

П. Н. КОХАНЕНКО и В. Д. ГОЛЬЦЕВ

РАСЩЕПЛЕНИЕ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ИЗБЫТОЧНОГО
МЕТАЛЛА В СУБЛИМИРОВАННЫХ ПЛЕНКАХ СОЛЕЙ*(Представлено академиком А. Н. Терениным 12 V 1952)*

Ранее ⁽¹⁾ было показано, что у ряда солей при большом избытке металла сверх стехиометрического состава появляются очень узкие полосы поглощения, принадлежащие избыточному металлу. Мы попытались внедрить в пленки солей с избыточным металлом дополнительно еще и атомы (или ионы) постороннего металла. При этом, помимо появления полос поглощения постороннего металла, ожидалось и существенное изменение спектра поглощения собственно избыточного металла. Внедрение постороннего металла должно сильно исказить решетку и изменить симметрию электрического поля, в котором находятся частицы избыточного металла. Бете ⁽²⁾ показал, что изменение симметрии поля изменяет и картину расщепления энергетических уровней, внедренных в решетку атомов.

Исследовались CuCl_2 , CuI и AgJ , в которые внедрялись цинк и кадмий. Сублимированные пленки этих солей готовились так, что концентрация внедренного металла постепенно изменялась вдоль реакционной пробирки, расположенной параллельно щели спектрографа. В этом же направлении должен был изменяться и характер искажений решетки, а также, возможно, и симметрия внутри кристаллического поля. Это существенная деталь. Известно, что при наблюдении эффекта Штарка в газе по методу Ло-Сурдо щель спектрографа располагается параллельно направлению градиента поля. Мы надеялись, что при внедрении посторонних металлов удастся получить снимки различных типов расщепления полос в одном и том же образце твердой пленки соли и, возможно, картину перехода их друг в друга.

Внедрение цинка в CuCl_2 . Спектр поглощения избыточной меди в CuCl_2 и в CuCl совершенно одинаков и состоит из узкой полосы у 3790 Å и неразделенного дублета у 3725 Å. При охлаждении пленок до -180° эти полосы находятся у 3850 и 3765 Å, соответственно.

При внедрении цинка наблюдались три различные картины: 1) полоса 3850 Å не изменяется, а дублет 3765 Å переходит в одиночную узкую полосу на том же месте; эта картина является исходной для следующих двух; 2) полоса 3850 Å слабеет, а полоса 3765 Å расщепляется на полосы 3800 и 3750 Å; появляется новая интенсивная полоса 3885 Å и слабая полоса 3680 Å; 3) полоса 3885 Å исчезает, полоса 3850 Å ослабляется, полоса 3800 Å не изменяется, полоса 3750 Å усиливается и смещается до 3735 Å, полоса 3680 Å резко усиливается, и появляется еще одна слабая полоса у 3620 Å.

Подобное усложнение спектра иногда наблюдалось и без внедрения постороннего металла у CuCl_2 , имевшей избыток одной лишь меди.

На рис. 1, 1 и 2 (на вклейке) даны спектры поглощения разных мест одной и той же пленки $\text{CuCl}_2 + \text{Zn}$. Спектр 1 отвечает исходной картине, спектр 2 — картине расщепления. Спектр 4 относится к случаю расщепления полос при отсутствии постороннего металла.

На рис. 2 даны позитивные фотографии перехода одной спектральной картины в другую, полученные для различных пленок $\text{CuCl}_2 + \text{Zn}$. Отчетливо видно, что полоса 3765 Å расщепляется на две компоненты, а с коротковолновой стороны появляется новая полоса 3680 Å.

Эти фотографии весьма похожи на часто приводимые в литературе снимки шарковского расщепления спектральных линий в газе по Ло-Сурдо. Благодаря этим фотографиям установлено, что полосы 3885, 3680 и 3620 Å появляются не в результате расщепления, а в результате снятия запрета с запрещенных переходов.

Внедрение кадмия в CuCl_2 . Наблюдаются две картины: 1) обычные полосы избыточной меди смещаются в коротковолновую сторону на 20 Å, и дублетная полоса переходит в одиночную; 2) полосы смещены в длинноволновую сторону на 30—40 Å, и коротковолновая полоса сильно расщепляется на две перекрывающиеся полосы. Новых полос, как в случае цинка, не появляется.

Внедрение кадмия в CuJ . Полосы поглощения избыточной меди обычно находятся при $+20^\circ$ у 4100 и 3400 Å и при -180° у 4050 и 3360 Å.

