

Н. Е. ВЕДЕНЕЕВА

ЦЕНТРЫ СВЕЧЕНИЯ И ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ ДЫМЧАТОГО КВАРЦА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 9 III 1948)

Работами последних лет (¹ — ¹¹) внесено довольно много нового в сведения о свойствах дымчатого кварца. На основании всех полученных данных можно думать, что тесно связанные с явлениями люминесценции явления возникновения и распада центров дымчатой окраски обусловлены электронными процессами, очень близкими к процессам в кристаллофосфорах.

Сопоставив и анализируя весь известный опытный материал, автор пришел к выводу, что уже сейчас можно наметить предварительную схему связи указанных явлений между собою, несмотря на то, что вопрос о том, какие именно примеси, входя в решетку кварца, создают условия для появления дымчатой окраски, следует считать пока (из-за отсутствия надежных анализов) вполне открытым.

Постараемся выяснить, какое из высказываемых ниже предположений лучше согласуется с опытом.

А. Явления люминесценции и окрашивания не связаны между собою и относятся к двум разным типам электронных процессов в кристалле.

Б. Центры окраски — разновидность возбужденных центров фосфоресценции.

В первом случае есть две возможности: 1) атомы активаторы люминесценции и атомы, возле которых возникают центры окраски, принадлежат разным элементам; 2) центры свечения и центры окраски статистически распределяются между одними и теми же атомами примеси, следуя законам вероятности. Последнее предположение трудно мирится со следующими фактами. Принято различать природную (п. о.) и искусственную (и. о.) окраски. В видимой области* для одного и того же кристалла** спектры этих окрасок идентичны (⁹, ²). Обоим им сопутствует одинаковое изменение упругих связей в решетке кварца в сторону их ослабления (³, ⁴). В одном и том же кристалле скорость выцветания и. о. всегда больше, чем п. о. (³, ⁷, ²²). Это различие не принципиального характера, так как скорости выцветания самой п. о. в разных кристаллах могут заметно различаться (⁹, ²²).

Наряду с этим наблюдается следующее: кристаллы с п. о. слабо термолюминесцируют, но приобретают способность ярко светиться после обесцвечивания и искусственного облучения. Если предположение А₂ справедливо, то этому явлению можно было бы дать такое истолкование. Пусть a_1 и a_2 — вероятности образования центров све-

* Для ультрафиолетовой области нет надежных количественных данных.

** У разных кристаллов иногда наблюдаются некоторые различия в ходе кривой абсорбции необыкновенной волны (⁹).

чения и центров окраски возле данного атома, а b_1 и b_2 — соответственные вероятности их распада. Пусть b_1 и b_2 сильно различаются, но, вообще говоря, очень малы при температурах ниже 100°C . Тогда в лабораторных условиях отношение концентрации центров обоого рода было бы близким к a_1/a_2 . При геологических масштабах времени играли бы роль и величины b_1 и b_2 . Если бы это было так, то наблюдаемое в опыте увеличение концентрации центров фосфоресценции при искусственном окрашивании должно было идти за счет понижения концентрации центров окраски. На деле же и. о. никогда не бывает светлее природной*. У самых темных природных образцов интенсивности обеих окрасок в лучшем случае одинаковы (^{9,22}).

Такое противоречие данным опыта позволяет отбросить предположение A_2 . Оставляя пока в стороне вариант A_1 , будем теперь считать центры окраски возбужденными центрами фосфоресценции. В этом случае различие в поведении и. о. и н. о. придется искать в различии интенсивности процессов тушения, очевидно, более представленных в случае последней.

В связи с этим приобретают интерес неопубликованные опыты Г. Г. Леммлейна и автора. 80 минералогически изученных образцов бесцветного кварца** и образцы обесцвеченного дымчатого кварца были испытаны на способность окрашиваться (²) и люминесцировать. Опыты подтвердили ранее сказанное и показали следующее:

а) Яркая зеленовато-голубая (¹⁰) термолюминесценция наблюдается только на искусственно окрашенных образцах, полученных облучением природных бесцветных и обесцвеченных дымчатых кристаллов.

б) Не окрашивающиеся образцы, как правило, не светятся, но встречается исключение для гидротермального и особенно рудного кварца (в этих случаях цвет свечения обычно не имеет зеленоватого оттенка).

в) Катодолюминесценция*** отсутствует у интенсивно окрашенных кристаллов, но появляется, когда последние обесцвечены.

