

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА ДВУСЛОЙНЫМИ КОЛЛОИДНЫМИ ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ КАЛИЯ И МЕДИ В КРИСТАЛЛЕ KCl

И. С. Радченко и И. В. Петренко

Теоретически исследовано ослабление света двуслойными коллоидными частицами «собственного» (калий) и примесного (медь) металлов в кристалле хлористого калия. С этой целью вычислены коэффициенты ослабления излучения такой системой в спектральной области 500–800 нм. Расчеты показали, что достаточно моноатомного слоя меди на коллоидных частицах калия, чтобы максимум на кривой коэффициента ослабления излучения системой KCl—K сместился в коротковолновую область спектра. Кроме того, уже при относительных толщинах медной оболочки, равных ~1 на калиевой частице, ослабление такими частицами только на ~25% отличается от ослабления излучения системой KCl—Cu.

Спектры поглощения щелочно-галогидных кристаллов с примесью некоторых металлов экспериментально исследовались неоднократно. Здесь можно указать, например, на последние работы [1, 2], где исследовались примесные полосы поглощения меди и свинца в кристалле хлористого калия. Известно [2], что повышение температуры таких кристаллов приводит к возникновению новых полос поглощения, которые отвечают коллоидным центрам окраски примесного металла. Присутствие коллоидных частиц такого типа в кристаллах подтверждено и теоретически [3].

Однако часто наряду с выпадением в осадок атомов примесного металла происходит коагуляция и атомов «собственного» металла. Ввиду того что коагуляция происходит на дефектах кристаллической решетки, это может привести к образованию или коллоидных частиц с распределенными атомами инородного металла,¹ или же к образованию двуслойных коллоидных частиц. На последнюю возможность указывают авторы работы [4], которые подробно исследовали спектры поглощения излучения кристаллами хлористого калия, содержащего коллоидные частицы, обладающие разными свойствами в зависимости от концентрации меди в кристалле.

В настоящей работе теоретически исследуется ослабление излучения совокупностью двуслойных коллоидных частиц типа калий + медь (и наоборот) в кристалле KCl. Результаты расчетов качественно сравниваются с экспериментальными данными работы [4].

Вычисление коэффициентов ослабления излучения

Полное решение задачи о дифракции электромагнитных волн на двуслойной частице, имеющей форму шара, впервые получено Шифриным [5].² Для рассмотрения вопроса о спектральной зависимости коэффициента ослабления от оптических свойств ядра и оболочки частицы удобно поль-

¹ В сложных по химическому составу однофазных веществах возможны три способа размещения атомов: замещение, внедрение и образование новой кристаллической структуры.

² Принятые в настоящей работе обозначения показаны на рис. 1.

зоваться формулами для так называемых «мельчайших» частиц (релевское приближение). В этом случае для частиц, размеры которых много меньше длины волны падающего на частицу излучения, коэффициент ослабления определяется формулой (18) работы [5]. Эту формулу мы преобразовали к следующему (удобному для вычисления) виду:

$$k_0 = C \frac{6\pi}{\lambda} m_a I m \left(-\frac{q^3 A + 1 + B}{q^3 AB + 2} \right), \quad (1)$$

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

$$m_1^2 = \frac{\epsilon_{1a} - i\epsilon_{2a}}{\epsilon_{10} - i\epsilon_{20}}, \quad m_2^2 = \frac{\epsilon_{10} - i\epsilon_{20}}{m_a^2}, \quad (3)$$

$\epsilon_{1a} = n_a^2 - \chi_a^2$ — действительная часть диэлектрической проницаемости вещества ядра (n и χ — показатели преломления и поглощения соответственно), $\epsilon_{2a} = 2n_a \chi_a$ — мнимая часть диэлектрической проницаемости вещества ядра; $\epsilon_{10} = n_0^2 - \chi_0^2$ — действительная часть диэлектрической проницаемости вещества оболочки частицы, $\epsilon_{20} = 2n_0 \chi_0$ — мнимая часть диэлектрической проницаемости вещества оболочки, C — объемная концентрация частиц в кристалле, λ — длина волны падающего на частицу излучения в вакууме, m_a — показатель преломления окружающей среды, $q = r_0/r_a$ (рис. 1).

