

Ю.С. РУДЬ, д-р техн. наук, проф., И.С. РАДЧЕНКО, канд. физ.-мат. наук, доц.,
С.И. МАЛИНОВСКАЯ, канд. техн. наук, доц., В.Ю. БЕЛОНОЖКО, ст. преподаватель,
Криворожский национальный университет

О ВЛИЯНИИ ФОРМЫ И СТРУКТУРЫ НАНОЧАСТИЦ МАГНИЯ НА СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Согласно определению, строение объекта - это целостная организация его функциональных структурных уровней. Каждый структурный уровень задается устойчивыми функциональными связями объекта, существенными для его целостности и тождественности с самим собой в специфических процессах взаимодействия с окружающим миром. Моноструктурный объект имеет целостную организацию на одном функциональном уровне. Строение мультиструктурного объекта задается двумя и более уровнями.

С начала 80-х годов прошлого века наука о строении вещества переживает новый этап развития. Этот этап связан с экспериментальными и теоретическими исследованиями строения наночастиц. Обнаруженные экспериментально уникальные свойства наночастиц указывают на то, что специфика их строения отличается от квантового строения или классического строения фаз. Наночастицы имеют специфические физические, химические и информационные свойства. Они имеют функции памяти, самоорганизации и адаптации.

Наиболее заметные изменения физико-химических свойств наблюдаются для частиц с размерами от 1 до 10 нм.

Для наночастиц металлов важно появление металлических свойств в зависимости от их размера. Переход «металл-изолятор» для кластеров ртути наблюдается при $N=20$ и $N=102$ атомов. Наночастицы магния, как и наночастицы других металлов, имеют много новых фармакологических свойств, которые зависят от формы, размера, методов получения, способа хранения.

В работе [1] исследованы особенности образования металлических наночастиц в γ -облученных кристаллах LiF и NaF под действием света и температуры. Спектры поглощения γ -облученного кристалла LiF показывают, что в кристалле присутствуют интенсивные F -полосы поглощения - с максимумом в области 250 нм и F_2 -полосы поглощения - с максимумом в области 445 нм (оптическая плотность больше 10). Наблюдаются и агрегатные центры окраски: R_1 - ($\lambda_{max}=320$ нм), R_2 - ($\lambda_{max}=376$ нм) и N -центры (максимум около 540 нм). Авторы [1] отмечают, что металлические наночастицы дают широкие полосы поглощения в области 420-520 нм.

В смешанных кристаллах могут образовываться наночастицы как основного, так и примесного металла. В работе [1] указывается, что это могут быть наночастицы лития (основной металл) и магния (примесной металл). Наночастицы обоих металлов могут иметь форму, которая отличается от сферической. В [1] наблюдали образование в процессе термического отжига γ -облученного кристалла LiF : Mg, OH протяженные дефекты плоской формы в виде пластинок. Для идентификации центров окраски в обработанных кристаллах со сложными спектрами поглощения необходимо иметь вычисленные характеристики полос ослабления (поглощения) такими центрами окраски.

В [2] вычислены спектры ослабления света сферическими наночастицами магния в кристалле фтористого лития.

Расчет спектров поглощения света сфероидными магния. В настоящей работе представлены вычисленные спектральные зависимости коэффициентов ослабления света эллипсоидальными частицами магния в кристалле LiF и бензине. Для системы «бензин – Mg» вычисленные спектры сравниваются с экспериментальными данными. Исследовано также влияние окисной пленки MgO на спектры поглощения. Проведенные расчеты позволяют лучше понять процессы в кристаллах при различных воздействиях на них и получать наночастицы с заданными свойствами.

Для вычисления коэффициентов ослабления света совокупностью эллипсоидных частиц магния мы воспользуемся формулами R. Gans [3]. Согласно работе [3] коэффициент ослабле-

ния света совокупностью сфероидальных частиц с комплексным показателем преломления $m(\lambda)$, погруженных в среду с показателем преломления $m_0(\lambda)$, равен

$$k_0 = C \cdot \frac{6\pi}{\lambda} m_0 \left(-\text{Im} \left(\frac{a_1}{3} + \frac{2a_1^1}{3} \right) \right), \quad (1)$$

где α_1 - электрический момент эллипсоидальной частицы, причем

$$\alpha_1 = \frac{(m^1)^2 - 1}{3 + ((m^1)^2 - 1) \cdot 3L_1}, \alpha_1^1 = \frac{(m^1)^2 - 1}{3 + ((m^1)^2 - 1) \cdot 3L_2}. \quad (2)$$

Величины L_1 и L_2 в уравнении (2) зависят от отношения осей сфероида (A , B и C полуоси; $B = C$).

