

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

РАСЧЕТ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И РАССЕЯНИЯ СВЕТА НАНОЧАСТИЦАМИ МАГНИЯ

Наночастицы металлов с размерами 1-100 нм обладают статистическими свойствами и в настоящее время находят широкое применение в медицине и в различных областях техники. При этом необходимо знать размер и форму наночастиц. Особенно важным является вопрос, при каких размерах наночастиц происходит переход металл-диэлектрик. Исследование спектров поглощения света наночастицами металлов позволяет ответить на многие вопросы. Оптические методы исследования свойств наночастиц занимают особое место, так как при этом не производится никакого физического воздействия на частицы. Знание вычисленных спектров поглощения света наночастицами и сравнение их с экспериментальными данными для центров окраски разными способами обработанных и облученных кристаллов позволяет идентифицировать эти центры.

В настоящей работе вычислены спектры ослабления (рассеяние-поглощение) света сферическими наночастицами магния в различных средах (системы MgF_2 -Mg, LiF-Mg, бензин-магний). Спектральные зависимости коэффициентов ослабления сферическими наночастицами вычислялись по полным формулам Г.Мие. Оптические постоянные магния можно описать классической теорией оптических свойств металлов, основанной на модели свободных электронов, разработанной Друде, Зинером, Кронигом. При этом плазменная частота $\omega_p^2 = 137,09 \cdot 10^{30} \text{ c}^{-2}$, скорость электронов на уровне Ферми $U_F = 1,25 \cdot 10^{15} \text{ нм/с}$, частота релаксации электронов $1/\tau = 0,05 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$. Мы нашли, что максимумы полос ослабления расположены $\lambda_{\max} = 270 \text{ нм}$ для системы бензин-магний, $\lambda_{\max} = 440 \text{ нм}$ для системы LiF-Mg. Для системы наночастиц магния в бензине были измерены спектры поглощения. Сравнение вычисленных экспериментальных данных показывает удовлетворительное согласие между ними.

Вычисленные спектры поглощения и рассеяния света наночастицами магния в различных средах сравниваются с экспериментальными данными, имеющимися в литературе. Такое сравнение позволяет идентифицировать центры окраски.

Ключевые слова: наночастицы магния, спектры поглощения и рассеивания света наночастицами, показатель преломления кристаллами света.

Введение. В развитии современных нанотехнологий значительную роль играют исследования наночастиц металлов. Это вызвано, прежде всего, широким спектром возможностей их применения. Особую роль среди них играют наночастицы магния в связи с их широким применением в медицине, где они играют важную роль в заживлении ран [1-4].

В настоящее время детально исследуются щелочно-галогидные кристаллы, содержащие магний.

При различных воздействиях на такие кристаллы в них образуются несколько центров окраски. Идентификация их затруднительна.

В работе [5] показано, что в кристаллах Li-Mg (0,06 вес.%) после рентгеновского облучения при комнатной температуре появляется ряд полос поглощения в ультрафиолетовой области спектра с максимумами при 225, 250, 270, 310 и 380 нм. Полоса 250 нм соответствует поглощению F -центров, а остальные обусловлены введением магния. Максимумы полос 225 и 250 нм смещаются в коротковолновую область спектра с понижением температуры. При 120К для них λ_m равно 221 и 243 нм соответственно.

Авторы работы [7] полосу с максимумом при 310 нм идентифицировали как Z_2 -полосу на основании наблюдаемого термического преобразования 310 нм центров в 225 нм Z_3 центры при температурах выше 373К. Однако, в [5] отмечается, что такое заключение является не совсем корректным, так как Z_2 - Z_3 -преобразование является чисто электронным процессом, а при таких высоких температурах не исключена возможность ионных процессов.

Авторы работы [5] предполагают, что во фтористом литии при соответствующих условиях протекают процессы восстановления магния и полосу 310 нм можно связать с Mg^+ -центрами, а полосу 221 нм Mg^0 -центрами.

