

О КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЕ В СПЕКТРАХ «КАНДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ» ОКИСИ МАГНИЯ

В. А. СОКОЛОВ, Н. А. НАЗИМОВА

(Представлено научным семинаром по диэлектрикам)

Еще Никольсом [1] в спектрах кандолюминесценции некоторых веществ, в том числе в спектре окиси кальция, возбуждаемой пламенем, было отмечено наличие колебательной структуры в виде слабо заметных или, как он выражается, «погруженных» (submerged) максимумов, разделенных примерно постоянным частотным интервалом.

В. М. Кудрявцева [2], сопоставив частоты электронно-колебательных полос фотолюминесценции СаО, наблюдаемых Юлсом, с частотами полос кандолюминесценции этого же вещества по данным Никольса, показала, что они могут быть связаны с одним и тем же электронным переходом в комбинации с колебательными квантами решетки и описаны одной общей формулой. В. М. Кудрявцевой с сотрудниками [2] была также обнаружена слабо заметная колебательная структура в спектре термически возбуждаемой «кандолюминесценции» окиси цинка и дана формула для расчета выявленных полос. П. С. Литвинова [3], используя эту формулу, смогла рассчитать открытую ею тонкую структуру спектров фотолюминесценции окиси цинка.

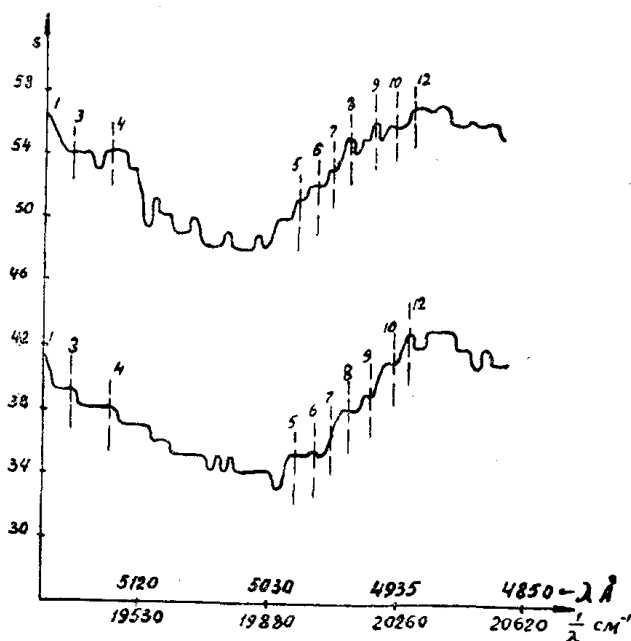
Нами обнаружена колебательная структура в спектрах «кандолюминесценции»¹⁾ окиси магния, полученных в одном случае путем фотографирования пламени горящего магния, в другом случае — накаливаемой окиси магния, возбуждаемой пламенем светильного газа.

На фиг. 1 приведены сверху — первый, а внизу — второй из полученных таким образом спектров для одного и того же участка видимой области. Легко видеть, что, с одной стороны, имеет место повторение спектров друг другом, а, с другой стороны, явно наметилась колебательная структура в виде слабых, но закономерно расположенных максимумов. Первое говорит о том, что в данном случае свечение пламени магния обусловлено в основном свечением образующихся в результате реакции твердых частиц окисла, термически возбуждаемых за счет высокой температуры пламени, а второе свидетельствует о наличии в том и другом случае тесного взаимодействия между колебаниями частиц, составляющими решетку, и электронными переходами, ответственными за радиацию. Так как последняя в приведенных случаях некоторыми авторами связывалась с кандолюминесценцией окиси магния, то при расчете обнаруженной колебательной структуры мы пытались электронные переходы увязать с «ак-

¹⁾ Так называемая кандолюминесценция MgO представляет собой при высоких температурах в основном лишь обычное тепловое излучение этого вещества [6].

тиваторами», то есть с избыточными атомами магния. При этом в результате длительного подбора различных комбинаций колебательных переходов удалось получить лишь некоторое отдаленное согласие с опытом.