Для удлиненного сфероида имеем $A > B$ и

$$L_1 = \frac{1 - e^2}{e^2} \left(\frac{1}{2e} \ln \frac{1+e}{1-e} - 1 \right); e = \left(1 - \left(1 - \frac{B}{A} \right)^2 \right)^{0,5};$$

для сплюснутого ($B > A$):

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

В обоих случаях $L_2 = (1 - L_1)/2$ (сферы имеют $L = 1/3$).

Для учета размерных эффектов при расчете коэффициентов ослабления излучения эллипсоидальными частицами можно использовать значение эффективного радиуса сферической частицы R_3 . Его величину можно оценить из равенства масс эллипсоидальной и сферической частиц. Из этого равенства находим

$$\frac{4}{3} \pi AB^2 \cdot \rho = \frac{4}{3} \pi R_3^3 \rho; R_3 = (AB^2)^{1/3}.$$

Здесь учитывали для сфероидов $B = C$; ρ - плотность вещества частиц.

При известном значении R_3 частота релаксации электронов проводимости в эллипсоидной частице определяется равенством

$$\frac{1}{\tau} = \sum \frac{1}{\tau_i} + \frac{U_F}{R_3}. \quad (3)$$

Оптические константы магния, необходимые для расчетов спектров поглощения света наночастицами, даны в работе [2]. Показатель преломления бензина мы вычисляли по следующей дисперсионной формуле [3]

$$m_o = 1,4750 + \frac{5977,5}{\lambda^2} + \frac{4,0221 \cdot 10^8}{\lambda^4},$$

где λ выражено в нм.

Оптические константы магния, необходимые для расчетов спектров поглощения света наночастицами, даны в работе [2]. Показатель преломления бензина мы вычисляли по следующей дисперсионной формуле [13]

$$m_o = 1,4750 + \frac{5977,5}{\lambda^2} + \frac{4,0221 \cdot 10^8}{\lambda^4},$$

где λ выражено в нм.

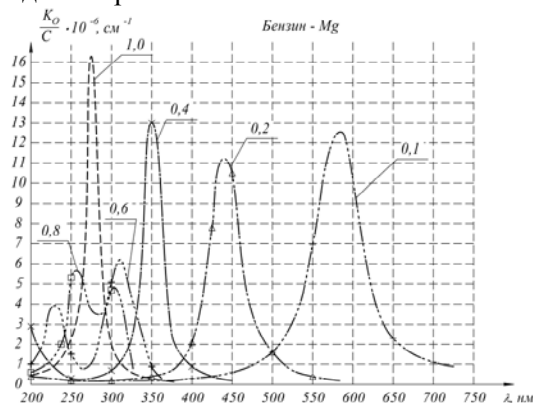


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициентов ослабления света вытянутыми сфероидами магния в бензине. Цифры у кривых показывают отношение полуосей сфероида B/A

На рис. 1 показана спектральная зависимость коэффициентов ослабления света совокупностью не ориентированных вытянутых сфероидов лития в кристалле фтористого лития.

Характеристики полос ослабления приведены в табл. 1.

Характеристики полос ослабления света вытянутыми сфероидами магния в бензине

B/A	λ_1 , нм	H_1 , нм	λ_2 , нм	H_2 , нм
1,0	275	20	275	20
0,8	260		310	
0,6	255	16	350	35
0,4	228	38	432	37,5
0,2	232	30	645	42

На рис. 2 показаны спектры поглощения света сплюснутыми сфероидами магния в бензине. Характеристики этих спектров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики вычисленных коллоидных полос поглощения света сжатыми сфероидами магния в бензине

A/B	λ_{1m_2} , нм	H_1 , нм	λ_{2m_2} , нм	H_2 , нм
1,0	275	20	275	20
0,8	258	40	305	42
0,6	230	32	308	42
0,4			350	22
0,2			440	50
0,1			485	70