В работе [8] изучали оптические свойства центров магния, которые образуются при напылении металлического магния и MgF_2 . Максимум полосы поглощения находится при $\lambda_m = 250 \text{ нм}$, что согласуется с предсказанием теории Максвелл-Гарнета. В расчетах использовали показате-

тель преломления MgF_2 $m_o=1,4$, что не совсем корректно, так как m_o с учетом дисперсии обычно повышается в ультрафиолетовой области.

Из этого обзора ясно, что в литературе нет четкого представления о том, какие центры окраски отвечают за ту или иную наблюдаемую полосу поглощения в облученных кристаллах с примесью магния. Для интерпретации этих центров окраски надо знать спектральные положения коллоидных полос поглощения. Целью настоящей работы было вычисление спектральных зависимостей коэффициентов ослабления k_o и рассеяния k_p света совокупностью частиц магния в разных средах. Для вычисления мы воспользовались теорией Mie [9] по оптике коллоидных растворов металлов, которая позволяет, зная оптические константы металла и растворителя, вычислить спектральную зависимость коэффициентов поглощения и рассеяния коллоидных систем. Mie показал, что при вычислении количества света, поглощенного и рассеянного коллоидным раствором металла в среде с показателем преломления m_o , каждый металлический шарик может быть заменен системой из электрических a_N и магнитных b_N диполей. Каждый из диполей является сложной функцией параметра

$$\alpha = 2\pi R m_o / \lambda$$

где (R - радиус частицы, λ - длина электромагнитной волны, падающей на частицу) и оптических констант металлической частицы

$$m = \frac{n}{m_o} - i \frac{\kappa}{m_o},$$

где n - показатель преломления, κ - показатель поглощения, m - комплексный показатель преломления.

Оптические константы магния. Магний имеет гексагональную плотноупакованную решетку с $a=3,2028 \text{ \AA}$, $c=5,1898 \text{ \AA}$. Во всех своих стойких соединениях магний 2-валентен.

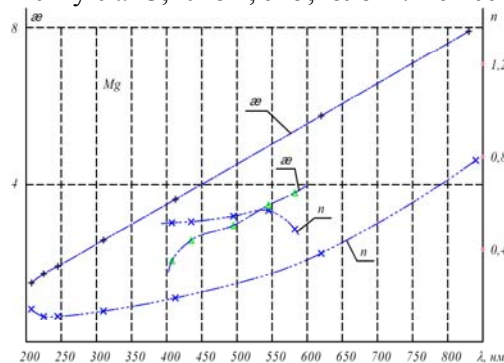


Рис. 1. Спектральная зависимость оптических постоянных n и κ магния по данным различных исследователей

Двухвалентные металлы имеют почти заполненные перекрывающиеся полосы, области поглощения, соответствующие переходам между полосами этих металлов должны лежать ближе к красному концу спектра, чем соответствующие области поглощения в одновалентных металлах.

Систематические исследования оптических постоянных магния в спектральной области 400-620 нм впервые были проведены О'Брайном [10] (см. рис.1).

$$\left. \begin{array}{l} + - + - + - \kappa \\ x - x - x - n \end{array} \right\} \text{ по Landolt - Börnstein [12]}$$

$$\left. \begin{array}{l} 0 - 0 - 0 - n \\ \Delta - \Delta - \Delta - \kappa \end{array} \right\} \text{ по O'Bryan [10].}$$

Он использовал при измерении метод «параллельных поляризаторов» и автоколлимационный принцип. При двукратном отражении от образца под главным углом падения он добивался на выходе плоской поляризации с направлением, перпендикулярным прежнему, благодаря чему пучок на обратном пути гасился входным поляризатором.

Авторы работы [11] для определения оптических констант магния использовали монокристаллы 99,999% чистоты ручной полировки. Они обнаружили на кривых $2n\kappa/\lambda$ (λ) максимум при $\lambda \approx 1480$ нм, а на кривых $(n^2 - n_o^2)$ (λ) - при $\lambda \approx 1980$ нм. В этой работе данные измерений n и κ представлены в мелкомасштабном графике, что затрудняет использования их данных.

На рис. 1 показаны спектральные зависимости коэффициентов $n(\lambda)$ и $\kappa(\lambda)$ для магния согласно данным [12]. На этом же рисунке показаны такие же зависимости из «старой» работы [10]. Из рисунка видим, что новые данные для n значительно меньше старых, а для коэффициента поглощения κ наоборот: новые значения больше старых.

