

Н. Е. ВЕДЕНЕЕВА и Е. С. РУДНИЦКАЯ

## ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРА ДЫМЧАТОГО КВАРЦА КАК УКАЗАНИЕ НА СТРУКТУРУ ЕГО КРАСЯЩИХ ЦЕНТРОВ

(Представлено академиком Г. С. Ландсбергом 1 X 1952)

Нами установлено (<sup>1-3</sup>), что центры, создающие дымчатую окраску кварца, являются образованиями либо тождественными, либо близко родственными его возбужденным центрам люминесценции. В обоих случаях роль активаторов играют слабо связанные в решетке катионы, легко смещаемые электрическим полем в направлении структурных каналов, где их подвижность одинакова (<sup>4, 5</sup>). Последнее обстоятельство делает более вероятным первое предположение. В пользу него говорят и новейшие данные по *F*-центрам в щелочных галогенидах (<sup>6, 7</sup>).

В связи со сказанным вопрос о спектре поглощения дымчатого кварца приобретает достаточно общий интерес. В поляризованном свете этот спектр изучен только в области  $\lambda \geq 450$  м $\mu$  (<sup>1, 2, 8</sup>), тогда как для более коротковолновой области данные практически отсутствуют (если не считать не имеющих количественного характера исследований Г. Г. Леммлейна (<sup>9</sup>)). Другие литературные данные не представляют интереса уже потому, что измерения проведены в неполяризованном свете. Кроме того, они неверны, ибо в них не учтены серьезные погрешности, которые вносит кварцевая оптика прибора и осветительной системы (<sup>10</sup>) при работе с дихроичными, т. е. поляризующими свет, объектами; пример — широко цитируемая работа Молер (<sup>11</sup>).

Методом фотографической фотометрии в поляризованном свете нами измерены спектральные кривые нескольких образцов дымчатого кварца. Поляризатор — кварцевая призма Рошона, обращенная к объекту и щели спектрографа своей двоякопреломляющей стороной (небольшие размеры фотометрируемых участков не позволили нам использовать деполяризующие свойства этой призмы (<sup>9</sup>)). Участки кривых от 440 до 520 м $\mu$  измерены объективным спектрофотометром. Фотометрировался всегда в точности один и тот же участок образца, устанавливаемого перед самой щелью прибора. Объектами служили полированные, вырезанные параллельно оптической оси пластинки, ориентировка которых контролировалась коноскопическим методом.

Мы ставили своей задачей выяснить: 1) отражается ли на спектральных кривых глубина уровней прилипания и 2) нельзя ли найти указания на различный состав активаторов в разных образцах кварца.

Для исследования взяты образцы из разных месторождений СССР, т. е. с неодинаковыми примесями в решетке. Каждый образец фотометрировался: 1) в природном состоянии; 2) после прогревания в течение 4 час. при 251°; 3) после полного обесцвечивания при 400° и последующего окрашивания рентгеновскими лучами (Си-антикатод). Кроме того,

измерены кривые совершенно бесцветного образца, при облучении пре-  
вращающегося в морион.

На рис. 1 даны кривые обыкновенной (*o*) и необыкновенной (*e*) волн  
каждого из трех образцов в трех его состояниях. Кривые сходны, но не-