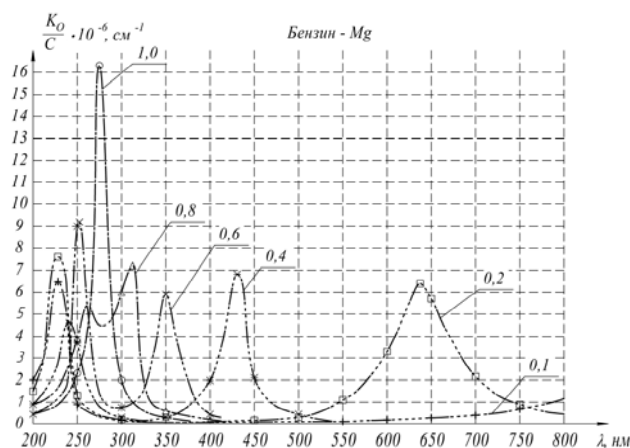


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициентов ослабления света сжатыми сфероидами магния в бензине. Цифры у кривых показывают отношение полуосей сфероида A/B

Из данных рисунков и таблиц видно, что для сферических частиц магния имеется одна полоса поглощения с $\lambda_{\text{max}}=275$ нм. Для вытянутых и сплюснутых сфероидов эта полоса расщепляется на две полосы: одна полоса сдвигается в сторону больших, а другая - в сторону меньших длин волн. Кроме того, из этих рисунков видно, что, меняя размер и форму частиц магния, можно перекрыть весь спектр видимого диапазона.

В работе [10] задача поглощения и рассеяния света изотропным однородным сфероидом произвольного размера решена путем разложения рассеянного электромагнитного поля по векторным сфероидальным гармоникам с последующим определением коэффициентов ослабления и рассеяния. Этот способ аналогичен способу, который используется в случае шара [11].

Расчет коэффициентов поглощения сферическими частицами Mg с оболочкой из MgO. При приготовлении коллоидных растворов магния в воде и бензине возможно образование на частицах слоя окисла магния MgO определенной толщины. Для выяснения влияния толщины оболочки из MgO на частицах магния вычислили спектральную зависимость коэффициента ослабления света совокупностью сферических частиц Mg, покрытых слоем окисла магния толщины Δ .

При радиусе ядра (Mg) R_j радиус оболочки равен $R_0=R_j+\Delta$. Все расчеты были выполнены по формулам работы [12]. Для частиц с $R_0 \ll \lambda$ («мельчайшие частицы») можно пользоваться формулой (18) работы [12]. Эту формулу мы преобразовали к следующему, удобному для вычисления виду

$$k_0 = C \frac{6\pi}{\lambda} m_0 \operatorname{Im} \left(-\frac{q^3 \cdot A + 1 + B}{q^3 \cdot A \cdot B + 2} \right), \quad (4)$$

$$A = \frac{m_1^2 + 2}{m_1^2 - 1}, B = \frac{m_2^2 + 2}{m_2^2 - 1}, \quad (5)$$

$$m_1^2 = \frac{\varepsilon_{1\beta} - i\varepsilon_{1\beta}}{\varepsilon_{10}^2 - i\varepsilon_{20}}; m_2^2 = \frac{\varepsilon_{10} - i\varepsilon_{20}}{m_{0C}^2}, \quad (6)$$

где $\varepsilon_{1Я} = n_{Я}^2 - \varkappa_{Я}^2$ - действительная часть диэлектрической проницаемости вещества ядра (n и \varkappa - соответственно показатели преломления и поглощения); $\varepsilon_{2Я} = 2n_{Я} \varkappa_{Я}$ - мнимая часть диэлектрической проницаемости вещества ядра; $\varepsilon_{10} = n_0^2 - \varkappa_0^2$ и $\varepsilon_{20} = 2n_0 \varkappa_0$ - действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости вещества оболочки; m_{0C} - показатель преломления среды, в которую погружены коллоидные частицы (в нашем случае бензин), $q=R_0/R_{Я}$ (рис. 3).

На рис. 3 показано вычисленную спектральную зависимость коэффициента поглощения света наночастицами магния с оболочкой из MgO в бензине. При расчете показатель преломления MgO определялся по формуле, данной в работах [5,9]

$$m_0 = (2,9565 - 0,01062 \cdot \lambda^2 - 0,00002050 \cdot \lambda^4 + \frac{0,02196}{\lambda^2 - 0,01428})^{0,5}, \quad (7)$$

где λ - в мкм.