Анализ спектральных зависимостей действительной $\varepsilon_1(\lambda) = n(\lambda)^2 - \kappa(\lambda)^2$ и мнимой $\varepsilon_2(\lambda) = 2n(\lambda) \cdot \kappa(\lambda)$ частей диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_1(\lambda) - i\varepsilon_2(\lambda)$ магния показывает, что они в первом приближении могут быть описаны уравнениями

$$\varepsilon_1 = 1 - f \cdot \frac{4\pi N e^2}{n \left(\omega^2 + \frac{1}{\tau^2} \right)} + \varepsilon_1^b, \quad (1)$$

$$\varepsilon_2 = f \cdot \frac{4\pi N e^2}{m} \cdot \frac{1}{\omega} \cdot \frac{1}{\tau} \cdot \frac{1}{\omega^2 + \omega^2 + \frac{1}{\tau^2}} + \varepsilon_2^b, \quad (2)$$

где N - число свободных электронов в единице объема массивного металла, e и m - заряд и масса электрона, τ - время релаксации, ε_1^b и ε_2^b - действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, обусловленные связанными электронами. Коэффициент f показывает, что только fN свободных электронов в наночастице участвуют в дисперсии.

Плазменная частота электронов в наночастице определяется по формуле

$$\omega_p^2 = f \frac{4\pi N e^2}{m}, \quad (3)$$

т.е. при $f < 1$ она может быть меньше плазменной частоты массивного металла. Уменьшение числа дисперсных электронов в наночастицах обусловлено наличием поверхностных электронов и их связью с окружающей частицу средой. Уменьшение плазменной частоты в наночастице вызывает смещение коллоидной полосы для мельчайших частиц в длинноволновую область спектра.

Особенно простые зависимости для ε_1 и ε_2 имеем из (1) и (2) при $\omega_2 \gg \frac{1}{\tau}$

$$\varepsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} + \varepsilon_1^b = 1 - \frac{\lambda^2}{\lambda_p^2} + \varepsilon_1^b; \quad (4)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \cdot \frac{1}{\tau} + \varepsilon_2^b \quad (5)$$

или с учетом значений ε_1 и ε_2 из табл.1 и при $\omega = \frac{2\pi C}{\lambda} = \frac{1883,6517 \cdot 10^{15}}{\lambda}$ имеем

$$\varepsilon_1 = A\lambda^2 + C = -3,7862 \cdot 10^{-5} + 0,1413\lambda^2, \quad (6)$$

$$\varepsilon_2 = B\lambda^2 + D = 1,9667 \cdot 10^{-8} + 0,4906. \quad (7)$$

В то же время из формулы (3) находим

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m}; \quad N = 6,0222 \frac{d}{A} \cdot 10^{23},$$

где $d = 1,739$ г/см³ - плотность магния; $A = 24,312$ - атомный вес; $z = 2$ - валентность магния.

При $z = 1 \cdot \omega_p^2 = 137,0903 \cdot 1030 \cdot c^{-2} z = 1 \cdot c^{-2}$, при $z = 1 \cdot \omega_p^2 = 274,1805 \cdot 1030 \cdot c^{-2} z = 2 \cdot c^{-2}$.

При известном числе дисперсных электронов в единице объема N находим частоту релаксации

$$\frac{1}{\tau} = \frac{e^2}{m} = 2,8112 \cdot 10^{-4} N \rho = 2,8112 \cdot 10^{-4} \cdot 4,3076 \cdot 10^{22} \cdot 20 \cdot 10^{-6} = 0,05455 \cdot 10^{15} \cdot c^{-1} \cdot c^{-1},$$

где $\rho = 20 \cdot 10^{-6}$ Ом·см – удельное электросопротивление.

Скорость электронов на поверхности Ферми равна $U_F = (h/m) \cdot \sqrt[3]{3\pi^2} \cdot \sqrt[3]{N} = 3,5815 \cdot \sqrt[3]{N}$ (см/с). Для магния $U_F = 1,2554 \cdot 10^{15}$ нм/с.

