\right) \cdot \mathbf{C}_{N} \left(\alpha\right) - \mathbf{C}_{N-1} \left(\alpha\right)}{\mathbf{W}_{N} \left(\alpha, \mathbf{m}' \alpha\right) \cdot \mathbf{S}_{N} \left(\alpha\right) - \mathbf{S}_{N-1} \left(\alpha\right)}; \\ \mathbf{W}_{N} \left(\alpha, \mathbf{m}' \alpha\right) &= \frac{\mathbf{R}_{N} \left(\alpha \mathbf{m}'\right)}{\mathbf{m}'} + \frac{\mathbf{N}}{\alpha} \left(1 - \frac{1}{\mathbf{m}'^{2}}\right); \\ \mathbf{R}_{N} \left(\alpha \mathbf{m}'\right) &= \frac{\alpha \cdot \mathbf{m}'}{\left(2N - 1\right) - \left(\alpha \mathbf{m}'\right) \cdot \mathbf{R}_{N-1} \left(\alpha \mathbf{m}'\right)} \\ \mathbf{R}_{o} \left(\alpha \mathbf{m}'\right) &= \operatorname{ctg} \left(\alpha \mathbf{m}'\right); \end{aligned}$$

$$H_{N}(\alpha, m'\alpha) = \frac{m'R_{N}(m'\alpha) \cdot C_{N}(\alpha) - C_{N-1}}{m'R_{N}(m'\alpha) \cdot S_{N}(\alpha) - S_{N-1}(\alpha)}$$

R

Функции  $S_N(\alpha)$  и  $C_N(\alpha)$  можно вычислять с помощью рекуррентных соотношений вида

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

Три первые функции  $S_N(\alpha)$  и  $C_N(\alpha)$ следующие:

$$S_{0}(\alpha) = \sin(\alpha), \quad S_{1}(\alpha) = \frac{\sin(\alpha)}{\alpha} - \cos(\alpha);$$
$$S_{2}(\alpha) = \left(\frac{3}{\alpha^{2}} - 1\right) \sin(\alpha) - \frac{3}{\alpha^{2}} \cos(\alpha);$$
$$C_{0}(\alpha) = \cos(\alpha), \quad C_{1}(\alpha) = \frac{\cos(\alpha)}{\alpha} + \sin(\alpha);$$
$$C_{2}(\alpha) = \left(\frac{3}{\alpha^{2}} - 1\right) \cos(\alpha) + \frac{3}{\alpha^{2}} \sin(\alpha).$$

Если размер частиц мал по сравнению с длиной волны, то в рядах (1) и (2) можно пренебречь членами, кроме первого. В таком случае при α→0 имеем

$$A = \frac{a_1}{2\alpha^3} = \frac{m'^2 - 1}{m'^2 + 2},$$
 (3)

где  $m' = \frac{m}{m_a}$  - относительный комплексный показа-

тель преломления металла;  $m = n - i\chi$  (*n* и  $\chi$  – оптические постоянные, коэффициент преломления и показатель поглощения соответственно).

Из формулы (1) следует, что коэффициент ослабления  $k_o$  имеет максимум при условии

$$m'^{2} = -\left(2 + \frac{12}{5}\alpha^{2}\right).$$
 (4)

Формула (4) позволяет понять, насколько сдвигается максимум на кривой коэффициента ослабления света  $k_o$  с увеличением размера частиц. Если вблизи длины волны, на которой  $n^2 - \chi^2 = -2m_a^2$ , действительная часть диэлектрической проницаемости возрастает с увеличением длины волны, что справедливо для большинства металлов, то увеличение радиуса частиц сдвигает максимум коллоидной полосы поглощения света в длинноволновую область спектра. Такое же смещение наблюдается и при возрастании показателя преломления среды.

В реальных коллоидных растворах частицы металла могут образовывать отдельные скопления (кластеры). Для выяснения влияния таких кластеров частиц на спектральную зависимость коэффициента ослабления света системой KCl – Zn мы рассчитали  $k_o(\lambda)$  для кластеров, состоящих из двух мельчайших частиц. При этом расчете были использованы формулы работы [19]. В этом случае коэффициент ослабления света хаотически ориентированными цепочками из двух частиц зависит от расстояния l между ними и определяется следующим выражением:

$$\mathbf{k}_{o} = \mathbf{C} \frac{6\pi}{\lambda} \mathbf{m}_{a} \operatorname{Re}\left(i\frac{\boldsymbol{\alpha}_{\parallel} + 2\boldsymbol{\alpha}_{\perp}}{3}\right), \tag{5}$$

где

$$\alpha_{\parallel} = \frac{A}{1 - 2b^3 \cdot A}; \quad \alpha_{\perp} = \frac{A}{1 + b^3 \cdot A}; \quad b = \frac{R}{l}, \tag{6}$$

 $\alpha_{\|}$  - поляризуемость вдоль и  $\alpha_{\perp}$  - поляризуемость перпендикулярно оси, соединяющей центры частиц.

