

О ФОСФОРЕСЦЕНЦИИ ВИДИМЫМ СВЕТОМ РЕНТГЕНИЗОВАННЫХ МИНЕРАЛОВ, КРИСТАЛЛОВ И ПОРОШКОВ

А. А. ВОРОБЬЕВ, А. Ф. КАЛГАНОВ и В. А. МОСКАЛЕВ

После предварительной рентгенизации наблюдается испускание видимого света многими веществами, частично представленными в таблице. Препараты подвергались воздействию рентгеновских лучей в течение 60—90 мин. при токе через трубку 10 ма, напряжении 100—150 кв на расстоянии 15 см от вольфрамового антикатада. Общая доза излучения, падавшего на препарат, достигала до 30000 р при интенсивности облучения до 330 р/мин. Достаточно интенсивное и длительное послесвечение минералов наблюдалось также после их облучения рентгеновскими лучами в течение нескольких минут. Излучение препаратов хорошо видимо в темноте. Некоторые кристаллы, например, исландский шпат, кристаллы твердых растворов системы NaCl — NaBr, NaCl — KCl, флюорит и другие светятся настолько сильно, что на их поверхности видны мелкие царапины, а вблизи препарата можно различать буквы печатного текста. Нарушенные места кристалла, например, его неровно обломанные края, светятся интенсивнее. Царапина на поверхности кристалла NaCl или KCl ярко вспыхивает при ее образовании.

Кристаллы щелочно-галогидных солей NaCl, KCl, KBr и другие, выращенные из химически чистых исходных материалов, светятся значительно слабее, чем кристаллы твердых растворов этих же солей. Указанные закономерности находятся в согласии с теорией люминесценции [1;7]. Согласно теории люминесценции излучение кристаллов возможно только при наличии нарушений кристаллической решетки. Наблюдавшееся нами явление излучения рентгенизованных кристаллов и порошков в видимой части спектра можно объяснить переходами электронов с одного энергетического уровня на другой. Для кристаллов щелочно-галогидных солей свечение связано с переходом электронов из полосы проводимости на уровни.

Излучение препаратов после их рентгенизации ослабляется со временем. При содержании препаратов в темноте они дольше фосфоресцируют. Через некоторое время после хранения в темноте препарат сохраняет свою окраску, но излучения от него незаметно. Например, кристаллы KBr или NaCl после хранения в темноте через трое суток не обнаруживали заметного излучения, хотя их окраска сохранилась. При хранении препаратов на свету они обесцвечиваются и теряют способность излучать (высвечиваются) через несколько часов или десятков часов.

С повышением температуры интенсивность излучения препарата увеличивается. Продолжительность свечения с повышением температуры уменьшается. При высокой температуре кристалл может потерять окраску и перестать излучать за несколько минут. Порошки с повышением температуры также значительно увеличивают интенсивность излучения. Рентгенизованный препарат, потерявший способность излучать, после некоторого срока хранения при подогреве до температуры 200—300°C дает вновь

яркое, но кратковременное излучение. Наблюдается также кратковременная фосфоресценция после облучения ультрафиолетовым светом. Цвет и интенсивность излучения люминесценции зависят от состава химического соединения, его кристаллической структуры и степени ее нарушения примесями и механической обработкой. Значительное влияние на интенсивность излучения имеет степень измельчения кристаллов—общая величина их поверхности.

Рентгенизованный препарат, положенный на фотопленку, вызывает ее почернение. Кристалл, обернутый в черную бумагу и положенный на фотопленку, не дает излучения, пронизывающего обертку, и не засвечивает фотослой.

Наблюдалась также окраска рентгеновскими лучами сплавов солей щелочно-галогидных соединений и их последующее излучение.

При деформировании и дроблении рентгенизованных и не рентгенизованных кристаллов наблюдалась вспышка излучения.

Прозрачные кристаллы щелочно-галогидных солей под действием рентгеновских и более жестких лучей, электронной бомбардировки окрашиваются. Окрашивание кристаллов наблюдалось также при поглощении ими излучения, соответствующего собственному поглощению. Известно, что край полосы собственного поглощения лежит в ультрафиолетовой части спектра. Известны и другие способы окрашивания щелочно-галогидных и других ионных кристаллов, например, путем прогрева кристаллов в парах металла натрия или калия и другие [2].

Возникновение дополнительных полос поглощения в ионных кристаллах связывают с образованием в них центров захвата электронов. По данным о спектрах поглощения рентгенизованных кристаллов щелочно-галогидных соединений в ультрафиолетовой области разделяют центры окраски в этих кристаллах на два вида: дырочные (D —центры) и электронные (\mathcal{E} —центры). Экспериментальные данные приводят к выводу, что при низких температурах излучение рентгенизованных щелочно-галогидных кристаллов в основном обусловлено рекомбинацией \mathcal{E} —центров и положительных дырок, термически освобождаемых из D —центров. При нагревании кристалла полностью исчезает имеющая место при низких температурах полоса поглощения D_1 —центров и около 60% F —центров [3; 8]. В настоящее время различают устойчивые центры захвата электронов F , R , M и N и неустойчивые центры захвата F' и R' . Центр захвата F представляет собой вакантное место в кристаллической решетке, образовавшееся после удаления отрицательного иона галоида. Другие центры (M , N) являются комбинацией из нескольких соседних F —центров. При наличии центров захвата в энергетическом спектре для электронов в ионном кристалле появляются дополнительные уровни энергии, расположенные между основной и зоной проводимости. В результате оказываются возможными электронные переходы с одного уровня на другой с выделением и поглощением кванта энергии видимого света.

