

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

Физ101

МЕЛЬЧАЙШИЕ ЧАСТИЦЫ МЕТАЛЛА ВНУТРИ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ*М. В. Савостьянова, Ленинград*

ВВЕДЕНИЕ

За последнее десятилетие широко развилась область физики, изучающая выделение металла внутри кристаллической решетки. Примерами таких явлений могут служить: а) окрашивание некоторых минералов (синяя каменная соль, фиолетовый флюорит), б) обширная область фотографических явлений и, наконец, в) не менее обширная область сложных фотокатодов при внешнем фотоэффекте и сложных эмиттеров при вторичной электронной эмиссии.

В настоящее время можно считать установленным, что главную роль в упомянутых процессах играют не какие-либо сложные химические соединения, а чистый металл в мельчайшем, так называемом коллоидном распределении; для упомянутых выше случаев NaCl и CaF_2 это будут натрий и кальций; что касается галоидно-серебряных солей, в которых и разыгрывается фотографический процесс, то носителем свойств скрытого изображения уже давно признается металлическое серебро, выделяющееся в зернах AgBr под действием света.

Изучение свойств таких металлических кристаллозольей уже само по себе представляет значительный и притом практический интерес, так как позволяет для фотографических и фотоэлектрических явлений объяснить и, может быть, изменить в более выгодную для нас сторону некоторые свойства фотографических слоев и фотокатодов, для минералов — выяснить возможности искусственного окрашивания и, что самое главное, обесцвечивания природно окрашенных образцов (дымчатый кварц, желтый исландский шпат).

Весьма большой интерес представляет изучение механизма внедрения и распределения металла в кристаллической решетке в том случае, когда частички металлического элемента являются атомами и ионами; здесь мы имеем все условия для подхода к вопросу о механизме образования твердой фазы — процесса, важность которого не приходится доказывать. При этом надо иметь в виду, что

другие процессы образования твердой фазы, как коагуляция частиц в жидких коллоидных растворах или конденсация пара на холодных поверхностях, не могут нам дать разъяснений в этом направлении, так как первичные моменты явления от нас ускользают, тогда как процесс выделения металла внутри кристаллической решетки может быть тщательно прослежен при помощи объективных физических методов.

Одним из таких методов является метод оптический, включающий в себя и фотоэлектрические измерения: металлы, распределенные в кристаллической решетке в ионном, атомарном и, наконец, мелкокристаллическом (коллоидальном) состояниях, обладают оптическими и фотоэлектрическими свойствами, резко отличными для каждой из упомянутых фаз в отдельности.

Основными задачами, стоящими перед нами при изучении упомянутых выше фаз, являются: а) выяснение структуры и некоторых физических свойств частиц и б) механизма их образования. Оптический метод позволяет в некоторых случаях однозначно решать эти вопросы.

1. ИОННОЕ И АТОМНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ

§ 1. Некоторые сведения об ионных кристаллах

При соприкосновении атома с малым ионизационным потенциалом и атома с большой энергией электронного сродства¹⁾ имеются налицо все условия для перехода электрона с первого атома на второй; таким образом получается ионная молекула, например щелочногалогенидной соли, в которой ионы притягиваются друг к другу под действием кулоновских сил.

Две молекулы могут притянуться друг к другу разноименными ионами, положив таким путем начало решетке кристалла. Как известно, идеальный кристалл можно себе представлять как одну гигантскую молекулу, в которой положение ионов твердо фиксировано.

В первом приближении представляют ионы и атомы в виде твердых шаров. Тогда при образовании кристалла два противоположно заряженные иона будут приближаться друг к другу, пока расстояние между их центрами не станет равным сумме их радиусов.

Весь кристалл в идеальном случае представляют себе как абсолютно правильную решетку, узлами которой являются центры шаров.

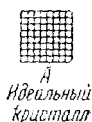
Такая схема идеальной решетки в реальных кристаллах никогда не осуществляется. Отступления от идеального строения могут

¹⁾ Энергией электронного сродства называется энергия, выделяющаяся при захвате атомом необходимого числа электронов для принятия конфигурации атома благородного газа.

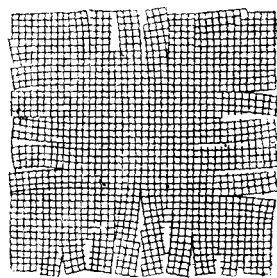
Приводим значения энергии электронного сродства для галогенов: F — 4,1; Cl — 3,75; Br — 3,55; J — 3,2 eV.

итти по нескольким путям. Во-первых, это будут более или менее грубые нарушения структуры — разрывы между отдельными блоками, размерами от 100 до 10 000 Å, имеющих в отдельности идеальную структуру (см. например ⁴¹, или ¹³, стр. 179). Схема реального кристалла ¹⁾ дана на рис. 1. Во-вторых, внутри самих блоков могут иметь место искажения, вызываемые: а) тепловыми колебаниями ионов, б) взаимной деформацией электронных оболочек ионов, в) наличием примесей.

Рассмотрим некоторые важные для дальнейшего изложения физические свойства ионных кристаллов, а именно их электропроводность и поляризуемость. Известно, что щелочногалогенидные и галогеносеребряные соли обладают ионной проводимостью, указывающей на подвижность ионов внутри решетки. Эта проводимость заметно зависит от



А
Идеальный
кристалл



В
Реальный кристалл

Рис. 1

температуры и по абсолютной величине сильно различается для солей различных типов. Так, проводимость $\sigma = 10^{-9}$ А/В см для NaCl, KBr и т. д. достигается при температурах порядка 300—400°, а для AgBr — уже при температуре, равной 0°C.

В 1926 г. А. Ф. Иоффе пришел к заключению, что электропроводность ²⁾ ионных кристаллов вызывается ионами, срывающимися при тепловых колебаниях из стационарных положений в узлах решетки и застревающих в междоузлиях. Эта точка зрения была развита и количественно обоснована Я. И. Френкелем, а в последние годы она подверглась дальнейшему развитию со стороны Иоста. Одновременно Шоттки предложил несколько иную схему, по которой упомянутых выше блуждающих ионов может и не быть налицо в кристалле. По схеме Шоттки ионы могут выходить на внутренние или внешние поверхности кристалла, проводимость же обуславливается исключительно оставшимися после ухода этих ионов «дырками» обоих знаков. Число дырок, находящихся в термодинамическом равновесии с решеткой, возрастает с температурой

по экспоненциальному закону $e^{-\frac{E}{2kT}}$. По подсчетам Шоттки, а также Мотта, такая схема является весьма вероятной для щелочногалогенидных солей; напротив, для галогеносеребряных следует принять схему Френкеля. Эксперимент ³⁾ подтвердил эти соображения части, касающейся солей серебра ³⁾.

