

А. А. ШАТАЛОВ

**О ФОТОХИМИЧЕСКОМ ПРЕВРАЩЕНИИ F-ЦЕНТРОВ
В КРИСТАЛЛАХ KCl ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 21 VII 1953)

Все изученные до сих пор фотохимические реакции в щелочно-галогидных кристаллах были обнаружены в результате светового воздействия при комнатных или низких температурах. Однако известно, что и при более высоких температурах свет оказывает влияние на превращение атомарных центров в коллоиды щелочного металла (¹, ²). Но до самого последнего времени не удавалось установить, какие состояния следуют тотчас за разрушением или объединением F-центров в качестве промежуточных образований, бесспорно существующих здесь, как и в галогидном серебре (³).

Желая продвинуть вперед выяснение этого вопроса, мы попытались изучить изменение поглощения кристаллов KCl, содержащих F-центры, под воздействием света при высоких температурах.

Исходная окраска получалась по методу С. А. Арцыбышева (⁴), основанному на введении электронов с натриевого электрода в нагретый кристалл при помощи электрического поля. После окрашивания при избранной температуре, определяющей исходную концентрацию F-центров, измерялось поглощение (отечественный монохроматор УМ-2) кристалла, находящегося непосредственно в печи при различных температурах и состояниях окраски. Луч света (от вольфрамовой лампы накаливания в 30 вт), использовавшийся для измерения поглощения, сфокусированный на поверхности окрашенного кристалла в виде резко очерченного светового зонда, был также и лучом, осуществлявшим световое воздействие.

Измерения, проведенные нами на кристаллах, окрашенных при 500°, показали, что свет, поглощаемый в области F-полосы, не приводит к ее разрушению вплоть до температур около 300°. Но при дальнейшем незначительном охлаждении обнаружилась резкая светочувствительность F-центров, приводящая к превращению в течение нескольких секунд после начала облучения обычной синевато-фиолетовой атомарной окраски кристалла в несколько менее интенсивную (поглощение на границе видимого спектра) голубую с зеленым оттенком. Дальнейшими измерениями было установлено, что в результате светового воздействия при температурах 300—270° взамен F-максимума в длинноволновой области вырастает новая колоколообразная полоса поглощения с максимумом, лежащим между 740 и 750 мμ. Во всех остальных отношениях новая полоса поглощения, которую мы будем называть X-полосой, незначительно отличается от исходной F-полосы.

На рис. 1 кривая *a* изображает F-полосу, снятую при температуре 280° методом кратковременных включений влияющего источника. Кривая *b* отвечает изменившемуся поглощению кристалла, измеренному при той же температуре под непрекращающимся световым воздействием, дове-

денному «до насыщения». При указанных температурах X-полоса термически неустойчива и, если прекратить облучение, разрушается в течение короткого времени, зависящего от температуры. Кристалл снова приобретает прежнюю окраску, F-полоса в нем восстанавливается и обладает прежней интенсивностью. Зафиксировать X-полосу можно только «заморозив» кристалл быстрым охлаждением

до комнатной температуры, при которой X-полоса вполне устойчива как в темноте, так и при облучении белым светом.

Световое воздействие при температурах 250, 200, 150° также способно полностью уничтожить F-полосу. Однако при этом наблюдаются существенные различия. Оптическое разрушение F-центров происходит с иной скоростью, проходящей через максимум и сильно снижающейся при снижении температуры. Затем, после прекращения облучения, вновь образовавшиеся центры также разрушаются — тем медленнее, чем ниже температура, вплоть до полной их термической устойчивости (200°). Кроме того, получае

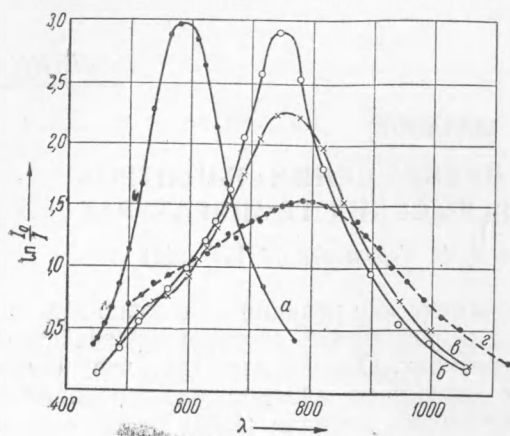


Рис. 1. *a* — F-центры, $t = 270^\circ$; *б* — X-центры, 270° ; *в* — коллоиды, 250° ; *г* — коллоиды, 200°

мая окраска кристалла отличается от окраски X-центров. Это отличие характеризуют примеры полос поглощения (кривые *в* и *г* рис. 1), измеренные при температурах 250 и 200°.