При облучении такого кристалла лучистой энергией с длиной волны меньше длины волны, соответствующей краю собственного поглощения, то есть, 160 миллимикрон, должна наблюдаться флюоресценция в соответствии с возможными переходами из зоны проводимости на ниже лежащие уровни и в основную зону. Переход электронов из зоны проводимости на уровень F будет сопровождаться испусканием света в коротковолновой части спектра видимого света.

К. Д. Синельников, А. К. Вальтер, И. В. Курчатов и С. Литвиненко [4] наблюдали интенсивное синее свечение при окраске NaCl рентгеновыми лучами при низких температурах.

Таблица 1

Излучение видимого света рентгенизованными минералами, кристаллами и порошками

№ п.п.	Название препарата	Окрашивание в результате облучения рентгеновскими лучами	Цвет и яркость люминесценции при комнатной температуре	Видимое свечение при нагревании до 200°
1	2	3	4	5
1	Кварц	Желтоватый	Слабый белый	Более яркое белое
2	Топаз	Незаметно	Слабый белый	Более яркое белое
3	Флюорит	Голубой или синий	Голубоватый	Яркосинее
4	Исландский шпат	Св. оранжевый	Яркооранжевый	Более яркое оранжевое
5	Каменная соль	Св. желтый	Белесоватый	Более яркое
6	Алмаз	Незаметно	Не замечено	
7	Гипс	Не окрашивается	Не наблюдается	Не наблюдается
8	Слюда	Не окрашивается	Не наблюдается	Не наблюдается
9	Медный купорос	Окраска не меняется	Не наблюдается	Не наблюдается
10	Сахар	Не окрашивается	Не наблюдается	Не наблюдается
11	Каменный уголь		Не наблюдается	Не наблюдается
12	Суглинок	Не наблюдается	Не наблюдается	Яркоголубое
13	Песок кварцевый	Не наблюдается	Не наблюдается	Слабоголубое
14	Стекло (окон.)	Не наблюдается	Не наблюдается	Не наблюдается
15	Стекло молибденовое	Не наблюдается	Не наблюдается	Слабоголубое
16	Берилл	Не окрашивается	Не наблюдается	Не наблюдается
17	Монокристалл KBr	Синий	Голубой	Яркосинее
18	Монокристалл KCl	Оранжевый	Белесоватый	Яркосинее
19	Монокристалл NaCl	Оранжевый	Белесоватый	Яркосинее
20	Монокристалл NaBr	Фиолетовый	Слабый белый	
21	Смешанный кристалл 20% NaBr, 80% NaCl	Фиолетовый	Слабый белый	
22	30% NaBr, 70% NaCl	Св. коричневый (непрозрачный)	Белый	
23	60% NaBr, 40% NaCl	Бледножелтый	Белесоватый	
24	80% NaBr, 20% NaCl	Бледнорозовый	Белесоватый	
25	90% NaBr, 10% NaCl	Бледнофиолетовый	Слабый белый	
26	95% NaBr, 5% NaCl	Бледнофиолетовый	Слабый белый	
27	40% NaBr, 60% NaCl	Бледножелтый	Белый	
28	20% NaCl, 80% KCl	Яркооранжевый	Очень слабый белый	
29	Окись Mg (порошок)	Не окрашивается	Не наблюдается	Оранжевое
30	KJ (порошок)	Не окрашивается	Не наблюдается	Оранжевое
31	Окись тория	Желтосерый	Не наблюдается	Оранжевое
32	Литий углекислый	Не окрашивается	Не наблюдается	Голубоватое
33	Двуокись титана	Желтоватый	Не наблюдается	Голубоватое
34	Рубидий хлористый	Зеленый	Не наблюдается	Голубоватое
35	Нафталин	Не окрашивается	Не наблюдается	Не наблюдается
36	NaJ	Коричневый		
37	Калий углекислый	Не окрашивается	Не наблюдается	Не наблюдается
38	Хромник	Не меняет окраску	Не наблюдается	Не наблюдается
39	Осколки кристаллов KBr* размером от 0,2 до 2 мм	Синий	Яркоголубой	Яркосинее