¹⁾ См. также В. Д. Кузнецов ¹³, стр. 179.

²⁾ Подробное изложение современных теорий электропроводности можно найти в обзоре Зейца ¹⁴.

³⁾ См. впрочем, критику Зейца ²⁶.

Взаимодействие между ионами может привести к большому отклонению ионов от шаровой симметрии. Такое отклонение тем резче, чем легче под влиянием электрического поля происходит деформация электронных оболочек, т. е. тем больше поляризуемость иона. Имеется ряд методов для определения этой величины ¹⁾ (см., например, Ван-Аркель ², стр. 17, де-Бур ³, стр. 40) ²⁾.

Как видно из сноски, поляризуемость ионов галоида гораздо больше поляризуемости ионов щелочных металлов. Это объясняется большим радиусом ионов галоида и большим ионизационным потенциалом ионов металла. Принято поэтому говорить об ионах поляризуемых и поляризующих, различие между которыми имеет, конечно, лишь количественный характер.

Нас в дальнейшем будут интересовать ионы тяжелых металлов в решетке щелочногалоидных солей Ag, Cu, Tl; к сожалению, относительно последних достоверных количественных данных мы не имеем. В сноске сравнимыми являются только значения для ионов, построенных одинаково, например, для Cl^- , K^+ , Ca^{++} . На основании кристаллохимических данных можно, однако, утверждать, что ионы побочных рядов, например As^+ , Zn^{++} , будут поляризовать сильнее (по приблизительной оценке в ~ 10 раз), чем аналогичные ионы примерно такого же радиуса главного ряда.

Рассмотрим взаимодействие поляризуемого иона с поляризующим. Здесь могут иметь место следующие два крайних случая: 1) оба иона свободны: следствием является сближение ионов на расстояние, меньшее суммы радиусов свободных ионов (HCl); в предельном случае, по Фаянсу ⁶, может возникнуть атомное соединение с двумя обобщенными электронами; 2) ионы являются элементами правильной решетки с высокой симметрией (кубическая решетка типа NaCl); вообще говоря, здесь уменьшение расстояния между ионами не должно иметь места, так как каждый ион окружен катионами симметрично со всех сторон; поляризация не приводит, следовательно, к образованию диполей. Здесь может иметь место лишь относительно слабое сжатие всей решетки, являющееся эффектом второго порядка. И действительно, для щелочногалоидных кристаллов полученные на опыте значения для постоянной решетки в пределах экспериментальной точности равны суммам ионных радиусов.

Исключение в этом отношении представляют решетки, построенные из ионов, сильно поляризующих и поляризуемых, например AgCl , AgBr и в особенности AgI . Здесь имеет место очень сильное уменьшение расстояния между ионами по сравнению с суммой радиусов ионов; таким образом мы приближаемся к первому из

¹⁾ Поляризуемость ($\alpha \cdot 10^{24}$): Li^+ — 0,08, Na^+ — 0,20, K^+ — 0,88, Cl^- — 3,05, Br^- — 4,17, I^- — 6,28, Li^- — 20, Na^- — 25, K^- — 45; поляризующая способность (по Гольдшмидту) Li^+ — 1,7, Na^+ — 1,0, K^+ — 0,6, Cl^- — 0,3, Br^- — 0,3, I^- — 0,2, Ag^+ — 10.

²⁾ О влиянии поляризуемости ионов см. также статью Жданова в ниге Кузнецова ¹³, стр. 292.

разобранных нами случаев. В пределе может иметь место «обобществление» электронов и переход из ионной связи в атомную (Ван-Аркель, гл. VI)². Такой случай действительно имеет место в решетках типа цинковой обманки ZnS , приближающихся по своим свойствам к решеткам металлов. То же относится и к AgJ , которое, как известно, при температуре выше 146° кристаллизуется в решетке типа NaCl , а ниже 146° — в решетке типа ZnS или вурцита⁴.

Несколько слов о спектре поглощения кристаллов галоидных солей. Как известно, спектр поглощения молекул галоидных солей в парообразном состоянии состоит из ряда широких максимумов поглощения в области $200\text{--}300\text{ м}\mu$.

Подобную же картину мы имеем и для щелочногалоидных кристаллов: спектр поглощения — так называемое собственное поглощение — состоит из ряда более или менее резких пиков в области около $200\text{ м}\mu$; у бромидов и иодидов пики двойные¹). Около $100\text{ м}\mu$ начинается сплошное поглощение. Коэффициент поглощения (в первом пике) весьма велик и достигает значений $K_{\text{см}^{-1}} = 10^6$; величина n имеет порядок $1\text{--}1,5$, приближаясь к величине n для металлического поглощения¹⁸.

Для кристаллов бромидов²) расстояния между составляющими дублета $\text{LiBr} - 0,48$, $\text{NaBr} - 0,60$, $\text{KBr} - 0,56$, $\text{RbBr} - 0,50$, $\text{CsBr} - 0,48\text{ eV}$, т. е. порядка $0,44$ для Br в свободном состоянии^{25 3}).

Резкость полос уменьшается с усиливающимся действием поляризации, которое, как мы видели выше, увеличивается от фтористых солей к иодистым и от солей цезия к солям лития. Соответственно этому, в галоидных солях серебра (рис. 2) мы имеем еще более расплывчатое поглощение, заходящее также и в видимую часть спектра. В солях серебра поглощение почти не зависит от температуры. Напротив, для щелочногалоидных солей такая зависимость наблюдается (KJ на рис. 2).

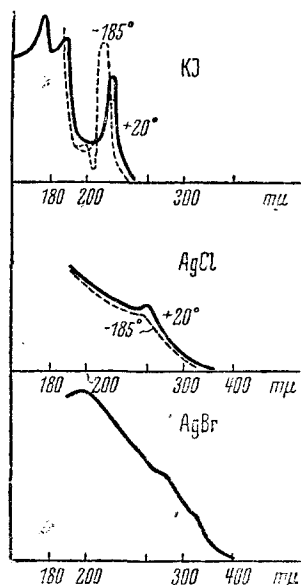


Рис. 2

¹) С фактом раздвоения пиков мы встречаемся также в газах⁷ и водных растворах²⁶, там оно приписывается дублетной структуре основного состояния атома галоида ($2^2P_{3/2} - 2^2P_{1/2}$). Расстояния между составляющими дублета в газообразном состоянии следующие: $\text{Cl} - 0,11$; $\text{Br} - 0,44$; $\text{I} - 0,94\text{ eV}$.