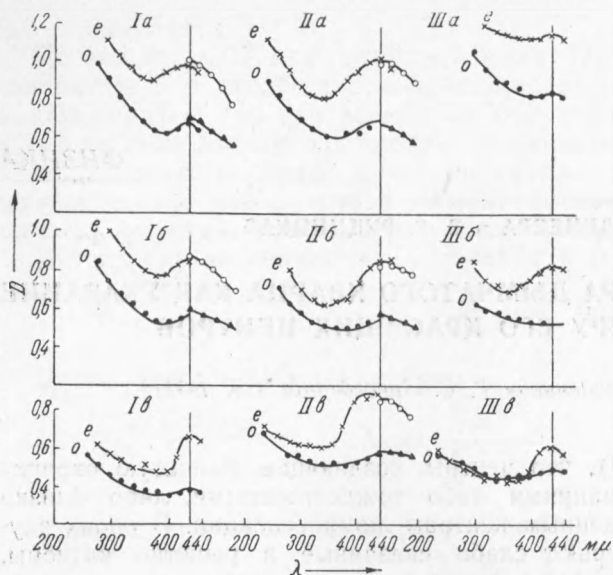


Рис. 1. Спектральные кривые трех образцов кварца (I, II, III) в природном (*a*), выцветшем (*б*) и искусственно окрашенном (*в*) состояниях; *o* — обыкновенная волна, *e* — необыкновенная волна. Для *Ia* —  $d = 2,1$  мм,  $\pi = 1,4$ ; *IIa* —  $d = 1,5$  мм,  $\pi = 1,5$ ; *IIIa* —  $d = 0,85$  мм,  $\pi = 1,4$ ; *Iб* —  $\pi = 1,5$ ,  $\Delta n = 9,4\%$ ; *IIб* —  $\pi = 1,5$ ,  $\Delta n = 18\%$ ; *IIIб* —  $\pi = 1,5$ ,  $\Delta n = 36,6\%$ ; *Iв* —  $\pi = 1,7$ ; *IIв* —  $\pi = 1,4$ ; *IIIв* —  $\pi = 1,25$

(рис. 2), искусственная окраска отличается меньшей величиной дихроизма в области  $\lambda = 260$  м $\mu$ . Как нами ранее показано (2, 3), искусственно окрашенные образцы относительно богаче менее стабильными центрами.

В итоге можно констатировать влияние энергетического состояния электронов прилипания на коротковолновый участок спектра дымчатого кварца. Однако обыкновенная и необыкновенная волны обнаруживают неодинаковую чувствительность. В этом убеждает форма спектральных кривых на рис. 3, данных в обобщенном масштабе (единицей служит ордината для  $\lambda = 440$  м $\mu$ ).

Для каждого образца I, II и III приведена кривая обыкновенной волны, вычисленная по данным для трех его состояний. Данные отмечены на рисунке разными значками. Видно, что отклонения от среднего лежат в пределах погрешностей опыта. Различие уровней прилипания на кривых не сказывается. Все три кривые различны и индивидуальны, что, очевидно, указывает на различие активирующих примесей.

Кривые необыкновенной волны приведены только для образца III в трех его состояниях. Они так убедительно говорят о резко отличном поведении этой волны, что делают излишними кривые образцов I и II. Для колебаний, параллельных оптической оси, влияние активатора прекращается влиянием глубины уровней прилипания.

Кривые сходны, но не одинаковы. У всех, независимо от ориентировки светового вектора относительно оптической оси, более или менее отчетливо выражен максимум при 440 м $\mu$ . Сильнее поглощается более преломляемая необыкновенная волна. Дихроизм  $\pi = D_e/D_o$  ( $D$  — оптическая плотность) сохраняет в области максимума довольно постоянное значение, в среднем равное 1,47. Нагревание вызывает у очень темного образца III большую потерю красящих центров  $\Delta n = 37\%$  (вычислено по высоте максимума кривой *o* при  $\lambda = 400$  м $\mu$ ). Эта потеря сопровождается сильным изменением кривой *e*.

У всех образцов, включая бесцветный

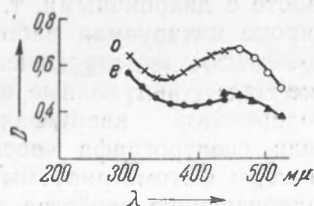


Рис. 2. Спектральные кривые искусственно окрашенного образца (бесцветного в природном состоянии)

Индивидуальный характер кривых обыкновенной волны показывает, что в случае красящих центров кварца роль активатора могут играть разные элементы.

Причину удивительной анизотропии поглощения дымчатого кварца естественно искать в особенностях структуры его красящих центров. Равноправной оптической конкуренции иона-активатора и электрона прилипания можно дать истолкование в том смысле, что эти локально близкие, но с зарядами противоположного знака частицы действуют на один и тот же объект, поглощающий световые колебания. Последним может быть только прилегающая область решетки со смещенной вследствие ее деформации полосой поглощения. Ранее (3) мы отмечали ряд фактов, говорящих в пользу предположения, что абсорбция дымчатого кварца вызывается электронами этой области.

В настоящее время для ионных кристаллов разработана теория полярных состояний электрона, получившая дальнейшее развитие в применении к гомеоплярным кристаллам (12). Решетка дымчатого кварца гомео-гетерополярного типа. Электрическое поле может вызвать в ней смещение атомных ядер, т. е. ее деформацию. Мы будем из этого исходить, пытаясь нарисовать схему структуры красящих центров кварца, какой она нам представляется на основе тех данных, которыми мы располагаем.