1	2	3	4	5
40	Осколки кристалла KCl размером от 0,2 до 2 мм	Оранжевый	Слабый белый	Яркосинее
41	Порошок NaBr	Св. фиолетовый	Слабый белый	Сл. голубое
42	Порошок NaCl	Желтоватый	Слабый белый	Сл. голубое
43	Порошок KCl	Фиолетовый	Беловатый	Яркожелтое
44	Плавленный NaBr	Грязновато-зеленый	Слабобеловатый	Немного ярче
45	Смесь порошков 1 часть KCl, 3 части NaCl	Желтый	Слабый белый	Слабое голубое и желтое
46	Смесь порошков 1 часть NaBr, 3 части NaCl	Желтый	Слабый белый	Слабое голубое
47	Смесь порошков 2 части NaBr 2 части NaCl	Желтый	Слабый белый	Слабое голубое
48	Мел	Не окрашивается	Оранжевый	Яркооранжевое
49	Известь (негашеная)	Не окрашивается	Оранжевый	Яркооранжевое
50	Известь (гашеная)	Не окрашивается	Не наблюдается	Оранжевое
51	Фарфор высоковольтный	Не окрашивается	Не наблюдается	Зеленовато-голубое
52	Фарфор низковольтный	Не окрашивается	Слабый белый	Зеленовато-голубое
53	Радиофарфор	Не окрашивается	Белый	Зеленовато-голубое
54	Фарфор (тигель)	Не окрашивается	Слабый белый	Зеленовато-голубое
55	Кирпич красный	Не окрашивается	Слабый голубой	Свечение усиливается
56	Сланец	Не окрашивается	Не наблюдается	Голубоватое
57	Сплав NaBr—30%; NaCl—70%	Желтый	Слабый голубоватый	Голубоватое
58	Сплав KCl—40%; NaCl—60%	Оранжевый	Слабый голубоватый	Голубоватое
59	Шеелит	Окраска не изменяется	Слабый голубой	Голубоватое
60	Вольфрамит	Окраска не изменяется	Не наблюдается	Не наблюдается
61	Киноварь	Окраска не изменяется	Не наблюдается	Не наблюдается
62	Касситерит	Окраска не изменяется	Не наблюдается	Не наблюдается
63	Сфалерит	Окраска не изменяется	Не наблюдается	Не наблюдается
64	Галенит	Окраска не изменяется	Не наблюдается	Не наблюдается

В. М. Кудрявцева [5] наблюдала ультрафиолетовую фосфоресценцию окрашенных кристаллов каменной соли при освещении синим светом. Облучение синим светом вызывало переходы электронов из F —полосы в зону проводимости. Переход электронов из зоны проводимости в основную зону сопровождался флюоресценцией в ультрафиолетовой области. Н. Н. Феденев [6] наблюдал излучение, сопровождавшее переходы электронов из зоны проводимости на уровень U и из уровня F на уровень U при облучении кристалла белым светом.

В кристаллах с нарушенной структурой, вероятно, возможно также их свечение за счет следующих двойных переходов. Переход электрона с некоторого уровня, например F , в основную зону будет сопровождаться испусканием кванта энергии порядка пяти электронвольт. Под воздействием такого кванта возможен переход электронов с некоторого уровня в зону проводимости и обратный переход его на уровень F . Такой пере-

ход также будет сопровождаться испусканием кванта света в коротковолновой части спектра (сине-фиолетовой части).

Г. П. Барсанов и В. А. Шевелева [7], опубликовавшие недавно сводные материалы по изучению люминисценции минералов (4073 образца) указывают, что длительная фосфоресценция, улавливаемая глазом, наблюдается сравнительно редко. Среди минералов это свойство отмечено только у некоторых кальцитов.

Описанное явление свечения минералов и химических соединений после их облучения рентгеновскими лучами может найти себе применение для люминесцентного анализа. Применение рентгеновской установки перед распространенным методом катодолуминисценции имеет свои преимущества. Длительное послесвечение минералов, имеющее место после их облучения рентгеновскими лучами, также имеет преимущества для люминесцентного анализа по сравнению с флюоресценцией под действием катодных или ультрафиолетовых лучей.

Фосфоресценция материалов после действия дозы рентгеновских лучей может быть использована для индикации и дозиметрирования жесткого излучения, особенно при повышенной температуре. Чувствительность явления к механическим воздействиям при обработке материала может найти применение при индикации деформации материала и его разрушении и друг.

Доц. Е. К. Завадовская участвовала в разработке исходных данных при постановке исследований. Доц. Е. К. Завадовская, асп. А. М. Трубицын и доц. А. И. Александров представили нам многие образцы для исследований. Пользуясь случаем, авторы выражают им свою благодарность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Парфианович И. А. Изв. АН СССР, 15, 669—688, 1951.
2. Гартаковский П. С. Внутренний фотоэффект в диэлектриках, ГИЗ, ТТЛ, 1940.
3. Кац М. Л. Изв. АН СССР, сер. физ. 15, 667—668, 1951.
4. Sinečnikow S., Walther A., Kurtschatow I., Litwinenko S., Einfluss der Temperatur auf die Röntgenisierung von Steinsalz, Phys. Zeit. Sowjetunion, B. 3 N. 3, 262—267, 1933.
5. Кудрявцева В. М. ЖЭТФ, 4, 709—716, 1934.
6. Феденев Н. Н. Труды СФТИ, 4, 208—212, 1937.
7. Барсанов Г. П. и Шевелева В. А. Труды минералогического музея АН СССР, вып. 4, 1—35, 1952.
8. Адирович Э. И. Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, ГИЗ, ТТЛ, 1951.