При расчете амплитудных коэффициентов  $a_N$  и  $b_N$  необходимо пользоваться оптическими постоянными металлов, которые определены экспериментальным путем. Следует заметить, что определения *n* и  $\chi$  для металлов представляют собой довольно сложную экспериментальную задачу. В этих опытах величину  $\chi$  определяют непосредственно по ослаблению света после прохождения им пленки определенной толщины и одновременно определяют *n* по коэффициенту отражения. Далее мы дадим краткий анализ оптических постоянных цинка, измеренных различными авторами.

#### 4. Оптические свойства массивного цинка

Отличительные особенности металлов, которые определили их главенствующую роль в современной технике, давно и интенсивно изучаются на различных уровнях. Для физики характерно стремление объяснить происхождение всех физических свойств металлов, в том числе и оптических, на основе одной модели. Естественно, физическая модель не может быть выбрана совершенно произвольно. Ее выбор существенно зависит от той информации, которую приносит экспериментальное изучение широкого спектра физических свойств металлов. Изучение отдельных свойств металлов приносит специфическую для каждого из них информацию, отвечающую на ограниченный круг вопросов. При этом трудно учесть различные взаимодействия, которые существуют в сложной ионноэлектронной системе металлов и их сплавов. Поэтому в таком случае физические модели всегда приближенные и нуждаются в корректировке путем сравнения с результатами опытов. В связи с этим получило развитие множество экспериментальных физических методов изучения электронов в металлах. К их числу относятся и методы металлооптики.

Оптические характеристики металлов при низких частотах – в далекой инфракрасной и радиочастотной областях спектра – наиболее непосредственно связаны с высокой металлической электропроводностью и магнитной проницаемостью. При высоких частотах основное значение имеет квантовый характер взаимодействия электромагнитного поля с электронами в металлах.

Важным стимулом к развитию оптики металлов стала потребность оптического и лазерного приборостроения в материалах для зеркал с высоким отражением в крайних областях спектра (инфракрасной и ультрафиолетовой), стойких против световых потоков. Сознательный выбор таких материалов нуждается в разработке теоретических основ металлооптики и в фундаментальных исследованиях, которые раскроют механизм потерь энергии электромагнитного поля в металлах и сплавах.

Детальный анализ оптических постоянных металлов в различных областях спектра дает возможность определить кинетические характеристики электронов проводимости и полосы поглощения электромагнитных волн, которые обусловлены связанными электронами. Далее произведем анализ оптических свойств цинка.

Оптические постоянные цинка измерялись многими исследователями [20]-[30] обычным поляриметрическим методом как на монокристаллах по отражению s- и p- поляризованного света при разных углах падения, так и на поликристаллических пленках, осажденных в вакууме. На рис. 1 показаны спектральные зависимости показателей преломления n и поглощения  $\chi$  массивного цинка по измерениям различных исследователей.

В инфракрасной области спектра, где диапазоны длин волн, которые использовались в работах [20] (1-20 мкм) и [22] (1,23-10 мкм) перекрываются, результаты измерений на пленках и на монокристаллах мало отличаются друг от друга, и в средней части диапазона приближенно удовлетворяют критерию применимости формул Друде-Зинера [28]:

$$\varepsilon_{1}^{f} = n^{2} - \chi^{2} = 1 - \frac{4\pi N_{f} \varepsilon^{2}}{m} \cdot \frac{1}{\omega^{2} + \frac{1}{\tau^{2}}} = 1 - \frac{\omega_{p}^{2}}{\omega^{2} + \frac{1}{\tau^{2}}}, \quad (7)$$

$$\varepsilon_{2}^{f} = 2n\chi = \frac{4\pi N_{f}e^{2}}{m} \cdot \frac{1}{\omega^{2} + \frac{1}{\tau^{2}}} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{\omega} = \frac{\omega_{p}^{2}}{\omega^{2} + \frac{1}{\tau^{2}}} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{\omega}, \quad (8)$$

где  $\omega_{\rm p}$  -частотаплазменных колебаний:  $\omega_{\rm p}^2 = \frac{4\pi N e^2}{m}$ ,

е и *m* – заряд и масса электрона соответственно; N<sub>f</sub> - плотность электронов проводимости в массивном металле;  $\tau$  – время релаксации электронов проводимости;  $\omega$  – циклическая частота падающего на частицу электромагнитного излучения;  $\epsilon = \epsilon_1 - i\epsilon_2$  - комплексная диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  - действительная и мнимая части соответственно).