Из найденных фактов можно сделать вывод, что при температурах появления X-полосы в кристалле протекают два противоположных процесса. Это процесс оптического разрушения (быть может, слипания) F-центров и процесс термического разрушения новых образований с восстановлением F-центров. Интенсивность первого процесса, помимо зависимости от температуры и начальной концентрации, должна определяться также силой падающего света из области F-поглощения*. Скорость второго процесса при неизменной концентрации должна зависеть только от температуры. Следовательно, с изменением степени освещенности кристалла динамическое равновесие этих двух процессов должно сдвигаться в ту или иную сторону. На рис. 2 приведены результаты измерений, подтверждающие это предположение. Каждая из изображенных кривых снята при одной и той же температуре 300°, после того, как световое воздействие некоторой определенной для каждого измерения интенсивности доводилось до насыщения.

Применяя более значительные интенсивности, можно получать X-полосу и при более высоких температурах. Так, повысив освещенность примерно вдвое, мы наблюдали ее появление вплоть до 350°.

Если кристалл с окраской небольшой начальной концентрации (примерно до 10^{17} центр/см³) охладить в темноте быстро или медленно от температуры 300°, его поглощение характеризуется обычной F-полосой. Это означает, что при малых концентрациях атомарных центров нельзя наблюдать чисто термического их разрушения, даже при медленном охлаждении**. Опыты с большими концентрациями показали, что при

* Фотоактивность именно этого света была подтверждена опытами с фильтром из раствора медного купороса и желтым стеклянным фильтром, срезавшим длинноволновую и коротковолновую часть видимого спектра.

** Однако при условии, что решетка кристалла не содержит значительных нарушений вследствие загрязнений или многократных повторных окрашиваний⁽⁵⁾.

помощи специальной термообработки в темноте можно получать узкие симметричные полосы поглощения, по спектральному положению весьма сходные с описанной выше оптической X-полосой*. Эти полосы обычно обнаруживаются в термическом равновесии с уменьшившейся F-полосой. Последний результат был получен нами для KCl и NaCl, а также для KCl, независимо, Скоттом и Смитом (6), применявшими совершенно иную методику окрашивания, термообработки и измерений.

Имеющийся экспериментальный материал не дает еще возможности выяснить механизм превращения F-центров в новые центры окраски и установить достоверно природу последних. Но некоторые выводы можно сделать уже сейчас. Ряд фактов дает основание связывать обнаруженные нами превращения с коллоидальной коагуляцией F-центров. Особенно это очевидно для образований, характеризующихся более длинноволновыми, понижающимися и уширяющимися кривыми (см. рис. 1), которые на основании вычислений М. В. Савостьяновой (1) следует приписать абсорбции все более укрупняющихся коллоидальных частиц. Если считать эту связь доказанной, то и тогда возможно несколько предположений о природе первоначальных X-центров. Ограничимся пока выбором между следующими предварительными допущениями.

1. X-центры есть более или менее крупные коллоидальные образования, содержащие большое количество атомов щелочного металла.

2. X-центры есть простейшие первоначальные образования на пути коллоидальной коагуляции, являющиеся или новыми одноатомными центрами или продуктами соединения нескольких, скорее всего двух, F-центров.

О первой из этих возможностей, очевидно маловероятной, приходится упоминать в связи с тем, что Скотт и Смит (6) полученную ими в кристаллах KCl только термическим путем и только при больших исходных концентрациях узкую длинноволновую полосу поглощения приписали коллоидально распределенному металлу и назвали коллоидальной.

Перечислим основные факты, свидетельствующие в пользу второго допущения.

1. Согласно вычислениям М. В. Савостьяновой (1, 2), максимумы поглощения для предельно малых коллоидальных частиц «нулевого» размера систем NaCl — Na и KCl — K отвечают 555 и 710 м μ , что весьма близко к измеренным нами положениям X-максимумов при комнатной температуре: 570 м μ у NaCl и 730 м μ у KCl.