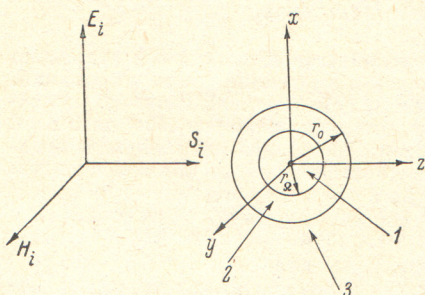


Рис. 1. Рассеяние света двуслойной частицей.

r_a — радиус ядра частицы, r_0 — радиус оболочки, E и H — векторы напряженности электрического и магнитного полей соответственно, S — вектор Пойтинга; 1 — ядро, 2 — оболочка, 3 — окружающая частицу среда.

того, имеется зависимость k_0 от отношения радиусов внешней и внутренней сфер.

Диэлектрические проницаемости меди и калия в спектральной области 500–800 нм, которые использовались в наших расчетах коэффициентов ослабления излучения совокупностью двуслойных коллоидных центров окраски в кристалле KCl, приведены в табл. 1. При этом были исполь-

Таблица 1

Значения диэлектрических проницаемостей меди и калия в спектральной области 500–800 нм

λ , нм	Медь		Калий	
	ϵ_1	ϵ_2	ϵ_1	ϵ_2
500	-5.0820	4.2592	-1.35	0.117
525	-5.2112	4.2830	-1.68	0.130
550	-5.3420	3.4848	-2.01	0.140
575	-7.3640	1.9875	-2.41	0.145
600	-9.3960	1.0438	-2.76	0.150
625	-11.3980	0.8255	-3.10	0.155
650	-13.3056	0.9490	-3.46	0.160
675	-15.3490	0.9625	-3.78	0.165
700	-17.3745	1.0008	-4.12	0.170
725	-19.4500	1.0514	-4.48	0.175
750	-21.3300	1.1088	-4.85	0.180
800	-25.6905	1.2168	-5.51	0.190

зованы экспериментальные данные [6, 7] для меди и последние данные оптических измерений Смита [8] для калия. Показатели преломления меди измерялись на слоях толщиной $150 \div 200$ нм, а показатели поглощения — для слоев от 40 до 60 нм, причем слои наносились на стекло путем испарения в вакууме со скоростью около 3 нм/с при угле падения атомарного пучка около 45° . Авторы отмечают, что данные для κ часто расходятся между собой при использовании разных методик измерения. Это расхождение они приписывают аномальному скин-эффекту. Далее они указывают, что для свежеприготовленных слоев значения n существенно (иногда вдвое) больше, чем для слоев, подвергнутых прогреванию. Эти особенности оптических постоянных меди необходимо иметь ввиду при вычислениях коэффициентов ослабления излучения совокупностью медных коллоидных частиц или частиц с медной оболочкой (или медным ядром).

Оптические постоянные калия, по измерениям Смита [8], относятся к калию при комнатной температуре и довольно хорошо согласуются с моделью свободных электронов с оптической эффективной массой $m^* = 1.16m$ (m — масса свободного электрона). Необходимо заметить, что расчет спектров ослабления излучения системой KCl—K с использованием оптических постоянных калия, полученных Смитом, дает кривую коэффициента ослабления для «мельчайших» частиц с $\lambda_{\max} = 725$ нм, что очень близко к экспериментально наблюдаемому значению 730 нм. Коэффициент преломления кристалла KCl вычисляется по формуле Пашена [9].

$$m_2^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} + \frac{D}{\lambda^2 - E} - \frac{F}{G - \lambda^2}, \quad (4)$$

где $A = 3.86619$, $B = 0.008344206$, $C = 0.0119082$, $D = 0.00698382$, $E = -0.0255550$, $F = 5569.715$, $G = 3292.47$ и λ выражено в микронах.