Поглощение электромагнитного излучения связанными электронами можно учесть при вычислении соответствующей части диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_{1}^{\rm b} = \sum \frac{4\pi N_{\rm b} e^2}{m} \cdot \frac{\omega_{\rm i}^2 - \omega^2}{\left(\omega_{\rm i}^2 - \omega^2\right)^2 + \gamma_{\rm b}^2 \omega^2}; \tag{9}$$

$$\varepsilon_{2}^{\rm b} = \sum \frac{4\pi N_{\rm b} e^{2}}{m} \cdot \frac{\omega \gamma_{\rm b}}{\left(\omega_{\rm i}^{2} - \omega^{2}\right)^{2} + \gamma_{\rm b}^{2} \omega^{2}},$$
(10)

где  $N_b$  – эффективное число электронов, участвующих в межзонных переходах;  $\omega_i$  - частоты, соответствующие ширине энергетической щели  $E_g = \hbar \omega_i (\hbar -$ постоянная Планка);  $\gamma_b$  - затухание.

В спектральной области, где существенную роль играют как межзонные, так и внутризонные переходы, что относится к интересующим нас видимой и инфракрасной областям, используем аддитивность комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ , т.е. будем считать, что

$$\boldsymbol{\varepsilon}_1 = \boldsymbol{\varepsilon}_1^{\mathrm{b}} + \boldsymbol{\varepsilon}_1^{\mathrm{f}}; \quad \boldsymbol{\varepsilon}_2 = \boldsymbol{\varepsilon}_2^{\mathrm{b}} + \boldsymbol{\varepsilon}_2^{\mathrm{f}}. \tag{11}$$

Результаты измерений вещественной  $\varepsilon_1$  и мнимой  $\varepsilon_2$  частей для большинства металлов хорошо согласуются с величинами, вычисленными по формулам (7)-(10). Для согласования теории и эксперимента в формулах (9) и (10) достаточно взять 2-4 слагаемых.

Найденные при экспериментах величины оптических постоянных n и  $\chi$  в длинноволновой области спектра используются для расчета усредненных микрохарактеристикэлектронов проводимости. В работе [3] для таких расчетов использован участок спектра 4-10 мкм. Авторы нашли следующие величины для цинка (Zn):  $N_f = 3,38 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>;  $N_f/N_a = 0,51$  эл/атом;  $1/\tau = 1,08 \cdot 10^{14}$  с<sup>-1</sup>;  $u_F = 0,92 \cdot 10^8$  см/с ( $N_a$  – плотность атомов,  $u_F$  – скорость электронов, обладающих энергией Ферми).

В табл. 1 приведены микрохарактеристики электронов проводимости цинка, вычисленные по оптическим измерениям различных авторов. Из этой таблицы видно, что усредненные микрохарактеристики электронов проводимости Zn по данным различных авторов существенно отличаются между собой и зависят от спектральной области измерения и способа приготовления образцов.

Это же можно сказать и о величинах оптических постоянных, полученных наблюдениями (см. табл. 2).

На рис. 1 данные таблицы 2 показаны в виде спектральных зависимостей  $n(\lambda)$  и  $\chi(\lambda)$ . Сравнение этих зависимостей и абсолютных величин из работ [20] и [30] показывает довольно хорошее их совпадение в спектральной области 250-800 нм и в области 274-800 нм. Действительная  $\varepsilon_1$  и мнимая  $\varepsilon_2$  части диэлектрической проницаемости описываются равенствами

$$\varepsilon_1(\lambda) = 1,9 - 6,7 \cdot 10^{-5} \lambda^2;$$
 (12)

$$\varepsilon_2(\lambda) = 7.5 \cdot 10^{-8} \lambda^3 - 0.0021\lambda,$$
 (13)

Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициентов преломления *n* и поглощения *χ* для массивного цинка по данным различных авторов.

<b>T</b> <	2
Таблина	/
Таолінда	_

FRO ) BUDDYKOHO BUM TOK KOK	$\omega^{-2\pi c}$	$1883,6517 \cdot 10^{15}$
пдел выражено в нм. так как	$\omega = \frac{1}{\lambda}$	λ

(c<sup>-1</sup>), то, сравнивая соответствующие коэффициенты в выражениях (1) и (5), (2) и (6), находим  $\omega_p^2 = 237, 72 \cdot 10^{30} \, c^{-2}$ ,

 $\frac{1}{\tau} = 2,14 \cdot 10^{15} \, c^{-1}$ . Следовательно, число «оптических»

электронов в цинке в этой спектральной области  $N_f$  =7,469·10<sup>22</sup> см<sup>-3</sup>. Число атомов цинка равно

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

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

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

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

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

Таблица 1

\_\_\_\_\_

Характеристики электронов проводимости цинка							
<i>Т</i> , К	Об- разцы	Усло- вия изме- рений	$\omega_p \cdot 10^{15}, c^{-1}$	m <sub>op</sub>	$\frac{1}{\tau} \cdot 10^{15},$	λ, нм	Ав- тор
295	MΠ <sup>1)</sup>	II	10,544	1,0	0,0909	20000	[1]
			11,957	1,0	0,1053	14938	[1]
			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	
293	Плен-		6,913	1,0	0,10	10000	[2]

<sup>1)</sup> – механическая полировка образцов.