²) Для хлоридов пики экспериментально не разделены.

³) См. примечание на стр. 9.

§ 2. Введение в кристаллическую решетку металлических ионов

Существует несколько способов введения ионов металла в кристаллическую решетку. Наиболее просто металл вводится в монокристалл соли благодаря диффузии, происходящей при достаточно длительном нагревании соприкасающихся металла и соли. По данным Арцыбышева¹ быстрота проникновения — подвижность металлических ионов в данном кристалле — равна в ряде случаев нулю (платина). С другой стороны, некоторые ионы обладают громадной подвижностью — того же порядка, что и в водных растворах (так, подвижность иона золота в КJ при 670° только в 1,5 раза меньше, чем в воде). В большинстве случаев, однако, ионы, проникая в кристалл, образуют локальные разрушения решетки с образованием соответствующих галоидных солей, причем возникают дендритообразные включения. К числу таких ионов принадлежат ионы Mg, Te, Sb, Bi, Sn, Al. Напротив, ионы Cu, Au, Ag и Ni входят в решетку весьма легко, не разрушая ее.

Подобные кристаллы являются, вообще говоря, весьма удобными объектами исследования. Надо, однако, иметь в виду, что мы не можем регулировать концентрацию входящих в кристалл ионов и что в некоторых случаях (Ag) скорость диффузии очень мала, что чрезвычайно затрудняет исследование. Этот способ внедрения ионов в решетку неприменим к солям серебра, в которых при электролизе начинается образование дендритов.

Выращивая кристалл из расплава³⁵, мы можем внедрить в кристалл чужеродные ионы, прибавляя к расплаву в небольшом количестве посторонний металл в виде соответствующей соли (например для NaCl — хлористой).

При малой концентрации примеси из такого расплава получают так называемые смешанные кристаллы — ионы металла закономерно распределяются по решетке.

При большей концентрации оптически хороших, правильных кристаллов получить уже не удастся. Этим способом легко можно получить кристаллы с Cu, Ag, Ni, а также с Ti, Pb при концентрациях до 0,5 — 1 моль %; золото входит в решетку с большим трудом¹⁴, давая аномалии поведения, о которых речь будет идти ниже.

Кристаллы, содержащие чужой металл, обнаруживают сильно выраженную способность флуоресцировать и фосфоресцировать, почему их принято называть фосфорами.

Для дальнейшего весьма важно знать, каким образом встраиваются чужие ионы в решетку. Заур и Стасов²³ произвели рентгеновское изучение кристаллов KBr — KN и KCl — TiCl при весьма малой концентрации примесей (до 1 моль % KN и до 20 моль % TiCl) и получили в обоих случаях изменение постоянной решетки — уменьшение в первом случае (на 0,005 Å для 1,4% KN) и увеличение во втором (на 0,008 Å для 9% TiCl). Эти результаты свидетельствуют о том, что примеси не сосредоточены в отдельных ме-

стах, а распределены по всему объему решетки, равномерно изменяя ее постоянную, как это и должно быть для смешанного кристалла. Но вместе с тем цитированные авторы обнаружили некоторые особенности для этих систем; изменение d оказывается почти вдвое меньшим значения, требуемого законом аддитивности Вегарда³⁸. Ниже мы укажем на ряд фактов, свидетельствующих о более сложном типе внедрения чужих ионов комплекса; весьма вероятно также, что ионы водорода, обладающие сравнительно малым радиусом, могут внедряться в решетку в межузлиях¹⁾ (по Френкелю), что, конечно, на постоянной решетке скажется слабее. Попыток более тщательного изучения строения таких фосфоров еще не производилось.

Электропроводность смешанных кристаллов (фосфоров) оказывается несколько больше электропроводности чистых кристаллов (см. данные Пономаревой и Егоровой)¹⁹.

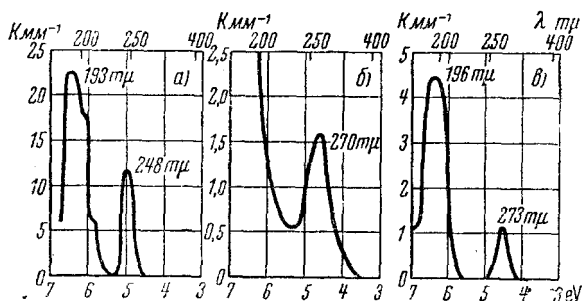


Рис. 3. Спектр поглощения фосфоров: а — $\text{KCl} + 0,016$ моль % TiCl , б — $\text{KCl} + 1$ моль % CuCl , в — $\text{KCl} + 0,015$ моль % RbCl .

Необходимо отметить характерные особенности спектра поглощения фосфоров, а именно появление новой полосы поглощения в области 230—250 мμ (рис. 3).

Замена иона галонда, в частности, ионами водорода также вызывает появление новой полосы поглощения около 200—220 мμ. Это так называемая U -полоса.

Атом водорода имеет одно основное состояние, соответственно чему U -полоса не имеет дублетной структуры.

Кривые поглощения из области U -полосы, так же как и кривые «собственного поглощения» в щелочногалонидных солях, обнаруживают заметную температурную зависимость (рис. 4).

§ 3. Атомарное распределение и его оптические свойства

а) Первичный фотохимический процесс. Фотохимическими исследованиями установлено, что при поглощении

¹⁾ См. замечание К. Вагнера в статье Заур и Стасова²³.

света в парах галоидных солей происходит распад молекул на составные части. Энергия распада может быть вычислена независимо (из данных термохимии); сравнивая эти данные со значениями энергии, полученными оптически (величина $h\nu$ максимумов поглощения), можно проверить предположения о продуктах реакции. Так например, выяснено, что при поглощении света в первом (длинноволно-

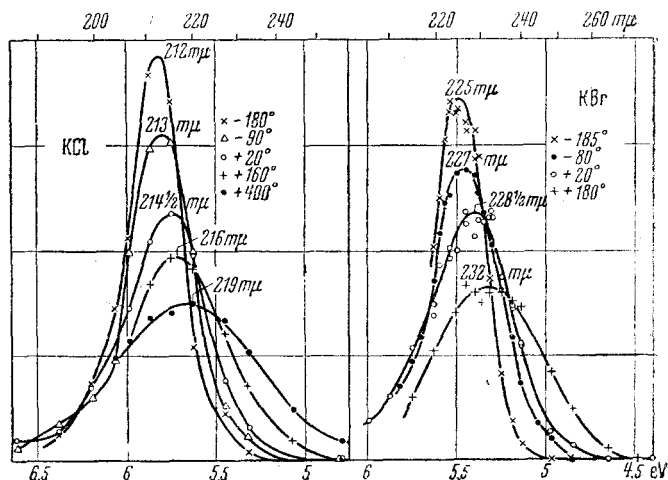


Рис. 4. Зависимость вида и положения U -полосы от температуры

вом) максимуме поглощения щелочногалоидных молекул возникают два нормальных атома—галоида и металла, что соответствует перебою электрона с иона галоида на ион металла. Для солей серебра и таллия (а также щелочногалоидных в более коротковолновой области) мы имеем разложение на один нормальный и один возбужденный атом.