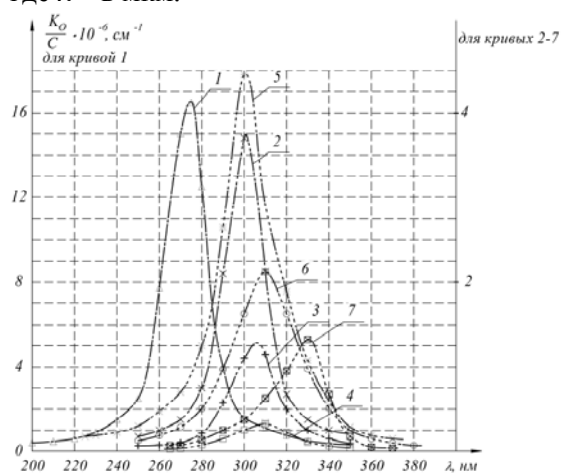


Рис. 3. Влияние оболочки из MgO толщиной $\Delta=R_0-R_{Я}$ на спектры поглощения света системой «бензин-Mg»: 1 - $R_{Я}=5$ нм, 2 - $R_{Я}=5$ нм, $R_0=7,5$ нм, 3 - $R_{Я}=5$ нм, $R_0=10$ нм, 4 - $R_{Я}=5$ нм, $R_0=15$ нм, 5 - $R_{Я}=10$ нм, $R_0=12,5$ нм, 6 - $R_{Я}=10$ нм, $R_0=15$ нм, 7 - $R_{Я}=10$ нм, $R_0=20$ нм

Для рассмотренной спектральной области поглощение света массивным MgO не учитывалось, т.е. $\varkappa=0$.

Из рис. 3 видно, что наличие оболочки из MgO на сферических частицах Mg сдвигает максимум коллоидной полосы в длинноволновую область спектра. Для частиц с $R_{Я}=5$ нм с оболочкой толщины $\Delta=2,5$ нм это смещение составляет ~ 30 нм, коэффициент поглощения в максимуме полосы уменьшается, а её полуширина увеличивается.

Методика эксперимента. Коллоидные частицы магния в бензине мы получали по методике, описанной в [7]. В настоящей работе, как и в [8], после откачки воздуха под колпаком до давления $\sim 10^{-5}$ мм рт. столба и обезгаживания пространство под колпаком заполнялось аргоном до заданного давления. Испаряющийся магний собирался в расплавленный парафин, который растворялся в бензине. Таким образом, мы получали коллоидный раствор магния в бензине.

Спектры поглощения мы снимали на спектрофотометре СФ-16 - рабочий спектральный диапазон 186-1100 нм.

Обсуждение результатов. Коллоидный магний в бензине мы получали также ультразвуковым диспергированием с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-А900.

Оптические спектры коллоидного магния в бензине, приготовленного испарением с последующим охлаждением и ультразвуковым диспергированием, мало отличаются. Возможно, это указывает на то, что в обоих случаях частицы имели одинаковый средний размер.

На рис. 4 показаны вычисленные для частиц магния в бензине с $R=5$ нм и $R=10$ нм спектральные зависимости коэффициента поглощения $K_0(\lambda)$ и измеренная оптическая плотность $D(\lambda)$ коллоидного раствора бензин - Mg. Сравнение кривых этого рисунка показывает, что частицы магния в бензине имеют сферическую форму.

Часть парафина с наночастицами магния вплавлялась между двумя стеклянными пластинами на горячей плите.

Пластины сдавливали разными силами. Сдавленный парафин растворяли в бензине.

Можно предполагать, что в результате сдавливания парафина сферические частицы магния приобретали форму сфероидов.

При растворении парафина в бензине они имели разную ориентацию.

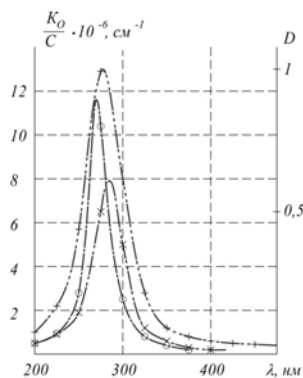


Рис. 4. Измеренная оптическая плотность D и вычисленные спектральные зависимости коэффициента ослабления света сферическими наночастицами магния в бензине. Цифры у кривых показывают радиус частиц в нм

На рис. 5 показано вычисленный (кривая 1) и измеренный (кривая 2) спектры поглощения света сплюснутыми сфероидами магния в бензине.

Вычисленная кривая относится к случаю отношения полуосей сплюснутого сфероида $B/A=0,8$.