Рассчитанный по вышеприведенным данным спектр ослабления излучения совокупностью сферических частиц калия с медной оболочкой в кристалле хлористого калия показан на рис. 2. На этом рисунке представлены кривые, вычисленные для нескольких значений отношения радиуса оболочки к радиусу ядра. Кривые рис. 2 показывают, что с увеличением относительной толщины оболочки $\alpha = q - 1$ максимум на кривой коэффициента ослабления совокупностью калиевых с медной оболочкой коллоидных частиц смещается в коротковолновую область спектра, причем достаточно наличия незначительной по толщине медной оболочки, чтобы получить это смещение. Например, при $\alpha = 0.007$ смещение составляет 7.5 нм, при $\alpha = 0.01$ — 15 нм, при $\alpha = 0.03$ — 45 нм, при $\alpha = 0.05$ — 75 нм, при $\alpha = 0.1$ — 110 нм. Таким образом, с увеличением относительной толщины оболочки возрастает и смещение максимума на кривой коэффициента ослабления излучения. Кроме того, кривые рис. 2 показывают, что уже при относительной толщине медной оболочки $\alpha = 0.5$ максимум на кривой коэффициента ослабления расположен почти там, где и максимум для системы KCl—Cu. При этом $(k_0)_{\max}$ в случае двуслойных частиц несколько (на 73% при $\alpha = 0.5$, на 18% при $\alpha = 1.0$ и на 3% при $\alpha = 2.0$) больше, чем максимальное значение коэффициента ослабления «чистыми» медными частицами.

На рис. 3 представлены кривые коэффициента ослабления излучения совокупностью сферических частиц меди с калиевой оболочкой в кристалле хлористого калия. Из этого рисунка видно, что с увеличением толщины калиевой оболочки максимум на кривой коэффициента ослабления излучения совокупностью коллоидных частиц меди с калиевой оболочкой смещается в длинноволновую область спектра. Однако вплоть до $\alpha \approx 0.1$ положение максимума на кривой коэффициента ослабления почти не изменяется. Только начиная с $\alpha \approx 1.2$, происходит довольно значительное смещение λ_{\max} в длинноволновую область спектра. Например, при увеличении q от 1.2 до 1.5 смещение составляет 50 нм, при увеличении q от 1.5 до 2.0 — 55 нм, при увеличении q от 2.0 до 3.0 — 28 нм, при увеличении q от 3.0 до 4.0 — 8 нм и, наконец, при увеличении q

от 4.0 до ∞ (частицы состоят из калия) смещение составляет ~ 10 нм. При этом с увеличением относительной толщины калиевой оболочки коэффициент ослабления увеличивается и уже при $q=4.0$ только приблизительно на 2% меньше $(k_0)_{\max}$ для «чистых» калиевых частиц. Кроме того, при наличии калиевой оболочки (с увеличением толщины последней) полуширина полосы ослабления H уменьшается. Например, при $q=1.5$ $H=0.10$ эВ, при $q=2.0$ $H=0.08$ эВ. Результаты расчетов настоящей работы можно качественно сравнить с экспериментальными данными работы [4]. Предполагая, как и авторы этой работы, что наблюдаемые

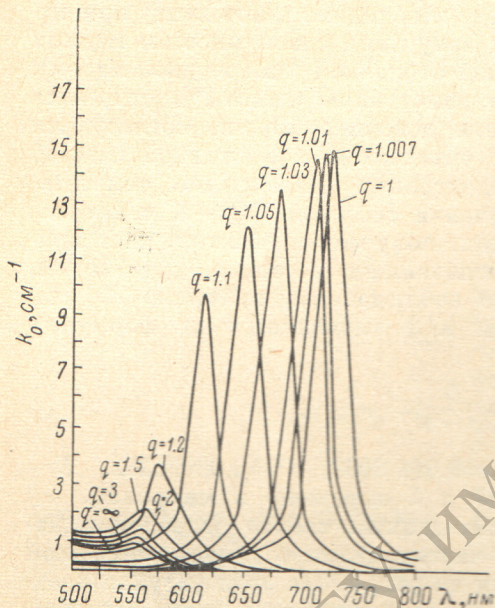


Рис. 2. Спектр ослабления излучения кристалла, содержащего коллоидные центры окраски калия с медной оболочкой.