Оптические постоянные массивного цинка по данным различных авторов

λ, нм	п	X	$\varepsilon_1$	$\epsilon_2$	Автор
257,3	0,55	0,61	-0,0696	0,671	Meier
274,9	0,46	1,17	-1,157	1,076	Meier
298,1	0,47	1,60	-2,339	1,504	Meier
325,5	0,60	2,23	-4,623	2,676	Meier
361,1	0,72	2,61	-6,293	3,758	Meier
398,2	0,85	2,92	-7,980	4,964	Meier
431,0	0,67	3,30	-10,441	4,422	Quincke
441,3	0,93	3,18	-9,248	5,915	Meier
467,8	1,05	4,49	-19,058	9,429	Meier
486,0	0,91	3,90	-14,382	7,098	Quincke
486,0	1,30	2,63	-5,227	6,838	Jamin
508,0	1,41	4,10	-14,822	11,562	Meier
527,0	1,16	4,28	-16,973	9,93	Quincke
527,0	1,49	2,77	-2,933	6,765	Jamin
589,3	1,72	4,81	-20,178	16,546	Quincke
589,3	1,77	2,90	-5,277	10,266	Jamin
589,3	2,12	5,48	-25,536	23,235	Drude
589,3	1,93	4,66	-17,991	17,988	Meier
589,3	2,41	5,28	-22,07	25,45	Zakrze- wski
630,0	2,36	5,52	-24,901	26,054	Drude
656,0	2,46	5,55	-24,751	27,306	Quincke
668,0	2,62	5,08	-18,942	26,619	Meier

Таблица 3

### Оптические постоянные цинка

λ, нм	n	X	$\varepsilon_1$	$\epsilon_2$
200	0,274	1,089	-1,111	0,596
225	0,278	1,301	-1,617	0,722
250	0,292	1,524	-2,237	0,890
275	0,317	1,756	-2,983	1,112
300	0,352	1,998	-3,868	1,407
325	0,398	2,250	-4,904	1,791
350	0,454	2,512	-6,101	2,283
375	0,521	2,783	-7,474	2,902
400	0,599	3,064	-9,032	3,669
425	0,687	3,356	-10,789	4,608
450	0,785	3,657	-12,755	5,741
475	0,894	3,968	-14,942	7,094
500	1,013	4,288	-17,362	8,691
525	1,143	4,619	-20,026	10,562
550	1,284	4,959	-22,945	12,733
575	1,435	5,309	-26,131	15,235
600	1,596	5,669	-29,595	18,099
625	1,768	6,039	-33,347	21,357
650	1,951	6,419	-37,399	25,042
675	2,144	6,809	-41,762	29,190
700	2,347	7,208	-46,446	33,835
725	2,561	7,617	-51,462	39,016
750	2,786	8,036	-56,822	44,771
775	3,021	8,465	-62,535	51,139
800	3,266	8,904	-68,611	58,162
825	3,522	9,352	-75,062	65,881
850	3,789	9,811	-81,898	74,339
875	4,066	10,279	-89,129	83,582
900	4,353	10,757	-96,765	93,656

#### 5. Методика эксперимента

Исследования проводились на кристаллах KCl с различным содержанием примеси  $ZnCl_2$  (от 0,01 до 1,5 мол. % в расплаве). Исходным материалом служила соль марки «ОЧ».

Монокристаллы выращивались по методу Киропулоса в корундовых тиглях с соблюдением всех мер предосторожности в отношении их чистоты. Окрашивались кристаллы электролитическим путем – путем введения в нагретый образец краски с натриевого электрода. Сразу после окрашивания кристаллы быстро охлаждались до комнатной температуры. Эти образцы содержали только *F*-центры, что контролировалось только по измеренным спектрам поглощения. Все операции с образцами производились в темноте. Концентрация *F*-центров определялась по формуле Смакулы и была в одних случаях ниже 10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>, в других – (1,5-2,0)·10<sup>17</sup> см<sup>-3</sup>. Спектры поглощения измерялись на спектрометре СФ-4.

Выколотые из центральной части слабоокрашенных кристаллов небольшие пластинки размером 10x10x1 мм помещались и нагревались до  $200^{0}$  С. На протяжении довольно продолжительного прогревания в темноте при этой температуре спектры поглощения образцов оставались неизменными. Это можно объяснить тем, что исходная концентрация *F*-центров была меньше равновесной. После этого прогревания кристаллы облучались светом от мощной кинолампы. В результате фотохимической реакции в течение нескольких секунд наступала полная коагуляция. После этого образцы быстро охлаждались до комнатной температуры.