Сравнивая кривые 1 и 2, видим, что наблюдается качественное согласие между теоретическими и экспериментальными данными.

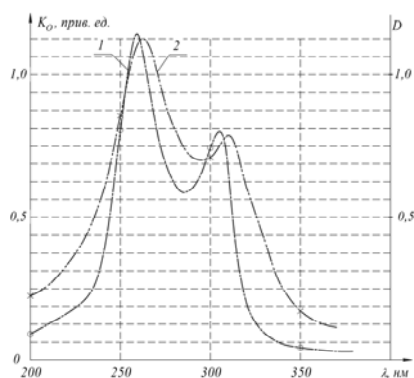


Рис. 5. Измеренный (кривая 2) и расчетный (кривая 1) спектры поглощения света сфероидами магния в бензине. Коэффициент поглощения K_0 дано в приведенных единицах. Кривая 2 вычислена для сплюснутых сфероидов с отношением полуосей $B/A=0,8$

Выводы. Анализ полученных расчетных данных по спектрам поглощения и рассеяния света наночастицами магния в разных средах позволяет сделать следующие выводы.

При идентификации центров окраски различными способами обработанных кристаллов (это касается и облученных γ -радиацией щелочно-галогидных кристаллов Co^{60}) необходимо вычислять спектры поглощения и рассеяния света коллоидными

наночастицами соответствующих металлов. Такой расчет дает возможность теоретически определить спектральное положение коллоидной полосы и ее характеристики.

Спектральная зависимость оптических констант магния такова, что коллоидные полосы поглощения света для сферических частиц располагаются в ультрафиолетовой области спектра. И только для частиц больших размеров они заходят в видимую область спектра. Здесь эти полосы имеют большую полуширину и небольшое значение коэффициента поглощения в максимуме полосы. Однако, полосы поглощения света для сфероидов охватывают всю видимую область спектра. Они имеют малую полуширину и большой коэффициент поглощения в максимуме полосы.

С помощью ультразвукового диспергатора и теплового испарения получают наночастицы магния почти одинакового размера.

Список литературы

1. Брюквина Л.И., Мартынович Е.Ф. Образование и свойства металлических наночастиц лития и натрия с радиационно-созданными центрами окраски // Физика твердого тела. - Том 54. - Вып. 12, 2012. - С. 2248-2253.
2. Рудь Ю.С., Радченко И.С., Малиновская С.И., Белоножко В.Ю. Расчет спектров поглощения и рассеяния света наночастицами магния // Гірничий вісник. - №98, 2014. - С. 120-126.
3. Gans R. Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen // Annalen der Physik. - B. IV, Feige 37. - S. 881-900.
4. Ван де Хюлет Г. Рассеяние света малыми частицами. - Издательство иностранной литературы. - М., 1961. - 536 с.
5. Stephens R.E., Malitson I.H. Index of Refraction of Magnesium Oxide // Journal of Research of the National Bureau of Standards. - Vol. 49. - No 4, 1952. - P. 249-252.
6. Bohren C.F., Huffman D.R. Absorption and Scattering of Light by Small Particles. - New York. - Chichester, 1985.
7. Rud Yu., Ekmanis Yu., Radchenko I. Optical Properties of the Copper Colloidal Particles // Latvian Journal of Physics and Technical Sciences. - No.5, 1997. - P. 3-12.
8. Ген М.Я., Зискин М.С., Петров Ю.И. Исследование дисперсности аэрозолей алюминия в зависимости от условий их образования // Доклады Академии наук СССР. - Т. 127. - №2, 1959. - С. 366-368.
9. Fuchs R. Infrared absorption in MgO microcrystals // Phys. Rev. - B. 18, 1978. - P. 716-7162.
10. Asano S., Jamamoto G. Light scattering by a spheroidal particle // Appl. Opt. - Vol. 14, 1975. - P. 29-49.
11. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Medien speziell kolloidaler Metallösungen // Ann. Phys. - B. 25, 1908. - S. 377-445.
12. Шифрин К.С. Рассеяние света на двуслойных частицах // Известия АН СССР. Серия геофизическая. - №2, 1952. - С. 15-23.
13. Moutzouris K., Papamichael M., Betsis S.C., Stavrakas I., Hloupis G. and D. Triantis. Refractive, dispersive and thermo-optic properties of twelve organic solvent in the visible and near-infrared // Appl. Phys. B. - Vol. 116, 2013. - s. 617-622.

Рукопис подано до редакції 30.04.15