Аналогия между спектрами поглощения паров и кристаллов галоидных соединений, с одной стороны, а также сравнение кривых поглощения для солей Na и K, показывающее, что катион играет в процессе поглощения второстепенную роль, позволяют предположить, что энергия кванта при поглощении тратится на срыв электрона с иона галоида. В результате этого процесса в кристалле образуются нейтральные атомы галоида и металла (Фаянс⁵, Шеппард и Тривелли²⁹).

Уже давно было известно, что при освещении щелочногалоидных солей ультрафиолетовым светом из области длинноволнового «хвоста» (в пике поглощение настолько сильно, что весь свет практически задерживается в самом поверхностном слое) появляется новая полоса поглощения (рис. 5) большей частью в видимой части спектра, вызывающая окрашивание кристалла. Так, NaCl приобретает желтую окраску, KCl — фиолетовую и т. д. Красящие центры,

вызывающие появление окраски, получили название *F*-центров (Farbzentren)¹⁾.

Подобная же полоса наблюдается и в случае фосфоров; для фосфоров серебра в щелочногалогидных солях новая полоса по данным Топорца³⁴ лежит в области 300 *mμ* (рис. 6).

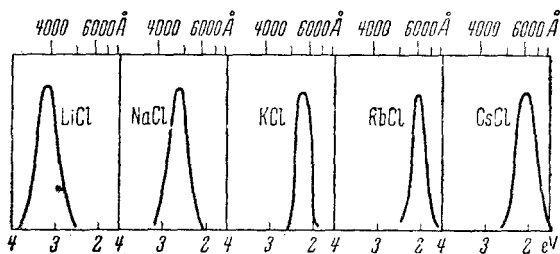


Рис. 5. *F*-полосы в щелочногалогидных кристаллах

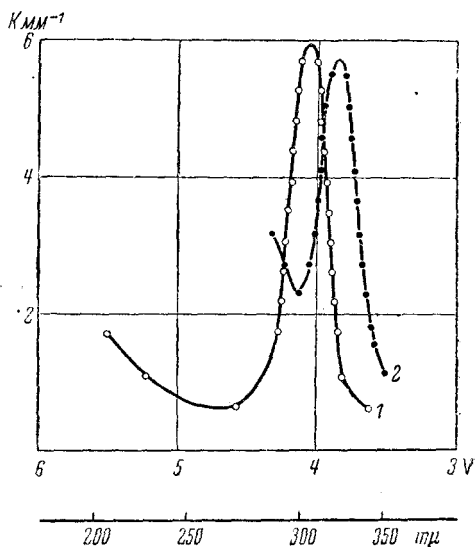


Рис. 6. 1 — $\text{KBr} + 0,02$ моль % Ag , 2 — $\text{KJ} + 0,02$ моль % Ag

Были все основания полагать, что роль красящих центров играют образовавшиеся нейтральные атомы металла (спектр поглощения нейтральных атомов галоида должен лежать в ультрафиолетовой части и перекрываться собственным поглощением).

¹⁾ По аналогии центры, вызывающие появление *U*-полосы, принято называть *U*-центрами. В дальнейшем будем часто пользоваться этим термином. Мы полагаем, что рядом экспериментальных исследований геттингенской школы (см. ^{10, 11, 23}) вопрос о природе этих центров (ионы водорода) решен окончательно.

Изучение свойств окрашивающих F -центров показало действительно, что электроны играют существенную роль при их образовании: тщательными опытами, произведенными в лаборатории Поля в Геттингене, установлено, что при освещении кристалла, содержащего F -центры, светом, поглощаемым в F -полосе, наблюдается фотопроводимость (т. е. появление свободных электронов), сопровождающаяся обесцвечиванием кристалла. Каждый поглощенный квант освобождает один электрон, при этом выбывает один красящий центр (в точном соответствии с законом Эйнштейна). Для проверки предположения о возникновении в решетке нейтральных атомов было вполне естественно непосредственно подсчитать энергию диссоциации.

Первая попытка такого подсчета (Вольфа и Герцфельда)³⁷ дала, однако, для первого пика поглощения значения $h\nu$, сильно (процентов на 30) отличающиеся от экспериментальных.

Мы не имеем здесь возможности касаться подробнее этого вопроса фотохимии кристаллов, выходящего за рамки данной статьи, и отсылаем читателей к весьма полному обзору Л. М. Шамовского³⁹; отметим только, что сейчас имеется целый ряд подсчетов энергии $h\nu$ (в первом пике или на длинноволновой границе поглощения, как это делает Шамовский) с гораздо более точными результатами; так, в последних работах Шамовского совпадение $h\nu$ (экспериментальное) и $h\nu$ (теоретическое) достигается с точностью $\pm 4\%$ и притом не только для щелочногалоидных солей и их фосфоров, но и гидридов и солей типа CaF_2 .

Во всех этих работах принимается, что при поглощении в первом пике происходит перенос электрона с иона галоида на ближайший ион металла. Роль галоида в этом процессе доказывалась упомянутой выше дублетной структурой пиков; о роли иона металла будем говорить еще ниже (§ 7).

Рассмотрим теперь процесс поглощения в фосфорах. По подсчетам Шамовского и здесь основой процесса является перенос электрона иона галоида на ближайший к нему ион чужого металла. Однако тут мы встречаемся с некоторыми затруднениями; как показывает рис. 3, спектр поглощения фосфоров довольно сложен; он состоит в основном из трех полос, относительная интенсивность которых зависит от температуры; полосы эти одиночные, не обнаруживающие дублетной структуры, которая согласно представлению о переносе электрона с иона галоида должна была бы иметь место и здесь.

