

Научная статья
УДК 541.18
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.028

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА МЕЖФАЗНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ, САМОПРОИЗВОЛЬНО ФОРМИРУЮЩЕГОСЯ В МЕЖФАЗНОМ СЛОЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ ЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ

Елена Николаевна Голубина¹, Николай Федорович Кизим²

^{1, 2}Новомосковский институт ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Новомосковск, Россия

¹Elena-Golubina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1024-1687>

²nphk@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2109-2672>

Аннотация

Определена энергия запрещенной зоны материала на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов металлов, самопроизвольно образующихся в межфазной области двух несмешивающихся жидкостей. Показано влияние природы металла и растворителя на энергию запрещенной зоны.

Ключевые слова:

энергия запрещенной зоны, самосборка, межфазный слой

Финансирование:

исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта «Лаборатория “умных” материалов и технологий», проект № FSSM-2024-0005.

Для цитирования:

Голубина Е. Н., Кизим Н. Ф. Оптические свойства материала межфазных образований, самопроизвольно формирующегося в межфазном слое гетерогенной жидкостной системы // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 2. С. 169–172. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.028.

Original article

OPTICAL PROPERTIES OF THE MATERIAL OF INTERFACIAL FORMATIONS THAT IS SELF-ASSEMBLED IN A HETEROGENEOUS LAYER OF A LIQUID SYSTEM

Elena N. Golubina¹, Nicolay F. Kizim²

^{1, 2}Novomoskovsk Institute of Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Novomoskovsk, Russia

¹Elena-Golubina@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1024-1687>

²nphk@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0003-2109-2672>

Abstract

The band gap energy is determined for a material based on di-(2-ethylhexyl) phosphates of metals spontaneously formed in the interfacial region of two immiscible liquids. The influence of the nature of the metal and solvent on the band gap energy is shown.

Keywords:

band gap energy, self-assembly, interfacial layer

Financing:

The research was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the scientific project "Laboratory of Smart Materials and Technologies", project No. № FSSM-2024-0005.

For citation:

Golubina E. N., Kizim N. F. Optical properties of the material of interfacial formations that is self-assembled in a heterogeneous layer of a liquid system // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 2. P. 169–172. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.2.028.

Введение

В последние годы свойства наноматериалов интенсивно изучаются благодаря существующим и/или потенциальным возможностям их применения во многих областях, таких как электроника, катализ, авиация, строительство и др.

Оптические свойства наноматериалов — поглощение, отражение и излучение света — сильно отличаются от свойств объемных материалов; зависят от размера наночастиц, формы и электронной структуры. Эти свойства можно настраивать, изменяя геометрические параметры наночастиц. Эффекты, зависящие от размера, становятся более заметными на наноуровне. Наночастицы золота или CdSe в стекле приводят к красной или оранжевой окраске. Полупроводниковые наночастицы и некоторые оксидно-полимерные нанокомпозиты проявляют флуоресценцию, показывающую синий сдвиг с уменьшением размера частиц [1].

Золотые коллоидные наночастицы отвечают за яркие красные цвета, серебряные частицы обычно желтые. Эти свойства представляли интерес на протяжении столетий, и впервые описаны в работе Майкла Фарадея [2].

В настоящее время возрос интерес к характеристике оптических свойств металлических наночастиц, которые изготавливаются с использованием таких методов, как литография наносфер, электронно-лучевая литография и т. д., которые позволяют производить четко определенные размеры и несферические формы без агрегации [3]. Кроме того, разработаны вариации классических методов мокрой химии, которые дают высокие выходы несферических частиц, особенно стержней [4] и треугольников [5]. Формы и размеры этих частиц охарактеризованы с помощью электронной и сканирующей зондовой микроскопии, а в некоторых случаях определены оптические свойства наночастиц. Однако часто существуют осложняющие факторы в понимании оптических свойств наночастиц, включая наличие слоя растворителя поверх частиц и частиц, которые находятся достаточно близко друг к другу. Хотя экстинкция, поглощение и рассеяние электромагнитного излучения по-прежнему являются основными методами изучения оптических свойств, представляют интерес и другие методы, например энергия запрещенной зоны.

Ранее [6; 7] нами были исследованы структурные и электрические свойства материала межфазных образований, самопроизвольно возникающего в переходной области экстракционной системы водный раствор соли РЗЭ — раствор ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в органическом растворителе. Показано, что электропроводность материалов межфазных образований, перенесенных на стеклянную пластинку, коррелирует с накоплением РЗЭ в переходном слое экстракционной системы.

Целью настоящей работы является оценка влияния природы металла и растворителя на энергию запрещенной зоны материала межфазных образований, формирующегося в динамическом межфазном слое гетерогенной жидкостной системы вода — соль металла — ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота — неводный растворитель.