2. Существенным аргументом является получение приблизительно одинаковых площадей, ограничиваемых F- и X-кривыми. Правда, равенство площадей не доказывает еще равенства концентраций тех и других центров. Как известно, величина очерчиваемой площади определяется также силой осциллятора соответствующих фотопереходов. Равенство площадей может быть согласовано, например, с интерпретацией X-центров как F₂-образований, концентрация которых вдвое меньше исходной концен-

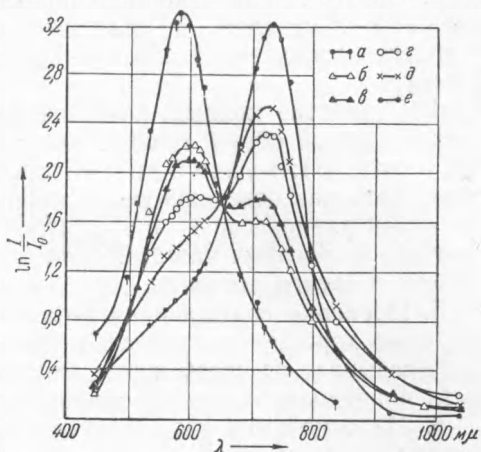


Рис. 2. а — накал 6,5 в, б — 7 в, в — 7,5 в, г — 8 в, д — 9 в, е — 11 в

* Впервые подобную полосу наблюдала М. В. Савостьянова (1) у красной каменной соли.

трации F-центров, но сила осциллятора вдвое больше. Это же, повидимому, относится и к другим превращениям $nF \rightarrow F_n$, но если n невелико, Кроме того, только в этом случае, при не слишком малой толщине поглощающего слоя может незначительно сказываться фактор экранирования, вообще уменьшающий очерчиваемую площадь*.

3. Спектральная узкость X-полосы, несомненно, говорит о моноразмерности X-центров, а сравнимость ее полуширины с полушириной F-полосы означает, что новые центры столь же однотипны, как и F-центры.

4. Семейство кривых, изображенных на рис. 2, пересекается приближенно в одной общей точке. Как показывает, между прочим, Т. П. Кравец и сотр. (7), только в этом случае каждую кривую поглощения можно трактовать как отвечающую абсорбции бинарных смесей, т. е. наблюдаемое нами равновесие F- и X-центров есть равновесие только двух типов центров, из которых каждый однотипен в смысле поглощения, а следовательно, и своего строения.

5. Проверка соотношения Мольво для X-полосы в KCl и NaCl дает столь же хорошее постоянство произведения νd^2 , как и для F-полосы. Это указывает на связь новых центров с решеткой кристалла и не может быть понятно в случае справедливости первого допущения.

6. На основании теоретических расчетов М. Ф. Дейгена максимум полосы поглощения F₂-центров в кристаллах KCl должен лежать при комнатной температуре у 685 м μ . Если принять во внимание точность применявшегося расчетного метода, оцененного автором в 8—10%, совпадение этого результата с найденным нами положением X-полосы можно считать удовлетворительным. Вычисления М. Ф. Дейгена дают также значение полуширины F₂-полосы, превышающее примерно на 10% полуширину F-полосы. Это хорошо соответствует нашим наиболее точным измерениям.

Более достоверно установить природу X-центров можно будет только на основании продолжающихся опытов.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило
3 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. В. Савостьянова, Изв. ФМИ АН СССР, 3, 169 (1930). ² М. В. Савостьянова, Усп. физ. наук, 22, в. 1 (1939); 22, в. 2 (1939). ³ Е. А. Кириллов, Изв. АН СССР, сер. физ., 12, № 5 (1948); Усп. научн. фотографии, I; изд. АН СССР, 1951, стр. 183. ⁴ С. А. Арцыбшев, Тр. Физ. ин-та им. П. Н. Лебедева АН СССР, 2, в. 3 (1938). ⁵ А. А. Шаталов, Тр. физ. фак. Киевск. гос. ун-та, № 6, 43 (1952). ⁶ A. Scott, W. Smith, Phys. Rev., 83, № 5 (1951). ⁷ Т. П. Кравец, А. Л. Пескина, З. В. Жидкова, Изв. АН СССР, сер. физич., 14, № 4 (1950).

* Последнюю аргументацию нам сообщил проф. С. И. Пекар, которому, пользуясь случаем, мы выражаем за это свою благодарность.