Можно предполагать, что примесные ионы цинка Zn<sup>2+</sup> находятся в кристалле KCl. При определенной температуре и наличии электронов образуются нейтральные атомы Zn, и в конечном результате мы получаем частицы цинка.

Коллоидные центры цинка в кристалле KCl можно получить и следующим способом. Пластинки кристалла KCl нагревают в специальной ванне с расплавленным ZnCl<sub>2</sub>. Ионы цинка диффундируют в кристалл KCl, где термовосстанавливаются и агломерируются, образуя коллоидальный цинк. В зависимости от времени и температуры отжига можно получить частицы разных размеров.

Коллоиды цинка в бензине нами были получены на установке, подробно описанной в работе [31].

# 6. Обсуждение результатов

На рис. 2 показаны вычисленные спектральные зависимости коэффициентов ослабления света сферическими частицами цинка в кристалле KCl. Характеристики коллоидных полос ослабления света приведены в табл. 4.

На рис. 3,*а* показано влияние размера частиц цинка на спектральное положение максимума коллоидной полосы, на рис. 3,*б* и 3,*в* – влияние на полуширину *H* и величину коэффициента ослабления k<sub>o</sub>. На этом рисунке крестиками отмечены наблюдаемые величины.

На рис. 2 и 3,*а* видно, что чувствительность изменения  $\lambda_m$  к изменению радиуса частиц  $\Delta R$  цинка различна для разных величин *R*. В области 1 нм  $\leq R \leq 8$  нм спектральное положение коллоидной полосы мало изменяется. Увеличение радиуса *R* примерно на 7 нм приводит к смещению полосы примерно на 5 нм (от  $\lambda_m = 305$  нм до 310 нм). При *R* >10 нм соотношение  $\frac{\Delta\lambda}{2} \sim 3$ .

⊿R

Таблица 4

Характеристики коллоидных полос ослабления света системой KCI-Zn

<i>R</i> , нм	$\lambda_m$ , нм	Н, нм	k <sub>0</sub> , см <sup>-1</sup>	$\frac{\left(k_{o}\right)_{o}}{\left(k_{o}\right)_{n}}$
1,5	305	75	3,35	
7,5	310	73	3,8	
10	318	62,5	3,55	
15	325	87	2,55	
20	345	107	2,4	
30	385	2 макс	1,52	1,40
40	435	2 макс	1,00	1,08



Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента ослабления света совокупностью сферических частиц цинка в кристалле хлористого калия (цифры у кривых обозначают радиус частиц в нм)

Полуширина коллоидной полосы наименьшая для частиц с R=7 нм. Величина H мало чувствительна к уменьшению размеров частиц. Обусловлено это тем, что полуширина H для частиц с радиусом  $R \le 10$  нм определяется выражением

$$H = \frac{2\pi c}{\omega_p^2} \left(1 + \varepsilon_1^b + 2m_a^2\right) \cdot \frac{1}{\tau},$$
 (14)

т.е. пропорциональна частоте релаксации электро-

нов проводимости  $\frac{1}{\tau}$ . Для коллоидных частиц

$$\frac{1}{\tau} = \sum \frac{1}{\tau_i} + \frac{u_F}{R},$$
(15)

здесь  $\sum rac{1}{ au_{i}}$  учитывает столкновение электронов

проводимости с фотонами, с дефектами кристаллической решетки, с электронами, с примесями ( $\tau_i$  – время релаксации для отдельного взаимодействия). При относительно небольшой скорости  $u_F$  для цинка (0,92·10<sup>8</sup> см/с) второе слагаемое в формуле (15), которое учитывает рассеяние электронов проводимости поверхностью частицы, незначительно больше первого (для частиц с R=5 нм оно больше только в 2 раза). Это и обуславливает небольшое увеличение полуширины коллоидных полос ослабления света системой KCl-Zn для частиц с  $R \leq 7,5$  нм.



Рис. 3. Влияние размеров частиц цинка на спектральное положение  $\lambda_m$  (3,*a*), полуширину H (3,*б*) и коэффициент ослабления k<sub>o</sub> (3,*β*) коллоидных полос ослабления системой KCI-Zn

Расчет коэффициентов ослабления света сферическими частицами цинка с учетом равенства (15) показывает, что величина  $k_o$  возрастает с увеличением Rпри 1,5-7,0 нм. При R>7 нм коэффициент  $k_o$  начинает уменьшаться.