Однако впоследствии оказалось, что почти вся изображенная на фиг. 1 система слабых максимумов в данной области спектра окиси магния рассчитывается естественным образом при использовании известных данных [4] о зеленой системе электронно-колебательных полос молекулы MgO^1). Мало того, последующими опытами было установлено, что при



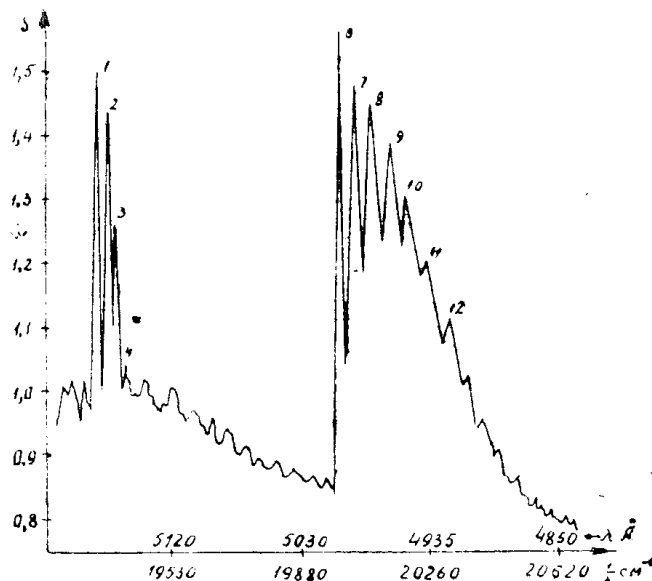
Фиг. 1

изменении условий горения магния, а именно: в случае, когда это горение происходит взрывообразно, в виде вспышки — колебательная структура в сфотографированном спектре выступает уже не как слабо заметная модуляция колебаний на фоне сплошного излучения, выявляемая только в результате фотометрирования, но как совершенно отчетливо различимая в снимке на глаз полосатая структура с фиолетовым оттенением и с закономерно убывающей интенсивностью полос в ту же сторону.

На фиг. 2 приведены результаты фотометрирования подобного спектра. Оказывается, что в рассматриваемой спектрограмме исключительно четко обозначались почти все, хорошо известные из литературных данных [4] интенсивные максимумы зеленой системы полос молекулы MgO . Однако в спектрах, изображенных на фиг. 1, эти полосы обозначались лишь как слабая модуляция колебаний на фоне сплошного спектра в тех местах, которые по длинам волн примерно соответствуют положению упомянутых полос молекулы MgO . В табл. 1 в первой графе приведены положения интенсивных полос зеленой системы молекулярного

¹⁾ В. М. Кудрявцевой и П. С. Литвиновой для CaO и ZnO были также использованы обычные формулы электронно-вибрационных переходов для молекулы при соответствующем подборе колебательных квантов верхнего и нижнего состояний. Получаемое при этом довольно удовлетворительное согласие с опытом говорит о том, что характер колебаний молекул или ионов решетки и их взаимодействие с электронными переходами в какой-то мере сходны с колебаниями атомов в молекуле и их влиянием на ее оптическое излучение.

спектра MgO по литературным данным [4], во второй графе указаны положения также наиболее интенсивных полос в спектре, приведенном на фиг. 2, третья графа дает те максимумы, наметившиеся в спектрах MgO, изображенных на фиг. 1, которые по положению своему примерно со-



Фиг. 2

ответствуют положению указанных в таблице интенсивных полос MgO. Слабые максимумы в спектре фиг. 2, расположенные между двумя группами интенсивных полос, так же как и все остальные максимумы спектров фиг. 1, вообще говоря, могут быть рассчитаны, как и интенсив-

ные полосы, по той же электронно-колебательной формуле для MgO при соответствующем подборе квантовых чисел.