Здесь и далее объемная концентрация $C=10^{-6}$.

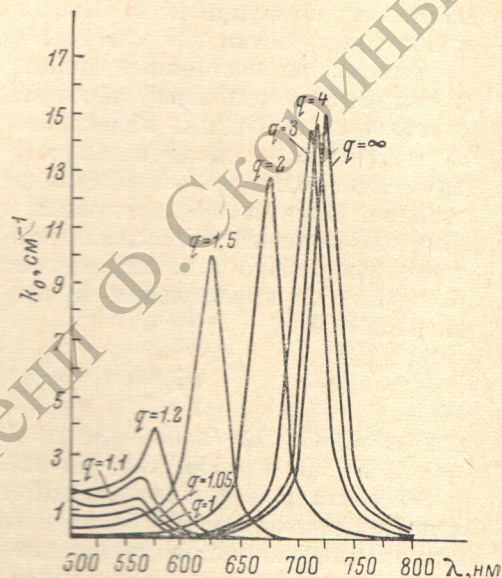


Рис. 3. Спектральная зависимость коэффициентов ослабления излучения кристаллом KCl, содержащим коллоидные частицы меди с калиевой оболочкой.

ими полосы поглощения в кристалле KCl с примесью меди вызваны калиевыми частицами с медной оболочкой, и, комбинируя данные табл. 1 работы [4] с нашими расчетными данными, мы по положению максимума на кривой коэффициента поглощения нашли отношение радиусов оболочки и ядра. По полуширине экспериментальных полос поглощения был найден размер ядра. При этом предполагалось, что электроны проводимости диффузно рассеиваются медной оболочкой. Результаты такого сравнения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики полос ослабления излучения для калиевых с медной оболочкой коллоидных частиц в кристалле хлористого калия

λ , нм	H , эВ	q	r_0 , нм	$r_{\text{я}}$, нм
725	0.28	1.000	5.0	5.0
713	0.24	1.007	7.5	7.2
707	0.18	1.010	10.0	9.6
680	0.15	1.030	12.0	11.2

Таким образом, наличие в коллоидных частицах даже малых ядер или тонких оболочек, сильно отличающихся по своим оптическим свойствам, приводит к возникновению новых полос в спектре поглощения излучения щелочно-галоидными кристаллами, содержащими такие коллоидные частицы. Спектральное положение этих полос отличается от спектрального положения коллоидных полос поглощения как частицами, состоящими из вещества ядра, так и частицами, состоящими из вещества оболочки.

Литература

- [1] S. Osaо, S. Rokuro, O. Touichi, S. Тоkuо. Technol. Repts. Osaka, Univ., 21, 69, 1971.
- [2] S. C. Jain, S. K. Sai. J. Phys. Soc. Japan, 30, 1760, 1971.
- [3] И. С. Радченко, П. П. Сафоненко. ФТТ, 13, 3706, 1971.
- [4] N. Takeuchi, K. Asami, M. Ishikuro. Japan. J. appl. phys., 9, 1095, 1970.
- [5] К. С. Шифрин. Изв. АН СССР, серия геофиз., 2, 15, 1952.
- [6] L. G. Schulz. J. Opt. Soc. Am., 44, 357, 1950.
- [7] L. G. Schulz, F. R. Tangherlini. J. Opt. Soc. Am., 44, 362, 1954.
- [8] N. V. Smith. Phys. Rev., 183, 634, 1969.
- [9] К. Шефер, Ф. Матосси. Инфракрасные спектры, 41. ОНТИ, 1935.

Поступило в Редакцию 10 октября 1974 г.