Величина $1/\tau$ учитывает столкновения электронов проводимости с фононами, с дефектами решетки, с электронами, с примесями

$$1/\tau = \Sigma(1/\tau_i), \quad (8)$$

где $1/\tau_i$ - частота релаксации для отдельного взаимодействия.

При вычислении действительной ε_1 и мнимой ε_2 частей диэлектрической проницаемости для наночастиц по формулам (1) и (2) необходимо учитывать частоту соударений электронов с поверхностью коллоидной частицы. Результаты опытов на тонких пленках показывают, что отражение на границах является диффузным. Такое же отражение предполагается и при отра-

жении электронов проводимости на границе коллоидной частицы. Из (8) для времени релаксации электронов проводимости в коллоидной частице

$$\frac{1}{\tau} = \sum \frac{1}{\tau_i} + \frac{U_F}{R} + U_F \sqrt[3]{N_1}, \quad (9)$$

где N_1 - число примесей в 1 см^3 частицы.

При расчете оптических постоянных наночастиц на ЭВМ с учетом размерных эффектов мы придерживались следующего порядка вводим значения ω_p^2, U_F и $\Sigma(1/\tau_i)$; по формулам

$$\varepsilon_1^f = 1 - f \cdot \left(\omega_p^2 / \omega^2 + \frac{1}{\tau^2} \right) \quad (10)$$

$$\varepsilon_2^f = \omega_p^2 / \omega \left(\omega^2 + \frac{1}{\tau^2} \right) \cdot \frac{1}{\tau} \quad (11)$$

вычисляем действительную ε_1^f и мнимую ε_2^f части диэлектрической проницаемости; определяем ε_1^b и ε_2^b

$$\varepsilon_1^b = \varepsilon_1 - \varepsilon_1^f, \quad \varepsilon_2^b = \varepsilon_2 - \varepsilon_2^f,$$

(они должны храниться в запоминающем устройстве машины до конца расчетов); вычисляем значения $1/\tau$ для каждого R ; по значениям $1/\tau$ рассчитывали $\varepsilon_1^f(\lambda)$ и $\varepsilon_2^f(\lambda)$. Складывая их с величинами $\varepsilon_1^b(\lambda)$ и $\varepsilon_2^b(\lambda)$ получали $\varepsilon_1(R, \lambda)$ и $\varepsilon_2(R, \lambda)$ для наночастиц. Их использовали в дальнейших расчетах коэффициентов ослабления $k_o(R, \lambda)$ и рассеяния $k_p(R, \lambda)$ света наночастицами металлов.

Расчет коэффициентов ослабления и рассеяния света наночастицами магния. По Mie [9] коэффициенты ослабления k_o и рассеяния k_p выражаются через суммы амплитуд парциальных электрических a_n и магнитных b_n колебаний

$$k_o = C \cdot \frac{6\pi}{\lambda_o} m_o R \Sigma_{n=1} (2n+1) \left(\frac{a_n}{2a^3} + \frac{b_n}{2a^3} \right), \quad (12)$$

$$k_p = C \cdot \frac{6\pi}{\lambda_o} m_o 2\alpha^3 \Sigma_{n=1} (2n+1) \left(\left| \frac{a_n}{2a^3} \right|^2 + \left| \frac{b_n}{2a^3} \right|^2 \right) \quad (13)$$

где

$$a_n = \frac{m' \psi_n(m' \alpha) \psi_n'(\alpha) - \psi_n(\alpha) \psi_n'(m' \alpha)}{m' \psi_n(m' \alpha) \cdot \xi_n'(\alpha) - \xi_n(\alpha) \psi_n'(m' \alpha)}, \quad (14)$$

$$b_n = \frac{m' \psi_n(m' \alpha) \psi_n'(\alpha) - \psi_n(m' \alpha) \psi_n'(\alpha)}{m' \xi_n(m' \alpha) \cdot \psi_n'(m' \alpha) - \psi_n(m' \alpha) \xi_n'(\alpha)}. \quad (15)$$