Таблица 1

Интенсивные полосы MgO по лит. данным λ Å	Интенсивные полосы в спектре фиг. 2 λ Å	Максимумы в спектрах фиг. 1 λ Å	№ полос и макс. на фиг. 1-2
5192,0	5192,0	5190,0	1
5177,4	5177,4	отсутств.	2
5162,5	5162,5	5166,5	3
5146,8	5146,8	5143,5	4
5007,3	отсутств.	5007,0	5
4996,7	4996,7	4996,0	6
4985,9	4985,9	4982,0	7
4974,5	4974,5	4974,0	8
4962,1	4962,1	4958,0	9
4949,5	4949,5	4945,0	10
4935,3	4935,3	отсутств.	11
4923,9	4923,9	4926,0	12

В обоих случаях, соответствующих фиг. 1, мы имеем дело в основном с температурными спектрами твердых тел (раскаленные комплексы твердых частиц окисла), когда газовая фаза отсутствует. Колебания частиц в условиях решетки твердого тела являются в значительной мере связанными по сравнению с молекулярным газом и поэтому, естественно, что они выступают в спектре лишь как слабая модуляция на фоне сплошного излучения, которая не во всех случаях совершенно отчетливо и легко выявляется. В условиях же энергичной и кратковременной вспышки магния за счет более высокой температуры создаются условия для существования

газовой фазы возникающего MgO наряду с образованием комплексов твердых частиц окисла, дающих сплошной фон излучения. Существова-

ние большой совокупности отдельных термически возбужденных молекул и приводит к появлению в спектре вспышки четко выраженной колебательной структуры, которая оказывается всегда легко выявляемой. А. Н. Горбань [5], повторив наши опыты по спектроскопическому изучению вспышки магния, получил результаты, также совершенно аналогичные нашим.

На основе вышеизложенного нам представляется возможным сделать следующие выводы.

В спектрах так называемой кандолюминесценции окиси магния, возбуждаемой пламенем, являющихся по существу спектрами температурного излучения данного окисла [6], наблюдается при определенных условиях слабо модулированная структура, обусловленная взаимодействием электронных переходов с колебаниями частиц, составляющих кристаллическую решетку данного вещества. Подобная же, слабо выраженная структура проявляется и в спектрах пламени медленно горящего магния, когда свечение пламени обусловлено температурной радиацией твердых частиц образующегося окисла. В случае вспышки магния молекулярный характер спектра проявляется совершенно отчетливо ввиду наличия в зоне горения газовой фазы MgO .

Как упоминалось выше, некоторыми авторами колебательная структура была обнаружена также в спектрах температурного свечения («кандолюминесценции») других окислов и, в частности, у CaO и ZnO . Причем подобная структура отмечена и в спектрах фотолюминесценции тех же веществ. В связи с этим небезынтересно отметить, что недавно появилось сообщение о наличии колебательной структуры также в спектрах фотолюминесценции окисла магния, активированной хромом [7], которая была интерпретирована как комбинация электронного перехода в активаторе с колебаниями частиц решетки.

Таким образом, наличие тесного взаимодействия колебаний решетки с электронными переходами, ответственными за свечение, является, по-видимому, общим свойством твердых кристаллических тел, а возможность выявления и исследования в ряде случаев связанной с этим тонкой структуры спектров температурного свечения или люминесценции этих веществ кладет начало новой своеобразной ветви спектроскопии твердого тела.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nichols E. L., Howes H. L., Wilber D. T. Катодолюминесценция и люминесценция накаливаемых тел, Вашингтон, 1928.
2. Кудрявцева В. М. Температурная люминесценция ZnO и CaO . ДАН АН СССР, 52, 585, 1946.
3. Литвинова П. С. О колебательной структуре в спектрах ZnO . ЖЭТФ, 27, 636, 1954.
4. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. ИЛ, 1949.
5. Горбань А. Н. Дипломная работа. Томск, политехнический ин-т, 1956.
6. Соколов В. А. О некоторых особенностях теплового излучения. Изв. Томского политехнического ин-та, т. 86 (в печати).
7. Saksena B., Viswanthan S. Основная частота решетки MgO Proc. Phys. Soc., B, 69 (2), 129, 1956.