При внедрении цинка наблюдаются следующие случаи: 1) указанные полосы исчезают, а с коротковолновой стороны от них появляются дублеты; компоненты дублетов при -180° лежат у первого при 4040 и 3960 Å, у второго — при 3345 и 3315 Å; подобное изменение спектра иногда наблюдалось у CuJ при длительном хранении пленки и без внедрения посторонних металлов; через 2—3 дня хранения обычные полосы меди слабеют и появляются дублеты, через 5—6 дней остаются только интенсивные дублеты; 2) полосы меди исчезают, и появляется интенсивный дублет 3600 и 3580 Å, принадлежащий цинку; при охлаждении пленки до -180° дублет смещается в коротковолновую сторону на 110 Å; 3) появляются два слабых максимума поглощения, возможно, принадлежащие цинку, у 3760 и 3550 Å; при охлаждении до -180° максимумы смещаются в сторону коротких волн на 140 Å; полос меди нет, если же они сохраняются, то смещаются в длинноволновую сторону на 20—30 Å.

Внедрение кадмия в CuJ . Появляется неразделенный дублет у 3900 Å, принадлежащий кадмию и смещающийся при охлаждении пленки до -180° на 75 Å в сторону коротких волн. Полосы меди сохраняются.

Внедрение цинка в AgJ . Полосы поглощения избыточного серебра (4290 и 3340 Å) исчезают. Появляется интенсивный дублет цинка 3520 и 3490 Å (рис. 3). При охлаждении до -180° дублет смещается в сторону коротких волн на 80 Å, и расстояние между его компонентами увеличивается. Помимо дублета, появляется полоса поглощения цинка у 2920 Å. При охлаждении пленки до -180° полоса смещается в коротковолновую сторону на 100 Å и сильно расширяется, видимо, являясь также дублетом. Положение дублета и полосы в различных пленках колеблется в пределах 20 Å.

Внедрение кадмия в AgJ . Появляется неразделенный дублет кадмия с максимумами у 3845 и 3815 Å, смещающийся при охлаждении пленки до -180° в сторону коротких волн на 100 Å. Полосы серебра иногда исчезают, иногда сохраняются.

Пока неясно, обусловлены ли полосы поглощения избыточного металла поглощением атомов или ионов. Неизвестен характер искажений решетки, симметрия и величина полей в ней при большем избытке металла. Неизвестно, как взаимодействует выпавший металл с решет-



Рис. 1. Спектр люминесценции арсената магния, активированного марганца, при разных температурах: *a* — комнатная, *б* — +200°, *в* — температура жидкого воздуха. *I* — ртутный спектр

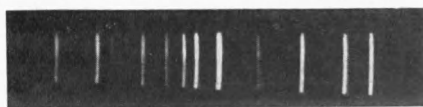


Рис. 2. Спектр возбуждения арсената магния, активированного марганцем

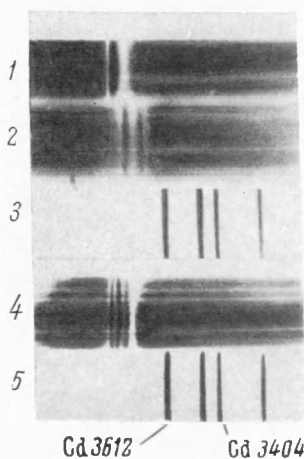


Рис. 3. *1* — поглощение $\text{CuCl}_2 + \text{Zn}$ при -180° , концентрация Zn мала; *2* — другое место той же пленки, концентрация Zn большая, полоса 3765 \AA расщепилась, появилась полоса 3680 \AA ; *3* и *5* — спектры сравнения; *4* — поглощение CuCl_2 при 180° , расщепление и поверхностных слоях пленки, снято в отраженном свете

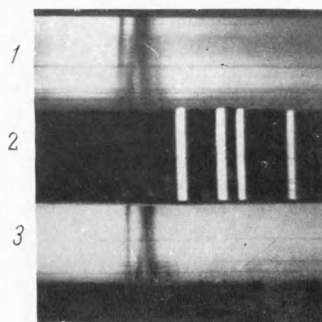


Рис. 4. *1* и *3* — поглощение $\text{CuCl}_2 + \text{Zn}$ при -180° , переходная картина с расщеплением полосы 3765 \AA и появлением полосы 3690 \AA , концентрация Zn увеличивается сверху вниз; *2* — спектр сравнения

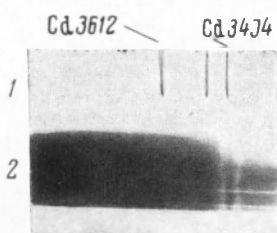


Рис. 5. *1* — спектр сравнения; *2* — поглощение $\text{AgI} + \text{Zn}$ при -180° , дублет Zn $3440, 3390 \text{ \AA}$