На рис. 4, где показаны вычисленные кривые спектрального распределения интенсивности рассеивания света системой KCl-Zn, видно, что частицы цинка с радиусом R<10 нм имеют мало интенсивную полосу рассеяния света. Наиболее интенсивно рассеивают свет частицы Zn с R=30 нм. Для частиц с  $R\geq30$  нм на кривых  $k_o(\lambda)$  и  $k_p(\lambda)$  кроме основного максимума наблюдается

побочный. Отношение  $\frac{(k_o)_o}{(k_o)_n}$  возрастает с увеличе-

нием радиуса частиц и для частиц с  $R \ge 50$  нм. Второй побочный максимум обусловлен второй парциальной волной (член  $\frac{a_2}{2\alpha^3}$ ).

На рис. 5 показан измеренный спектр ослабления света окрашенными кристаллами KCl после 10 минут окрашивания при температуре 500<sup>0</sup> С (кривая 1). Измеренная полоса поглощения имеет максимум при

 $\lambda_m$ =340 нм и максимальное значение k<sub>o</sub>=3,75 см<sup>-1</sup>. Полуширина полосы поглощения равна *H*=90 нм.



Рис. 4. Кривые спектрального распределения интенсивности света, рассеянного системой KCI-Zn, вычисленные по теории G.Mie



Рис. 5. Измеренная спектральная зависимость коэффициента ослабления света (кривая 1) коллоидными частицами цинка в кристалле КСІ. Кристалл окрашивали 10 мин при температуре 500<sup>0</sup> С. Кривая 2 — вычисленная кривая коэффициента ослабления для сферических частиц с R=10 нм; кривая 3 — то же для частиц с R=15 нм

На том же рисунке показан вычисленный спектр ослабления света совокупностью сферических частиц цинка радиуса *R*=10 нм (кривая 2) и *R*=15 нм (кривая 3). Сравнивая кривые 1 и 2, можно определить объемную концентрацию цинка в кристалле KCl: *C*=1,07·10<sup>-6</sup>.

Так как 
$$C = N_1 \cdot V = N_1 \frac{4}{3} \pi R^3$$
, то число частиц такого

радиуса *N*=7,78·10<sup>11</sup> см<sup>-3</sup>.

На рис. 6 показан спектральный ход коэффициента ослабления света сферическими частицами цинка в кристалле KCl при  $L \rightarrow \infty$ , т.е. при расстоянии между частицами значительно больше длины волны падающего излучения (кривая 1), и при L=2R (R=10 нм). Из этого рисунка видно, что наличие в растворе кластеров из соприкасающихся частиц цинка дает полосу поглощения с  $\lambda_m=350$  нм, полуширина которой H=125 нм. Анализ вычисленных данных показывает, что харак-

теристики коллоидных полос ослабления света изменяются только в том случае, когда расстояния между частицами L < 4R.



Рис. 6. Спектральные зависимости вычисленных коэффициентов ослабления света совокупностью отдельных частиц Zn (кривая 1) и цепочками частиц (кривая 2). Для кривой 1 L=50*R*, для кривой 2 L=2*R* (*R*=10 нм)

Для выяснения влияния показателя преломления внешней среды на спектры поглощения мы вычислили спектры для систем: бензин – Zn, H<sub>2</sub>O – Zn, KCl – Zn, CaF<sub>2</sub> – Zn, NaCl – Zn.

На рис. 7 показаны вычисленные спектральные зависимости коэффициента ослабления света сферическими частицами цинка в средах с различными показателями преломления  $m_a$ . Спектральную зависимость  $m_a(\lambda)$  в области  $200 \le \lambda \le 1000$  нм для многих сред можно в первом приближении описать равенством следующего вида:

$$m_a = A + \frac{B}{\lambda^2}$$
.



Рис. 7. Спектры поглощения света наночастицами цинка в разных средах. Расчет проведен для частиц с *г*=5 нм без учета размерных эффектов

Значения коэффициентов *А* и *В* для некоторых сред приведены в табл. 5.

Таблица 5

Значения коэффициентов А и В для некоторых сред

	H <sub>2</sub> O	NaCl	KCl	$CaF_2$	Бензин
Α	1,324	1,5192	1,4676	1,4268	1,4886
В	3046,0	11325,3	10432,8	3013,37	4458,0

Из рис. 7 видно, что увеличение показателя преломления  $m_a$  приводит к смещению коллоидной полосы поглощения в длинноволновую область спектра. В случае, когда оптические постоянные наночастиц описываются формулами Друде, для действительной части диэлектрической проницаемости имеем:

$$\varepsilon_1 = 1 - A_1 \cdot \lambda^2$$
.

Так как для мельчайших частиц спектральное положение максимума на кривой  $k_{_{0}}(\lambda)$  определяется равенством  $\epsilon_{_{1}} = -2m_{_{a}}^{^{2}}$ , то

$$\lambda_{max}^2 = \frac{1 + 2m_a^2}{A_1}$$

т.е. с увеличением *m*<sub>a</sub> полоса поглощения смещается в область длинных волн.