Второе существенное отличие фосфоров от щелочногалоидных солей заключается в том, что первые, как показывает само название, обнаруживают при воздействии света из области поглощения сильное свечение (флюоресценцию и фосфоресценцию), тогда как в чистых солях никогда при этом процессе свечения наблюдать не удавалось. Все эти факты показывают, что механизм поглощения в фосфорах должен протекать иначе, чем в чистых солях. Полной картины этого процесса в настоящее время еще нет, имеется лишь ряд отдельных представлений. Так, Зейц^{25,27} предполагает, что

при поглощении света в фосфорах активным центром является не ион галоида, как это принимается в чистых солях, а ион вкрапленного металла; акт поглощения заключается в возбуждении внутренних электронов этого иона. При этом мы можем иметь дело с рядом уровней, что сказывается в сложной структуре полос поглощения.

Однако существенным возражением против этого представления является экспериментальный факт (неопубликованные данные Топорца и Ульянова) появления коллоидальных (и, повидимому, атомарных) центров серебра при освещении серебряного фосфора светом мощной ультрафиолетовой искры; мы имеем здесь, следовательно, не ионизацию или возбуждение иона металла, а его восстановление за счет чужого электрона.

Далее, некоторые указания на природу центров поглощения фосфоров можно получить из сравнения спектров поглощения фосфоров в твердой и жидкой среде (подробнее см. в обзоре Теренина³³). Есть основания считать, что это будут комплексы вида $(MNaI_n)m$. Это предположение подтверждено для солей таллия Гильшем³³ путем наблюдения свечения в водных растворах этих солей.

Другим указанием на возможность комплексных образований в фосфорах является факт резкого изменения спектра поглощения фосфора $KJ + AgJ$ при повышении температуры, а именно при $t \sim 148^\circ$, соответствующей температуре перехода из α - в β -модификацию AgJ . Это обстоятельство указывает на то, что по крайней мере для AgJ решетка сохраняет свою индивидуальность даже и при столь малой концентрации, с которой обычно имеют дело в фосфорах.

Некоторым подтверждением такого представления могут служить, во-первых, наблюдения над кристаллами $NaCl$ или KCl с большим количеством Ag — до 10 моль % (неопубликованные данные Ульянова); такие кристаллы на свету делаются фиолетовыми и синими, совершенно так же как кристаллы чисто галоидного серебра.

Во-вторых, мы имеем косвенные данные (неопубликованные наблюдения Гороховского и Смирнова) относительно спектральной чувствительности смешанных эмульсий: в то время как для эмульсий $AgBr$ и $AgCl$ мы имеем полную аддитивность спектральной чувствительности, в эмульсиях AgJ резко превалирует действие иодистой соли.

Можно представить себе, что, например, в случае серебра, подмешанного к $NaCl$, мы имеем в решетке $NaCl$ более или менее крупные «островки» $AgCl$ — упомянутые выше «комплексы» — с решеткой, видоизмененной таким образом, чтобы ее постоянная была равна также слегка измененной постоянной окружающей решетки.

б) Способы получения F -центров. Красящие центры в кристаллах щелочногалоидных солей могут быть получены рядом способов. К первой группе относится описанный выше способ окрашивания воздействием ультрафиолетовых лучей из области соб-

ственного поглощения и из области U -полосы (электроны в этом случае срываются с H -ионов), а также давно известный способ действия более крупных квантов рентгеновских или γ -лучей. Эти способы можно назвать фотохимическими или субтрактивными, так как электрон, участвующий в создании F -центра, берется внутри самой решетки.

Начало второму роду способов окрашивания щелочногалоидных солей было положено Розе еще в 1863 г. Прогревая кристаллы каменной соли и сильвина в парах соответствующего щелочного металла, Розе наблюдал их окрашивание; позднейшие измерения поглощения кристаллов, окрашенных таким путем, показали их полное тождество с кристаллами, окрашенными субтрактивно.

Объяснение этого явления казалось вполне естественным: предполагалось, что мы здесь имеем дело с диффузией металлического натрия или калия внутри кристалла. Позднейшие опыты показали, однако, что если диффузия ионов этих металлов и имеет место, то только в поверхностном слое, между тем как кристаллы прокрашивались насквозь. Но главным возражением против такого объяснения был тот факт, что окраска кристалла обуславливалась не входящим металлом, а металлом решетки: NaCl , как в Na , так и в K окрашивался в желтый цвет, а KCl — всегда в фиолетовый и т. д.

В 1932 г. О. Стасов³¹ обнаружил, что накладывая на кристалл, например, NaBr , окрашенный в парах при температуре 650° , некоторую разность потенциалов (порядка 40 В/см), можно обнаружить распространение окраски (со скоростью порядка скорости электронов) к аноду; окраска может быть даже совсем «выгнана» из кристалла. Очевидно, что нейтральные атомы перемещаться в поле не могут. Стасов предположил, что движение красящих центров — только кажущееся; истинным является перемещение электронов, перескакивающих под действием поля с одного центра на другой. Это предположение вполне разъясняет процесс окрашивания кристаллов в парах: при соприкосновении кристалла с парами металла в него диффундируют электроны, по той или иной причине образующиеся на границе кристалл — пар металла.

Арцыбашев¹ соединил опыты Розе и Стасова в один и разработал метод более быстрого окрашивания кристаллов, ускоряя проникающие в решетку электроны электрическим полем.

На грани кристалла выдалбливается ямка, в которую помещается металл (натрий). Ямка плотно закрывается крышкой — пластинкой такого же кристалла. Объект зажимается в железный¹⁾ станочек и помещается в электрическую печь с окном для наблюдения. К кристаллу прикладывается разность потенциалов порядка 40 В/см , причем натрий служит катодом; при температуре порядка 400° из катода начинает выходить окрашенное облачко. С разной быстротой в зависимости от напряжения облачко передвигается к аноду.

¹⁾ Ионы железа в кристалл не проникают.

Как для чистых кристаллов, так и для фосфоров спектры поглощения объектов после окрашивания по любому из описанных методов имеют тождественный вид. Это указывает на одинаковую природу красящих центров во всех случаях.

Выделение красящих центров в описанных выше случаях получается как результат введения в кристалл электронов извне; разумеется, для сохранения электрического равновесия соответствующая часть отрицательных ионов должна уйти из кристалла. В результате в объекте (по крайней мере в отдельных его участках) получается стехиометрический избыток металла¹⁾; отсюда вытекает, что окрашенный кристалл должен быть легче неокрашенного; это действительно установлено экспериментальным путем; так, Мольво¹⁶, прогревая кристаллы CaF_2 в атмосфере кальция при температурах 1050 и 1150°, получил уменьшение плотности ($3,180 - 3,151 = 0,029$ и $3,187 - 3,124 = 0,063$), вызванное уходом ионов фтора.