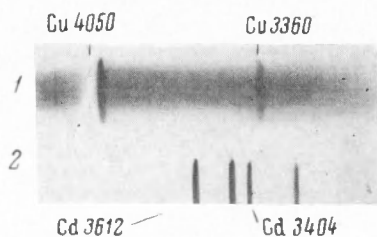


Рис. 6. *1* — поглощение CuI при -180° , необычная интенсивность полос отражения в проходящем свете; *2* — спектр сравнения

кой. Можно, допустив, что избыточный металл распределен в решетке в виде нейтральных атомов, сопоставлять полосы поглощения с переходами в свободном атоме данного металла. При этом, пользуясь теорией Бете и допуская различный характер изменения симметрии поля, можно брать тот или иной тип расщепления уровней и пользоваться запрещенными переходами. Например, у CuCl_2 узкую полосу 3790 Å можно приписать переходу $4s\ 2S_{1/2} - 4p\ 2P_{1/2}$, а дублетную 3725 Å переходу $4s\ 2S_{1/2} - 4p\ 2P_{3/2}$. Компоненты дублета обусловлены расщеплением уровня $2P_{3/2}$. Появляющиеся при усилении расщепления в этой же области три новые полосы можно приписать переходам $3d\ 2D_{3/2} - 5s\ 2S_{1/2}$ и $3d\ 2D_{5/2} - 5s\ 2S_{1/2}$. Дублеты цинка в AgJ у 3500 и 2920 Å можно сопоставить с переходами в атоме цинка $4s\ 1S_0 - 4p\ 3P_1$ и $4s\ 1S_0 - 4p\ 1P_1$. Уровни $3P_1$ и $1P_1$ расщепляется каждый на два подуровня.

Ограничиваясь этими примерами, укажем, что нами у различных соединений наблюдалось свыше 70 различных максимумов поглощения тех или иных избыточных металлов, и все они могут быть интерпретированы подобным образом. При этом получается приемлемая величина смещения полос полем кристалла (от 0,5 до 2,5 эв) в сторону длинных волн относительно их положения в свободном атоме. Именно так К. В. Шалимовой⁽³⁾ были интерпретированы спектры поглощения избыточных металлов в окиси цинка и галогидно-серебряных солях.

Но такая интерпретация не объясняет наблюдаемую во многих случаях необычную для твердого тела узость полос поглощения и наличие избирательного отражения⁽¹⁾, которое в некоторых случаях бывает столь значительно, что даже в проходящем свете преобладает над поглощением (рис. 4). Избирательное отражение свидетельствует, что поглощенная энергия не передается решетке. Можно допустить, что атомы избыточного металла частично (или все) ионизируются и узкие полосы поглощения отвечают внутренним переходам в ионах. Узкие полосы дают избыточные металлы (Cu , Ag , Au , Zn , Cd , Hg), завершающие в периодической системе ряды элементов с достраивающимися d -оболочками. Ионы Cu^+ и Zn^{2+} имеют то же число электронов, что и атом Ni , у которого недостроена внутренняя $3d$ -оболочка и, возможно, будучи внутри кристалла, и такое же распределение электронов по уровням, вследствие ослабления связи между внешними электронами и ядром. Au^+ и Hg^{2+} подобны атому Pt с недостроенной внутренней $5d$ -оболочкой. Ag^+ и Cd^{2+} отвечают атому Pd , у которого заканчивается достройка $4d$ -оболочки. Узкие полосы Ag и Cd дают только в иодистых солях. Крегер⁽⁴⁾ подобным образом интерпретировал узкие полосы поглощения, появляющиеся в $\text{ZnS} \cdot \text{Mn}$ -фосфорах при большом избытке марганца.

Предлагаемая интерпретация, как и первая, не объясняет всех экспериментальных фактов. Нужно отметить, что узкие полосы поглощения избыточных металлов обычно наблюдаются в солях, имеющих структуру с низким координационным числом у катиона, и лежат в области максимумов поглощения, имеющих и в собственном поглощении решетки. Полосы поглощения в других решетках, а также других металлов обычно широкие.

Поступило
3 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. Н. Коханенко. Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 685 (1951). ² Н. Bethe, *Ann. d. Phys.*, **3**, 133 (1929). ³ К. В. Шалимова, *ЖЭТФ*, **21**, 326 (1951); *ДАН*, **78**, 1127 (1951); **80**, 587 (1951); **82**, 575 (1952); **82**, 713 (1952). ⁴ П. Прингсгейм, *Флуоресценция и фосфоресценция*, 1951.