Экспериментальная часть

При проведении экспериментов использовали соли f -элементов (PrCl_3 , HoCl_3 , GdCl_3 , YbCl_3) и d -элементов (AlCl_3 , BaCl_2 , ZnCl_2), разбавители (гептан, тетрахлорметан и толуол) квалификации х. ч., ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) фирмы Aldrich.

В цилиндрическую ячейку с площадью межфазной поверхности $14,18 \text{ см}^2$ наливали 8 мл водного раствора соли металла. Затем осторожно по стенке ячейки приливали 2 мл раствора стеариновой кислоты в разбавителе. Через заданные промежутки времени стеклянную пластинку размером $3 \times 2,5 \text{ см}$ опускали узким торцом через границу двух несмешивающихся жидкостей, выдерживали 20 с и извлекали из системы. Адгезированный материал высушивали на воздухе. На спектрофотометре ПЭ-5400УФ фиксировали зависимость оптической плотности от длины волны. В спектрофотометре первая ячейка являлась пустой (для стандартизации светового потока), вторая — стеклянная пластинка, а третья — стеклянная пластинка с адгезированным материалом межфазных образований. Для определения края оптического пропускания экстраполировали соответствующую область спектра наклонной прямой и находили λ_{cp} в точке ее пересечения с осью абсцисс.

Энергию запрещенной зоны рассчитывали по уравнению Планка

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda_{cp}} \cdot N_A \cdot$$

Статистическая обработка данных показала воспроизводимость полученных результатов, погрешность не превышала 10 %.

Результаты и обсуждение

При контакте двух несмешивающихся жидкостей, в одной из которых есть катионы металла, а в другой — молекулы ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты, происходит химическая реакция, в результате которой образуется средняя соль, нерастворимая ни в водной, ни в органической фазах и способная накапливаться в динамическом межфазном слое. Она может быть легко извлечена из системы методом, аналогичным методу Ленгмюра — Блоджет.

Представленные на рис. 1 результаты показывают, что ширина запрещенной зоны зависит от размера атома, который увеличивается по группе и уменьшается по периоду Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева. По мере перехода от лантана к лютецию наблюдается лантаноидное сжатие и энергия запрещенной зоны снижается. Низкие значения для ди-(2-этилгексил)фосфата гадолиния можно объяснить «проскоком» электрона на 5d подуровень, поэтому его атомный радиус будет больше, чем атомный радиус других исследованных в данной работе РЗЭ.

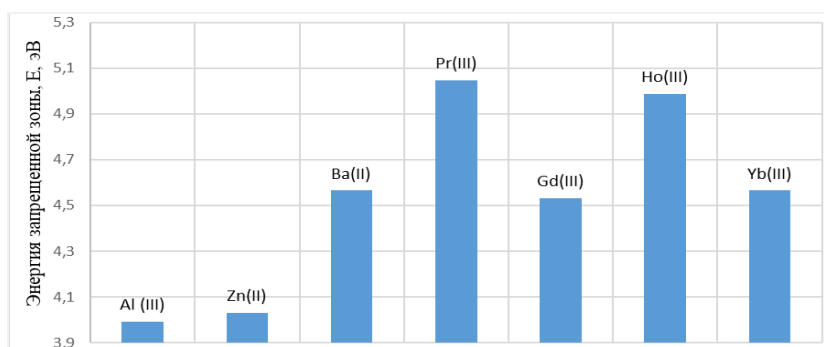


Рис. 1. Влияние природы металла на энергию запрещенной зоны.
Система 0,1 М водный раствор хлорида металла pH = 5,3 / 0,1 М ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота в толуоле. Материал извлечен из межфазного слоя через 50 мин от начала опыта

При замене в системе неводного растворителя с толуола на гептан энергия запрещенной зоны изменяется (рис. 2), что обусловлено изменением полярности растворителя. В случае использования в качестве растворителя толуола образующиеся материалы межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфата металла являются гелеобразными. В случае использования в качестве растворителя гептана материал межфазных образований, гелеобразный, не являющийся однородным, прослеживаются участки с кристаллической структурой.

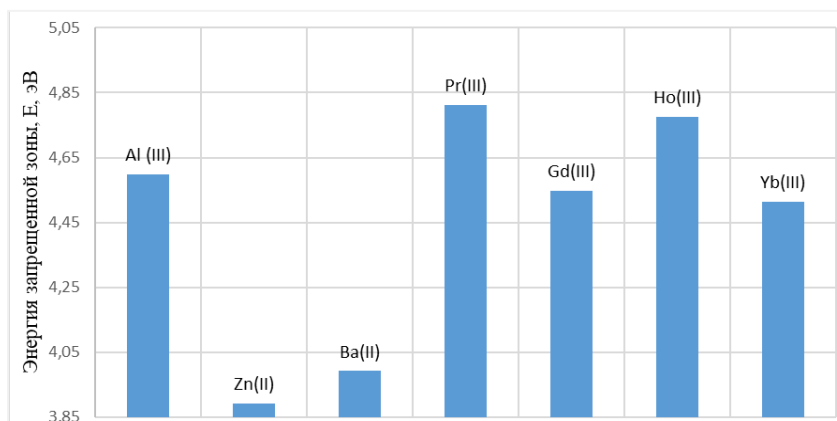


Рис. 2. Влияние природы металла на энергию запрещенной зоны.
Система 0,1 М водный раствор хлорида металла pH = 5,3 / 0,1 М ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота в гептане. Материал извлечен из межфазного слоя через 50 мин от начала опыта