г) Бесцветные от природы кристаллы светятся, если они способны к окраске. Исключения встречаются опять-таки среди рудного и гидротермального кварца как бесцветного, так и слабо окрашенного.

д) У способных к окраске кристаллов катодолюминесценция быстро (6—10 сек.) и необратимо угасает**** (аналогичное, слабо выраженное явление отмечается Фронделем (³) для рентгенолюминесценции).

е) У неспособных к окраске кристаллов это явление отсутствует или слабо выражено.

Угасание свечения стоит в согласии с пунктом в), поскольку катодные лучи должны несомненно (^{5,7}) вызывать окрашивание того слоя, куда они проникают. Отсюда можно заключить, что с образованием центров окраски связано появление процессов тушения.

Нам кажется, что в случае дымчатого кварца условия для этого могут создаваться причинами структурного порядка.

Отмечено (¹), что при интенсивном прокрашивании кварца линии рентгенограммы расширяются. По аналогии с выводами Боас (¹²) для пластически деформированных кристаллов это расширение можно приписать искажению структуры решетки возле атомов активатора и деформации тетраэдров SiO_4 . Это тем более вероятно, что сильному прокрашиванию сопутствует заметное обогащение кристалла энергией (⁴) и изменение упругих связей в кристалле (³).

Местные искажения структурного порядка, нам кажется, вероятны еще и потому, что для групп SiO_4 в решетке кварца, связанной

* Если условия облучения гарантируют достижение „насыщения“.

** Из коллекций музея АН СССР и личной Г. Г. Леммлейна.

*** Установка Института минерального сырья на 10 kV.

**** Свечение можно восстановить нагреванием кристалла на горелке.

силами гомео-гетерополярного типа (14), допускается возможность ионной структуры $\rightarrow \text{Si}+\text{O}^-$ (15). Смещение ионов в поле электрона учитывается зонной теорией, а применительно к F-центрам приводит даже к понятию „полярона“ (16).

Если красящие центры дымчатого кварца представляют образования, захватывающие много атомов решетки, то вызываемое ими изменение периодичности потенциала вряд ли укладывается в рамки допустимого обычной схемой зонной теории. Естественно поэтому, что и схема перехода электрона с локального уровня на уровень активатора нуждается в этом случае в дополнениях*.

Интересно отметить в связи со сказанным, что, с одной стороны, согласно В. В. Антонову-Романовскому, процесс тушения может повести к вырождению бимолекулярной кривой распада в экспоненту (17), а с другой стороны, наши опыты показывают, что на изотермах выцветания дымчатого кварца отчетливо регистрируются участки с показательным ходом распада (2, 22).

В итоге мы приходим к выводу, что предположение Б не противоречит данным опыта и постулирует возможность центров фосфоресценции, которым, по видимому, значительно сильнее обычного сопутствует искажение решетки полем электрона. Этим не исключается возможность того, что наряду с „аномальными“ центрами могут быть представлены и центры обычного типа. Пункты б), в) и г) и ряд литературных данных (11, 7) говорят в пользу такого предположения. Оно в известной мере оправдано и геохимическими данными. Сильно окрашивается кварц из гранитных пегматитов. К числу элементов кислых магм относится Mn (18), тогда как гидротермальные жилы, часто бывающие рудными, со слабо окрашивающимся кварцем характеризуются наличием тяжелых элементов (Cu, Ag, Pb и т. п.). В связи с этим можно считать, что предположения Б и А₁ в известном смысле совместимы друг с другом.

Показать, что второе из них — в его бозоговорочном толковании — не противоречит опытным данным, труднее всего, так как по этому вопросу имеется лишь ряд мелких наблюдений, собственных и разбросанных в литературе, плохо согласующихся с тем, что центры окраски не имеют отношения к центрам фосфоресценции. По этой причине вопрос о варианте А₁ мы оставляем открытым.

Возвращаясь к вопросу о различиях и. о. и п. о. и принимая вариант Б, приходится констатировать следующее: 1) в случае п. о. относительно сильнее представлены более глубокие уровни прилипания; 2) вероятность ухода электрона с локального уровня с излучением светового кванта является функцией глубины уровня и падает с ее возрастанием.