Способ окрашивания кристалла внешними электронами естественно назвать аддитивным, или электрохимическим.

в) Природа F -центров. Итак, F -центры образуются при введении в решетку внешних или внутренних электронов, которые как-то связываются с ионом металла. Эта связь должна быть весьма слабой, о чем свидетельствуют обесцвечивание фотохимически окрашенных кристаллов и диффузия красящих центров — в кристаллах, аддитивно окрашенных.

С другой стороны, об особенности связи электрона с ионом, скажем натрия, свидетельствует большое значение отношения атомного радиуса к ионному (1,9), а также величина его поляризующей способности ($25 \cdot 10^{24}$). Большие значения этих величин указывают, что не имеет никакого смысла приписывать электрон одному иону; с таким же правом на него могут претендовать все окружающие положительные ионы. Электрон практически связан не с одним центром, а с целой группой узлов решетки.

Такова же картина связи электрона с узлами решетки в солях серебра. Вследствие большой поляризуемости в этом случае можно с еще большим основанием говорить об обобществлении электронов при переходе к атомной связи.

Иное мы имеем в случае ионов Ag , Cu , в особенности Au , вкрапленных в решетку щелочногалогидной соли (фосфоры). Здесь атомный радиус лишь немногим превышает истинный (а для Au почти равен ему)²⁾; электрон теснее связан именно с этим ионом чужого металла. Новый центр становится в этом случае чужеродной примесью, слабо связанной с остальной решеткой. В этом смысле

¹⁾ Подобным же образом Мольво¹⁷ получил кристаллы, содержащие избыток галоида; они обнаруживают не электронную, а «дефектную» (дырочную) проводимость. Разница с предыдущим случаем заключается в том, что наряду с электронной диффузией здесь большую роль играет диффузия галоида в виде незаряженных молекул.

²⁾ Приводим значения некоторых атомных радиусов (в Å): $\text{Na} - 1,86$, $\text{K} - 2,29$, $\text{Cu} - 1,24$, $\text{Ag} - 1,40$, $\text{Au} - 1,40$, $\text{Tl} - 1,66$, $\text{Ni} - 1,21$, $\text{Pb} - 1,69$, $\text{Cl} - 1,07$, $\text{Br} - 1,19$, $\text{J} - 1,36$.

F —центры в фосфорах уже довольно близко подходят к понятию нейтральных атомов. Напротив, в случае NaCl и других солей того же типа мы имеем право говорить лишь об атомарных центрах.

г) Свойства F -центров. Из сказанного вытекает, что свойства атомарных центров в чистых щелочногалогидных солях и в фосфорах должны быть резко различны. Это подтверждается опытом. Рассмотрим свойства атомных центров несколько подробнее.

1. Подвижность атомарных центров. Мы уже упоминали о большой подвижности F -центров чистых щелочногалогидных солей в электрическом поле. Резкая зависимость подвижности центров от температуры иллюстрируется кривыми рис. 7 и может быть выражена эмпирической формулой

$$v = v_0 e^{-\frac{E}{kT}}.$$

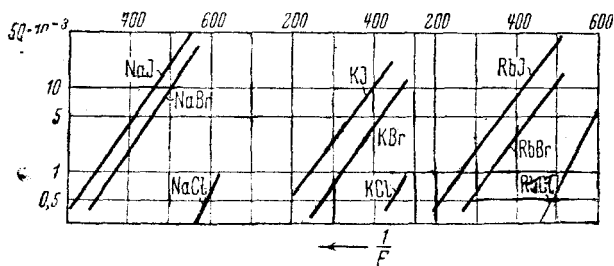


Рис. 7. Подвижности электронов в см/сек при поле в 1 V/cm

Здесь E — работа диссоциации, а v_0 — предельная подвижность электронов. О порядке этих величин в различных щелочногалогидных солях можно судить по данным табл. 1 (Поль¹⁸), полученным из кривых рис. 7.

На рис. 8 начерчены кривые подвижности (в линейном масштабе) для трех групп солей с одним катионом, причем соответственным подбором шкалы температур кривые для солей с одним

Таблица 1

Предельная подвижность v_0 в м·сек ⁻¹ /V·м ⁻¹	NaCl	NaBr	NaJ	KCl	KBr	KJ	RbCl	RbBr	RbJ
	0,002	0,066	0,074	0,014	0,017	0,020	0,011	0,013	0,014
Работа термической диссоциации E . .	0,94	0,80	(0,76)	1,00	0,84	0,83	0,84	0,68	0,63

анионом приведены к совпадению. Из того, что точки вполне удовлетворительно ложатся на одну кривую, Поль заключает, что степень диссоциации красящих центров, т. е. экспоненциальный фактор в выражении для подвижности, практически определяется только тепловыми колебаниями решетки.

Данные табл. 1 были получены при малых концентрациях красящих центров в кристалле; при больших концентрациях подвижность падает (что, впрочем, сказывается заметно лишь при более низких температурах). Подобным же образом (уменьшая подвижность) действует наличие в кристалле и другого рода центров. Так, по данным Топорца ³⁴, в кристалле KCl, содержащем ионы серебра в количестве 0,65 моль %,

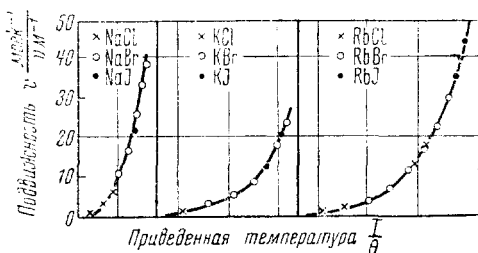


Рис. 8

подвижность F -центров при 695°C в ~ 7 раз меньше, чем в чистом кристалле.

Если нагреть до соответствующей температуры аддитивно окрашенный кристалл, уже содержащий F -центры, то можно наблюдать постепенное обесцвечивание кристалла с краев, вызываемое обратной диффузией электронов из кристалла.

Измеряя изменения в распределении концентрации красящих центров в равномерно окрашенном кристалле при его нагревании, Стасов ³² определил значения коэффициента диффузии D ¹⁾.