Здесь введены функции Риккати-Бесселя

$$\psi_n(z) = z \cdot J_n(z), \quad \xi_n(z) = z h_n^{(1)}(z) \quad (16)$$

$$h_n^{(1)} = J_n(z) + iy(z), \quad (17)$$

$$J_n(z) = \sqrt{\pi/2z} \cdot I_{n+\frac{1}{2}}(z) \quad (18)$$

$$y_z(z) = \sqrt{\pi/2z} \cdot I_{n+\frac{1}{2}}(z). \quad (19)$$

Все четыре функции удовлетворяют рекуррентным соотношениям следующего вида

$$\psi_{n+1}(z) = \frac{2n+1}{z} \psi_n(z) - \psi_{n-1}(z) \quad (20)$$

Производные функций выражаются через сами функции

$$\psi_n'(z) = \psi_{n-1}(z) - \frac{n}{z} \psi_n(z). \quad (21)$$

По формулам (12)-(21) можно составить программу для соответствующих расчетов на компьютере.

Результаты расчетов спектральных зависимостей коэффициентов ослабления и рассеяния света наночастицами магния

На рис. 2 показаны спектральные зависимости коэффициента ослабления света наночастицами магния в кристалле MgF_2 .

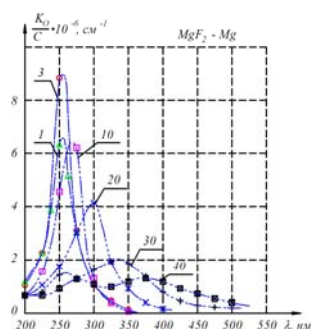


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента ослабления света совокупностью сферических частиц магния в кристалле MgF_2 . Цифры у кривых показывают радиус частиц в нм

Показатель преломления кристалла фтористого магния вычислялся по формуле

$$m_o = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \quad (22)$$

где λ выражено в нм. В расчетах для магния использовали $\omega_p^2 = 137,0903 \cdot 10^{30} c^{-2}$; $U_p = 1,25543 \cdot 10^{15}$ нм/с;

$$1/\tau = 0,05455 \cdot 10^{15} c^{-1}.$$

Показатель преломления кристалла фтористого магния вычислялся по формуле

$$m_o = A + (B/\lambda^2) + (C/\lambda^2), \quad (22)$$

где λ выражено в нм. В расчетах для магния использовали $\omega_p^2 = 137,0903 \cdot 10^{30} c^{-2}$; $U_F = 1,2554 \cdot 10^{15}$ нм/с; $1/\tau = 0,05455 \cdot 10^{15} c^{-1}$.

Характеристики коллоидных полос ослабления света системой MgF_2 -Mg приведены в табл. 1 и рис. 3.

Таблица 1

Характеристики коллоидных полос ослабления света системой MgF_2 - Mg

R, нм	λ_m , нм	H, нм	$(k_0/c) \cdot 10^{-6}, cm^{-1}$
1,0	255	40	6,44
3,0	256	35	8,87
5,0	258	28	10,05
10,0	265	45	6,29
20,0	300	67	4,18
30,0	337		2,12
40,0	375		1,28

Из рис. 2 видно, что наибольшее значение коэффициента ослабления света частицами магния в кристалле MgF_2 имеют сферические частицы радиуса $R=5$ нм. Коллоидная полоса поглощения для этих частиц имеет наименьшую полуширину.