Почему в природных условиях чаще представлены более глубокие уровни, а в лабораторных наоборот? Имеем ли мы здесь нечто подобное сказанному выше по поводу термолюминесценции, или не исключена возможность непосредственного перехода электронов с более высоких на более низкие уровни прилипания в результате длительного воздействия слабого теплового движения, недостаточного для переброски электрона в полосу проводимости? Можно ли надеяться получить „природную“ окраску, выдерживая кристалл с и. о. при температурах, достаточно высоких, но не угрожающих заметным выцветанием? Опыты пока не дали положительного ответа на эти вопросы.

Где искать электроны, за счет оптических переходов которых создается поглощение в видимом и ультрафиолетовом спектре: на локальных уровнях или в искаженных участках решетки с их изменен-

* С этой точки зрения представляют интерес данные М. Л. Кац (13) для F-центров.

ными энергетическими уровнями? Наши опыты показали, что скорости выцветания при нагревании в темноте и на ярком свете одинаковы. Трудно поэтому считать первое предположение вероятным. В пользу второго, по нашему мнению, говорит ряд соображений и фактов. Мы думаем, что смещение ионов кремния и кислорода в поле электрона, сопутствующее ослаблением связей, должно вызывать сдвиг полос поглощения кварца в длинноволновую область*. Поскольку дефектность тетраэдров должна убывать к периферии деформированного участка, можно ожидать, что значения этих сдвигов неодинаковы, чем и может объясняться характерный для дымчатого кварца сплошной, без резких максимумов спектр, захватывающий ультрафиолетовую, видимую и часть инфракрасной области, причем знак дихроизма соответствует знаку оптической индикатрисы⁽⁹⁾.

Мы считаем поэтому второе предположение более правдоподобным.

Образования, подобные красящим центрам дымчатого кварца, надо думать, не единичны. Невольно приходит на мысль сопоставить их с центрами характерной для каждой основы окраски, появляющейся при растирании ланардовских фосфоров⁽²⁰⁾. Последнее должно вызывать пластические деформации, возможно, и двойникование, а следовательно, и изменение состояния вхождения атома примеси в решетку. Связь между явлениями окрашивания и явлениями двойникования в дымчатом кварце убедительно показана опытами Е. В. Цинзерлинг⁽²¹⁾.

Институт кристаллографии
Академии Наук СССР

Поступило
7 III 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Г. Леммлейн, ДАН, **56**, 849 (1947). ² Н. Е. Веденеева и Л. Г. Ченцова, ДАН, **55**, 441 (1947). ³ C. Frondel, Am. Miner., **30**, 432 (1945). ⁴ C. Frondel, Phys. Rev., **69**, 543 (1946). ⁵ Г. Г. Леммлейн, ДАН, **45**, 272 (1944). ⁶ Г. Г. Леммлейн, ДАН, **43**, 247 (1944). ⁷ Shin Piaw Choong, J. Phys. Radium, (8) **2**, 41 (1941). ⁸ Shin Piaw Choong, Nature, **154**, 516 (1944). ⁹ Н. Е. Веденеева, Тр. Лаб. крист. АН СССР, **2**, 87 (1940). ¹⁰ T. Futagami, Proc. Phys. Math. Soc. Japan, **20**, 458 (1938). ¹¹ M. Alt u. H. Steinmetz, Z. angew. Miner., **2**, 153 (1939). ¹² W. Voas, Helv. Phys. Acta, **10**, 265 (1937). ¹³ М. Л. Кац, ДАН, **58**, 1637 (1947). ¹⁴ R. Brill, C. Hermann u. C. Peters, Naturwiss., **27**, 676 (1939). ¹⁵ Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химич. связь и строение молекул, 1946, стр. 401. ¹⁶ L. Landau, Sow. Phys., **3**, 664 (1933); С. И. Пекар, ЖЭТФ, **16**, 335, 341 (1946); **17**, 868 (1947). ¹⁷ В. В. Антонов-Романовский и Г. Кочергин, ДАН, **24**, 430 (1939). ¹⁸ А. Е. Ферсман, Геохимия, ч. 1, 1944. ¹⁹ Dehlinger, Z. Krist., **66**, 108 (1927). ²⁰ Н. Риль, Люминесценция, 1946, стр. 78. ²¹ Е. В. Цинзерлинг, ДАН, **33**, 368 (1941). ²² Л. Г. Ченцова и Н. Е. Веденеева, ДАН, **60**, № 4 (1948).

* Примером окрашивания, связанного со смещением ионов кислорода, могут служить окислы сурьмы⁽¹⁹⁾.