Роль активаторов в кварце играют внедренные в него при кристаллизации катионы. Они деформируют решетку (независимо от того, поглотил или не поглотил кварц энергию ивне и упал ли электрон с уровня активатора в заполненную зону или нет). Положение ионов активатора в каналах кварца и симметрия последнего позволяют утверждать, что деформированный участок имеет симметрию тела вращения с осью, параллельной этим каналам. Примем, в соответствии с гипотезой Штöкманна (13) относительно механизма безизлучательных переходов, что объем деформированного положительным зарядом участка имеет порядок величины в  $10^3$ — $10^5$  элементарных ячеек и является функцией температуры. Будем считать, что этот участок представляет область «уплотнения», необходимого для создания локальных уровней (13). Допустим, далее, что число таких уровней зависит от размеров деформированной области и тем самым от температуры. Такая схема структуры красящих центров кварца оправдывает себя тем, что позволяет свести в одной картине и дать истолкование целому ряду особенностей этих центров, а именно:

1. Мономолекулярный закон распада (1, 2) показывает, что активатор, не отдавший электрона дырке, не способен рекомбинировать с электроном прилипания ни непосредственно, ни через полосу проводимости.

2. Относительно меньшее содержание лабильных центров у образцов с природной окраской находит свое объяснение в том, что в природных условиях окрашивание в значительной части протекает при более высокой температуре, когда уровней прилипания меньше.

3. Разная степень воздействия активатора на поглощение обыкновенной и необыкновенной волн определяется отличной от шаровой симметрией деформированного участка.

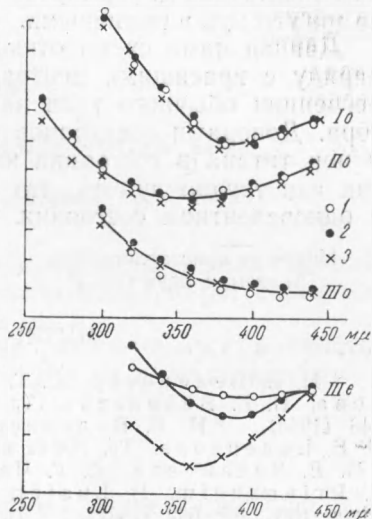


Рис. 3. Влияние уровней прилипания и состава активаторов на поглощение обыкновенной (o) и необыкновенной (e) волн. 1 — до нагревания, 2 — после 2 час. нагревания, 3 — после 4 час. нагревания

4. Различное влияние электронов прилипания, находящихся на неодинаковых уровнях, на форму кривой абсорбции необыкновенной волны (например, меньший дихроизм при искусственном окрашивании) можно расценивать как указание на различную длину и ориентировку относительно структурного канала кварца оси диполя: ион активатора → электрон прилипания.

5. Варьирующая форма спектральных кривых понятна, ибо они представляют собой сумму многих кривых, принадлежащих отдельным группам электронов деформированных участков, спектральные термы которых не могут быть идентичными.

Данная нами схема отнюдь не отрицает возможности возникновения наряду с красящими центрами также и возбужденных центров люминесценции обычного типа на основе ухода электрона с уровня активатора. Донорами электронов в дымчатом кварце могут быть  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  и ион титана в состоянии низкой валентности, но вряд ли ионы меди, так как трудно думать, что медь при кристаллизации входит в кварц в одновалентном состоянии.

Институт кристаллографии  
Академии наук СССР

Поступило  
29 VIII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Е. Веденева, Л. Г. Ченцова, ДАН, 55, 441 (1947). <sup>2</sup> Л. Г. Ченцова, Н. Е. Веденева, Тр. Ин-та кристаллогр., в. 7, 159 (1952); ДАН, 60, 643 (1948). <sup>3</sup> Н. Е. Веденева, ДАН, 60, 865 (1948). <sup>4</sup> Л. Г. Ченцова, Н. Е. Веденева, Тр. Ин-та кристаллогр., в. 7, 191 (1952); ДАН, 63, 305 (1949). <sup>5</sup> Н. Е. Веденева, Л. Г. Ченцова, ДАН, 87, № 2 (1952). <sup>6</sup> R. Casler, P. Pringsheim, P. Luster, J. Chem Phys., 18, 887 (1950). <sup>7</sup> J. Sharma, Phys. Rev., 85, 692 (1952). <sup>8</sup> Н. Е. Веденева, Тр. Лабор. кристаллогр., в. 2, 87 (1940). <sup>9</sup> Г. Г. Леммлейн, Тр. Ин-та кристаллограф., в. 6, 267 (1951). <sup>10</sup> Е. С. Рудницкая, там же, в. 7, 115 (1952). <sup>11</sup> N. M. Mohler, Am. Miner., 21, 258 (1936). <sup>12</sup> М. Ф. Дейген, С. И. Пекар, ЖЭТФ, 21, 802 (1951). <sup>13</sup> F. Stöckman, Z. f. Phys., 130, 477 (1951).

R X