Между коэффициентом диффузии и значениями подвижности электронов в электрическом поле должна существовать тесная зависимость, подобно тому как это имеет место при электролизе. Имея в виду, что движение электронов будет тормозиться более медленным движением положительных зарядов, Стасов применяет к нашему случаю формулу Нернста, расширенную Вагнером и Шоттки ²⁾

$$v_- = \frac{Dv_+}{v_+ + \frac{kT}{e} - D}, \quad (\text{A})$$

¹⁾ Выражение для D в данном случае имеет следующий вид:

$$D = \frac{\ln \frac{4}{\pi} + \ln \sin \frac{\pi x}{d} - \ln \frac{C_x}{C_0}}{\frac{\pi^2 t}{d^2}}$$

(вывод см. в статье Стасова). Здесь C_x и C_0 — конечная и начальная концентрации в данной точке, t — время диффузии.

²⁾ См. примечание 6 в статье Стасова.

где v_+ — подвижность положительных зарядов (не ионов), D — коэффициент диффузии.

При более высоких температурах (выше 700°) и при малых концентрациях, когда v_+ настолько велико, что движение электронов совершается свободно, имеем

$$v_- = D \frac{e}{kT} \quad (B)$$

(v выражено в м.сек^{-1}) $V \cdot \text{м}^{-1}$, D — в $\text{м}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$, $k = 1,37 \cdot 10^{-23}$ В/сек.град^{-1} $e = 1,59 \cdot 10^{-19}$ кулонов).

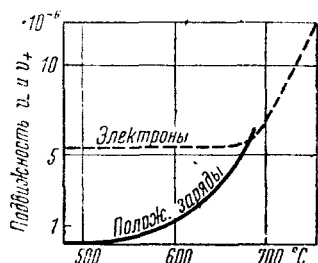


Рис. 9

Подставляя экспериментальные значения D и v_- (некоторые цифры даны в табл. 2) в формулу (A), Стасов получил v_+ . Зависимости v_+ и v_- от температуры изображены на рис. 9.

В заключение заметим, что в фосфорах серебра атомарные центры серебра, повидимому, неподвижны, что находится в полном соответствии с очерченным выше представлением об атомной связи в этом случае.

2. Оптические свойства.

Полоса поглощения F , обуславливающая окраску кристаллов, определяется энергией связи электрона.

Для чистых кристаллов при данной температуре как положение максимума F -полосы в спектре, так и ширина последней постоянны и вполне воспроизводимы при различных способах окрашивания. Кривая коэффициента поглощения в функции частоты, по крайней мере в верхней ее части, может быть вычислена по формулам классической теории дисперсии¹⁵.

Так как энергия связи электрона зависит от состояния решетки, то следует ожидать, что и полоса поглощения будет сильно зависеть от температурных условий, в особенности при «групповой» связи электрона. Это действительно имеет место: характерным свойством F -полосы, отличающим ее от полос другого происхождения, являются ее обратимое расширение и смещение в сторону длинных волн при повышении температуры и сужение и смещение в противоположную сторону при охлаждении

Таблица 2

$T^\circ\text{C}$	D в $\text{м}^2 \cdot \text{сек}^{-1} \times 10^9$	Подвижность электронов v_- $\text{м.сек/V} \cdot \text{м}^2 \cdot 10^7$
755	7,4	1,2
740	8,13	1,03
720	6,5	0,83
700	3,84	0,7
655	1,69	0,55
615	1,1	0,55
675	0,68	0,55
550	0,284	0,55
500	0,11	0,55
490	0,057	0,55

кристалла (рис. 10). Площадь кривой, т. е. число красящих центров, при этом остается неизменной.

Энергия связи электрона в F -центре подсчитывалась неоднократно; однако подсчеты не дали достаточно точных результатов. Наиболее подходящей оказалась эмпирическая формула Молльво¹⁷ для максимальной частоты полосы поглощения F .

$$Vd^2 = \text{const} = 5,02 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}, \quad (\text{C})$$

где d — постоянная решетки.

В галоидносеребряных солях атомарные центры пока не обнаружены; вызываемое светом окрашивание должно быть приписано коллоидальным центрам (см. ниже). Возможно, что F -полосы попадают в область коллоидных полос поглощения. Это предположение подтверждается подсчетами по формуле Молльво. Подставив в формулу (C) вместо d сумму ионных радиусов, Топорец³⁴ нашел, что значения λ_{max} для предполагаемых F -центров действительно лежат в средней части спектра, т. е. там же, где и коллоидальные центры

(AgCl : $\lambda_{\text{max}} = 520 \text{ м}\mu$; AgBr : $\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ м}\mu$).

В фосфорах положение максимума поглощения можно вычислить, исходя из значений, полученных для солей серебра по измененному закону Молльво. Топорец³⁴ ввел допущение, что внутри среды связи электронов изменяются в отношении диэлектрических постоянных. Тогда положения максимумов поглощения в фосфорах могут быть опре-

делены из соотношении $\frac{\lambda_{1 \text{ max}}}{\lambda_{2 \text{ max}}} = \frac{n_1^2}{n_2^2}$, где n_1 и n_2 — показатели пре-

ломления двух сред, соответствующие $\lambda_{1 \text{ max}}$ и $\lambda_{2 \text{ max}}$. Результаты опыта и вычисления по формуле Молльво — Топорца хорошо совпадают.

Интересно сопоставить данные разности величин $h\nu$ (в максимуме атомарной полосы поглощения) для чистых солей и фосфоров с разностью энергий резонансных линий соответствующего щелочного металла и серебра (см. Топорец⁷¹, диссертация). Для NaCl и NaBr $h\nu_{\text{Ag}} - W_F = 1,83$ и $1,92 \text{ eV}$, тогда как разность энергий $\text{Ag} - \text{Na} = 1,68 \text{ eV}$; для солей калия (KCl , KBr , KI) имеем соответственно 2, 13, 211 и $2,05 \text{ eV}$, а $\text{Ag} - \text{K} = 2,09 \text{ eV}$.

Совпадение числовых данных указывает, что валентные электроны атома серебра и атома щелочного металла, помещенные в одинаковую решетку, испытывают одинаковое возмущающее действие в поле окружающих ионов решетки, хотя энергия связи, как указано, в обоих случаях различна.

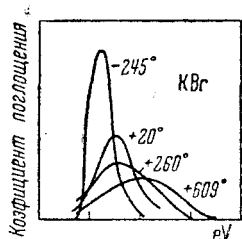


Рис. 10. Влияние температуры на форму полосы F

II. КОЛЛОИДАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

§ 4. Оптика коллоидных растворов металлов

Коллоидные растворы некоторых металлов — серебра, золота, натрия — обладают яркой и изменчивой окраской; это свойство, а также сильное избирательное рассеяние света этими растворами давно уже обращали на себя внимание исследователей.