Для исследования влияния на спектры поглощения света изменения формы наночастиц цинка нами были вычислены спектральные зависимости  $k_o(\lambda)$ для сфероидов Zn. В расчетах использовались формулы P.Ганса [32]. Коэффициент поглощения света совокупностью эллипсоидальных частиц с комплексным показателем преломления  $m_o(\lambda)$ , погруженных в среду с показателем преломления  $m_o(\lambda)$ , равен

$$\mathbf{k}_{o} = \mathbf{C} \frac{6\pi}{\lambda} \mathbf{m}_{a} \left( -\mathrm{Im} \left( \frac{\mathbf{a}_{1}}{3} + \frac{2\mathbf{a}_{1}'}{3} \right) \right)$$

где *a*<sub>1</sub> – электрический момент эллипсоидальной частицы:

$$a_1 = \frac{m'-1}{3+(m'-1)\cdot 3L_1}, \quad a_1' = \frac{m'-1}{3+(m'-1)\cdot 3L_2}.$$

Величина  $L_1$  зависит только от эксцентриситета eэллипсоида. Для удлиненного эллипсоида (A>B, где A – большая полуось, B – малая полуось)

$$e = \left(1 - \left(\frac{B}{A}\right)^2\right)^{0.5}, \quad L_1 = \frac{1 - e^2}{e^2} \left(\frac{1}{2e} \cdot \ln\left(\frac{1 + e}{1 - e}\right) - 1\right);$$

для сжатого эллипсоида (B > A)

$$e = \frac{B^2}{A^2} - 1$$
,  $L_1 = \frac{1 + e}{e} \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{e}} a \tan(\sqrt{e}) \right)$ .

В обоих случаях  $L_2 = \frac{1 - L_1}{2}$ .

На рис. 8 показаны спектральные зависимости коэффициентов ослабления света совокупностью не ориентированных вытянутых эллипсоидов цинка в кристалле хлористого калия. Из этого рисунка видно, что

почти сферические частицы  $\left(\frac{A}{B} = \frac{10}{9}\right)$  дают на кривой коэффициента  $k_o(\lambda)$  один максимум с  $\lambda_{max}$ =315 нм. С увеличением степени вытянутости частиц (увеличение отношения полуосей сфероида) появляется расщепление максимума: один максимум смещается в коротковолновую область спектра, а другой – в длинноволновую. Чувствительность к изменению отношения A/B коротковолнового максимума значительно меньше, чем длинноволнового. Сфероиды с отношением

 $\frac{A}{B}$ =10 дают на кривой k<sub>o</sub>( $\lambda$ ) два максимума: один с  $\lambda_{max}$ =260 нм, другой с  $\lambda_{max}$ =800 нм.



Рис. 8. Спектральные зависимости коэффициентов ослабления света вытянутыми сфероидами цинка в кристалле КСІ. Цифры у кривых показывают величину малой оси в нанометрах; *А*= 10 нм

Первому максимуму соответствует узкая полоса поглощения, второму – полоса поглощения с большой полушириной. Подобная картина наблюдалась экспериментально для сфероидальных частиц серебра в желатине авторами работы [33].

На рис. 9 показаны спектральные зависимости коэффициентов ослабления света совокупностью сжатых не ориентированных эллипсоидальных частиц цинка в кристалле хлористого калия. Из этого рисунка видно, что и в этом случае полоса поглощения для сферических частиц с увеличением сжатости частиц (с увеличением соотношения A/B) расщепляется на две полосы: одна смещается в коротковолновую область спектра, а другая – в длинноволновую. И здесь можно наблюдать полосы ослабления в видимой области спектра.



Рис. 9. Спектральные зависимости коэффициента ослабления света сжатыми сфероидальными частицами цинка в кристалле КСІ. Цифры у кривых показывают величину малой оси в нанометрах; *B*=10 нм

### 7. Выводы и направление дальнейших исследований

1) Анализ известных из литературных источников оптических постоянных «массивного» цинка позволяет предполагать, что они могут быть описаны простыми формулами Друде-Зинера. При этом для действительной  $\varepsilon_1$ и мнимой  $\varepsilon_2$  частей диэлектрической проницаемости имеем соотношения:

$$\varepsilon_1(\lambda) = 1,9 - 6,7 \cdot 10^{-5} \lambda^2;$$
  
 $\varepsilon_2(\lambda) = 7,5 \cdot 10^{-8} \lambda^3 - 0,0021\lambda$ 

2) Окрашенные в расплаве ZnCl<sub>2</sub> и отожженные при разных температурах кристаллы KCl дают полосу поглощения в области 300-375 нм. Увеличение времени отжига приводит к смещению полосы в длинноволновую область спектра и к ее уширению.