Для объяснения оптических свойств используют потенциал ионизации, который связан с числом атомов. При увеличении числа атомов работа выхода падает, стремясь к предельному значению, соответствующему работе выхода для образцов обычных размеров. Оказалось, что изменение $A_{\text{вых}}$ с диаметром частицы d можно описать формулой:

$$A_{\text{вых}} = A_{\text{вых0}} + 2Ze^2/d,$$

где $A_{\text{вых0}}$ — работа выхода для образцов обычных размеров; Z — заряд атомного ядра; e — заряд электрона.

Выводы

Определена энергия запрещенной зоны материала межфазных образований, самопроизвольно возникающего в динамическом межфазном слое гетерогенной жидкостной системы вода — соль металла — ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота — неводный растворитель. Показана, что энергия запрещенной зоны материала межфазных образований зависит от природы металла и растворителя.

Список источников

1. Sneha Mohan Bhagyaraj, Oluwatobi Samuel Oluwafemi Chapter 1 — Nanotechnology: The Science of the Invisible // *Synthesis of Inorganic Nanomaterials. Advances and Key Technologies. Micro and Nano Technologies*. 2018. P. 1–18.
2. Faraday M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 1857. V. 147. P. 145–181.
3. K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment // *J. Phys. Chem. B* 2003. V. 107, № 3. P. 668–677.
4. Hwang Won-Mi, Lee Chang-Youl, Boo Doo-Wan. Choi Joong-Gill. Separation of Nanoparticles in Different Sizes and Compositions by Capillary Electrophoresis // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2003. V. 24, № 5. P. 684–686.
5. Jin R., Cao Y., Mirkin C. A., Kelly K. L., Schatz G. C., Zheng J.-G. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms // *Science*. 2001. V. 294. P. 1901–1903.
6. Кизим Н. Ф., Голубина Е. Н., Чекмарев А. М. Свойства материала, образующегося в переходном слое экстракционной системы при извлечении редкоземельных элементов // *Журн. физич. химии*. 2013. Т. 87, № 3. С. 517–522.
7. Голубина Е. Н., Кизим Н. Ф. Межфазный синтез: морфология, структура и свойства межфазных образований в системах жидкость-жидкость // *Журн. физич. химии*. 2021. Т. 95, № 4. С. 508–528.

References

1. Sneha Mohan Bhagyaraj, Oluwatobi Samuel Oluwafemi Chapter 1 — Nanotechnology: The Science of the Invisible. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials. Advances and Key Technologies. Micro and Nano Technologies*, 2018, pp. 1–18.
2. Faraday M. The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1857, V. 147, pp. 145–181.
3. K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B*, 2003, V. 107, no. 3, pp. 668–677.
4. Hwang Won-Mi, Lee Chang-Youl, Boo Doo-Wan. Choi Joong-Gill. Separation of Nanoparticles in Different Sizes and Compositions by Capillary Electrophoresis. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2003, V. 24, no. 5, pp. 684–686.
5. Jin R., Cao Y., Mirkin C. A., Kelly K. L., Schatz G. C., Zheng J.-G. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science*, 2001, V. 294, pp. 1901–1903.
6. Kizim N. F., Golubina E. N., Chekmarev A. M. Properties of the Material Spontaneously Formed in Interfacial Layer of System at Extraction of Rare Earth Elements. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2013, V. 87, no. 3, pp. 502–507.
7. Golubina E. N., Kizim N. F. Interfacial Synthesis: Morphology, Structure, and Properties of Interfacial Formations in Liquid–Liquid Systems. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2021, V. 95, № 4, pp. 659–676.

Информация об авторах

Е. Н. Голубина — доктор химических наук, профессор;

Н. Ф. Кизим — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой фундаментальной химии.

Information about the authors

E. N. Golubina — DSc (Chemistry), Professor;

N. F. Kizim — DSc (Chemistry), Professor, Head of the Department of Fundamental Chemistry.

Статья поступила в редакцию 03.06.2025; одобрена после рецензирования 24.06.2025; принята к публикации 08.07.2025.
The article was submitted 03.06.2025; approved after reviewing 24.06.2025; accepted for publication 08.07.2025.