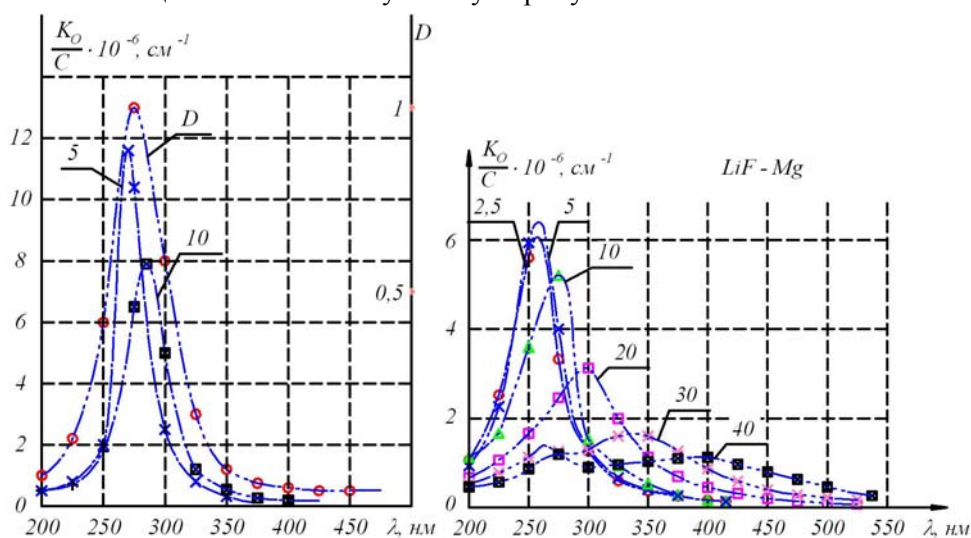


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициента ослабления света совокупностью сферических частиц магния в кристалле LiF. Цифры у кривых показывают радиус частиц в нм

Дальнейшее увеличение размеров частиц, как всегда, приводит к смещению максимума полосы поглощения в длинноволновую область спектра.

Полуширина полосы поглощения при этом увеличивается.

Для частиц с $R \geq 25$ нм появляются побочные максимумы.

За эти побочные максимумы ответственны вторая, третья и т.д. электрические парциальные волны.

Это слагаемые $\frac{a_2}{2a^3}$, $\frac{a^3}{2a^3}$ и т.д. в формуле (12).

Отметим следующий факт: первый побочный максимум появляется для частиц с $R \approx 1$, где l - длина свободного пробега электронов проводимости.

Для магния $l = U_F \cdot \tau = 1,2554 \cdot 10^{15} \cdot 18,33 \cdot 10^{-15} = 23,01$ (нм).

На рис. 3 показано спектральную зависимость коэффициента ослабления света сферическими частицами магния в кристалле фтористого лития.

Характеристики коллоидных полос ослабления света системой LiF-Mg приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики коллоидных полос ослабления света системой LiF - Mg

R , нм	λ_m , нм	H , нм	$(k_0/c) \cdot 10^{-6}$, см ⁻¹
1,0	254	57,4	5,84
2,5	257	55,1	6
5,0	262	53,3	6,01
10	272	56,9	5,32
20	298	84,3	3,07
30	335	124,0	1,69
40	388	159	1,13

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 Co^{60} щелочно-галоидных кристаллов) необходимо вычислять спектры поглощения и рассеяния света коллоидами 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 располагаются в ультрафиолетовой области спектра.

Список литературы

1. Gates B.C., eds. Metal clusters in catalysis. N.Y.: Elsevier.1986.
2. Научные основы и перспективы развития онкологии. Нанотехнологии и наноматериалы в медицине. Сборник материалов XIX (82) сессии Общего собрания РАМН. М.: ОАО «Издательство «Медицина». 2008.
3. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ. 2003.
4. Wilcoxon J.P., Abrams B.L. Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters.// Chem.Soc.Rev.2006. V.35. p.1162-1175.
5. Непомнящих А.И., Раджабов Е.А. Магниево-электронные центры окраски в кристаллах LiF-Mg.// Оптика и спектроскопия.1980. Т.48. Вып.2.с.273-276.
6. Not I.Phys.Lett.1966.V.21.P.124-127.
7. Nink R., Kos H.I. Phys.Stat.Sol.(a).1876. V.35. P.1-4.
8. Sichel E.K.,Gitteman I.I.,Abeles B. Optical properties of granular magnesium films.//
9. Mie G. Beiträge zur Optik trüber Metien speziell kolloidaler Metallösungen. Ann.Phys.,1908, B.25, S.377-445.
10. O'Bryan. The optical constants of several metals in vacuum. J.O.S.A., Vol.26, P.122-127, 1936.
11. Graves R.H., Lenham A.P. Interband absorption in single crustals of Mg, Zn and Cd at 295°K and 82°K. Vol.58, №1, P.126-129, 1968.