Подобная полоса наблюдается и при электролитическом окрашивании кристаллов KCl, выращенных с различным содержанием примеси ZnCl<sub>2</sub>. Можно предполагать, что примесные ионы цинка при встрече с электронами превращаются в нейтральные атомы, которые коагулируют, образуя в конечном счете коллоидные частицы цинка.

3) Вычисленные по формулам Г.Ми (G.Mie) спектры ослабления света совокупностью сферических частиц Zn в кристалле KCl согласуются со спектрами, полученными наблюдениями при экспериментах.

4) Наличие в коллоидном растворе кластеров частиц в виде цепочек из двух частиц приводит к смещению коллоидной полосы поглощения в длинноволновую область спектра, к ее уширению и к некоторому уменьшению коэффициента ослабления в максимуме полосы.

5) Детальное сравнение наблюденных спектров поглощения коллоидными центрами окраски с вычисленными для сферических и сфероидальных частиц цинка в разных средах показывают, что частицы малых размеров имеют форму, близкую к сферической.

## Литература

- Оствальд В. Краткое практическое руководство по коллоидной химии. Л.: Научное химико-техническое издательство, 1925. – С. 66-71.
- Савостьянова М.В. О природе окрашенной каменной соли [Текст] // Известия физико-математического института им. В.А.Стеклова. – 1930. – Т.Ш. - С. 169-185.
- 3. Ферсман А.Е. Цвета минералов. М.: Издательство АН СССР, 1936. 436 с.
- 4. Варгин В.В. Цветные стекла [Текст] // Природа. 1947. №5. С. 3-18.
- 5. Ben-Dor L., Glasner A., Zolotov S. Phys. Stat. Sol. 1966. V.18. P. 593-597.
- 6. Poisson S. Mém de l'Inst. de l'Académie, Paris. 1819. V. 3. P. 121.
- 7. Stokes G. Math. a Phys. Paper. 1853. V. II. P. 243.
- 8. Kirchgoff G. Vorlesungen über mathemat. Optic. Leipzig, 1891.
- 9. Rayleigh Lord. On the light from the sky, its polarization and colour. Philos. Mag. 1871. V. 41. P. 107-120.
- 10. Lamb H. Proc. Lond. Math. Soc. 1882. V. B 51. P. 180.
- 11. Thomson I.I. Proc. Lond. Math. Soc. 1884. V. 15. P. 197.
- 12. Debye P. Ann. Phys. 1909. B. 30. S. 57.
- 13. Abraham M. Math. Ann. 1809. B. 52. S. 81.
- 14. Sommerfeld A. Ann. d. Phys. 1909. B. 28. S. 665.
- 15. Ignatovsky. Ann. d. Phys. 1907. B. 23. S. 875.
- 16. Gans R., Happell H. Ann. d. Phys. 1909. B. 29. S. 277.
- 17. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziel kolloidaler Metallösungen // Ann. Phys. 1908. Bd. 25, N3. S. 377-445.
- Радченко И.С., Малиновская А.Ю. Поглощение и рассеяние света малыми металлическими частицами [Текст] // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – №3/5 (51). – С. 35-44.
- Person B.N.J., Liebsch A. Optical properties of two-dimensional systems of randomly distributed particles. // Phys. Rev. B. 1983. – Vol. 29, N8. – P. 4247-4257.
- 20. Lenham A.P., Treherne D.M. J. Opt. Soc. Am. 1966. Vol. 56. P. 752-759.
- 21. Hodgson J.N. Proc. Phys. Soc. (London). 1955. B. 68. P. 593.
- 22. Motulevich G.P., Shubin A.A. J.E.T.P. 1969. Vol. 29. P. 24.
- 23. Yarovaya R.G., Shklyarevskii J.N., El Shazly A.F. Sov. Phys. 1974. Vol. 38. P. 331.
- 24. Mosteller L.P., Wooten F. Phys. Rev. 1968. V.171. P. 743.
- 25. Meier W. Ann. Phys. 1910. Bd. 31. S. 1017.
- 26. Quincke G. Pogg. Ann., Jubelbd. 1874. S. 336.
- 27. Jamin. Ann. chim. Phys. 1848. Bd. 22. S. 311.
- 28. Drude P. Wied. Ann. 1890. Bd. 39. S. 481-554.
- 29. Zakrzewski Const. Phys. ZS. 1912. S. 1189.
- 30. Prestorf G. Ann. Phys. 1926. B. 81. S. 906-910.
- Радченко И.С., Василенко П.Л. Оптические свойства ртути в коллоидном раздроблении [Текст] // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. - №4-5 (52). – С. 26-33.
- 32. R.Gans. Uber die Form ultramikroskopischer Goldteilchen // Annalen der Physik. 1917. B. 37. S. 831-900.
- D.C.Skillman, C.R.Berry. Effect of particle shape on the spectral absorption of colloidal silver in gelatin // J. Chem. Phys. 1968.
   V. 48. P. 3297-3304.