Яркие и разнообразные цвета растворов золота (Кассиев пурпур⁶⁾ и серебра (фотохлориды Кэри Ли⁵⁾), исследовавшихся ранее других, химики пытались объяснить наличием внутри раствора различно окрашенных модификаций металла (субгалоиды¹⁵⁾). Эти гипотетические соединения упоминаются иногда и в современной литературе¹⁾.

Истинная природа этих растворов была установлена еще Фарадеем⁷⁾, который первый получил устойчивые красные, фиолетовые, синие гидрозоли золота и доказал, что окраска их обязана взвешенным в воде частичкам чистого золота. обстоятельное исследование Фарадея прошло, однако, незамеченным. Почти полвека спустя, в 1898 г. и в 1900—1903 гг., наличие коллоидальных частиц в таких жидкостях было доказано ультрамикроскопическими наблюдениями Жигмонди и Зидентофа³⁷⁾ (стр. 49, 62, 76). Исследование Фарадея послужило для Жигмонди отправным пунктом.

Работа Фарадея представляет большой интерес не только для коллоидной химии, но и для физики. Фарадеем совершенно отчетливо поставлен вопрос об оптике металлов в мелкораздробленном состоянии и об ее значении для теории света (термин «коллоидный» был введен Гремом лишь позднее, в 1862 г.)²⁾.

Основная задача оптики металлов в коллоидном состоянии заключается в подсчете амплитуды волны, рассеянной одной частицей, перенесении этих результатов на множество частиц и в выяснении влияния на рассеянный свет физических свойств частиц.

¹⁾ С точки зрения развитого выше представления об F -центрах последние можно было бы считать субгалоидами с формулой $M\text{Hal}_6$.

²⁾ В Бэкериянской речи в 1857 г. Фарадей говорит: «Колебательная теория, если бы она была совершенна, могла бы объяснить любое физическое проявление света; так как этого нет, то можно, наоборот, воспользоваться этими проявлениями для развития и расширения теории, если она правильна, или для исправления ее и замены более совершенной, если она неправильна... Свет связан с материей, которую он встречает на своем пути, и она в свою очередь оказывает на него влияние — свет отражается, отклоняется, пропускается, преломляется, поглощается и т. д. частичками весьма малых размеров. Считая весьма вероятным, что можно было бы получить посредством эксперимента имеющие некоторое значение результаты, вводя на пути луча частички, оказывающие на свет большое действие, и вместе с тем очень малые по сравнению с длиной волны, я стал искать такие частички среди металлов»...

История оптики коллоидально-распределенных металлов оказывается теснейшим образом связанной с историей развития оптики мутных сред, типичным представителем которых является атмосфера. В одной из первых работ Рэлея по оптике мутных сред (1871 г.) устанавливается знаменитый закон рассеяния (обратная пропорциональность четвертой степени длины волны) (известный под именем закона Рэлея)

Физические свойства частиц входят в выражения для амплитуд волны, во-первых, через радиус частиц ρ и, во-вторых, через величины ϵ и σ — диэлектрическую постоянную и проводимость.

Если положить $\epsilon = 0$ и $\sigma = \infty$, т. е. рассматривать металл как абсолютный проводник, то все металлы в коллоидном распределении должны будут вести себя в оптическом отношении одинаково. Это явно не соответствует действительности и противоречит даже качественным наблюдениям. Известно, однако, что металлы в быстро меняющемся периодическом электрическом поле, каким является поле световой волны, нельзя рассматривать как абсолютный проводник; впервые в применении к данному случаю это положение было учтено Максвелл-Гарнеттом¹⁹, который вместо выражения $\epsilon = i\sigma T$ воспользовался формулой $n = i\eta k$, где n и ηk — показатели преломления и поглощения металла.

Максвелл-Гарнетт имел дело с простейшим случаем мельчайших сферических частиц; рабочие формулы для случая сферических частиц разных диаметров дал Ми²⁰, а для эллипсоидальных (мельчайших) — Ганс⁸.

В этих общих выражениях полностью содержится все многообразие оптических свойств коллоидных растворов — в зависимости как от величин частиц, так и от оптических свойств вещества частиц. Если в выражении $n = i\eta k$ положить $\eta k = 0$, то соответствующая формула будет применима к диэлектрикам (случай Рэлея). Знаменитая формула Рэлея, объясняющая синий цвет неба и вообще коллоидных диэлектриков, является, таким образом, частным случаем более общих формул Рэлея — Ми.

Основные результаты оптики коллоидных растворов металлов заключаются в следующем.

Коллоидные растворы рассеивают и поглощают свет. Оба явления зависят от ряда факторов:

выведенный им на основе элементарных соображений о размерности величин, входящих в выражение для отношения рассеянной и падающей волны.

Дальнейшая история этого вопроса сводится к аналитическому выводу как этого закона, так и более общей зависимости, на основании теории дифракции. Основное содержание работ в этой области, охватывающих период с 1871 г. (почти столетний период), составляло решение задачи о действии света сначала на одну изолированную частичку, находящуюся в световом поле, а затем на среду с большим числом взвешенных в ней частиц.

Трудами целого ряда крупных физиков и математиков, среди которых можно назвать Пуассона²³, Стокса³², Кирхгофа¹², Рэлея²⁵, Лэмба¹⁴, Дж. Дж. Томсона^{33, 34}, Лова¹⁶, наконец, Дебая⁴, Абрагама¹, Зоммерфельда^{30, 31}, Игнатовского¹⁰, Ганса⁹, Ми²⁰, Меглиха²¹, эта задача, представляющая собой с математической точки зрения решение колебательного уравнения с учетом пограничных условий, была решена до конца для частицы сферической формы, а частично — для эллипсоидальной.

Результаты работ всех вышеперечисленных ученых, теперь уже начинающие входить в учебники (например, Борн³, Оптика, §§ 70, 71; Френкель³⁶, Электродинамика, ч. II, стр. 538), заключаются в подсчете поля вторичной (рассеянной) волны.

а) Оптические постоянные вещества частиц. В диэлектриках имеем равномерный ход рассеяния с длиной волны (обычно подъем в сторону коротких волн); в металлах благодаря своеобразному и резкому изменению постоянных и их наблюдается избирательное рассеяние и поглощение, обуславливающее в ряде случаев, но не всегда, яркую окраску раствора в рассеянном и проходящем свете.

б) Величина частиц. При увеличении размера частиц поглощение постепенно уменьшается. Рассеяние для мельчайших частиц ($2r < 5\text{ м}\mu$) практически равно нулю. При увеличении диаметра частиц рассеяние возрастает до некоторого предела и при дальнейшем увеличении уменьшается вновь.

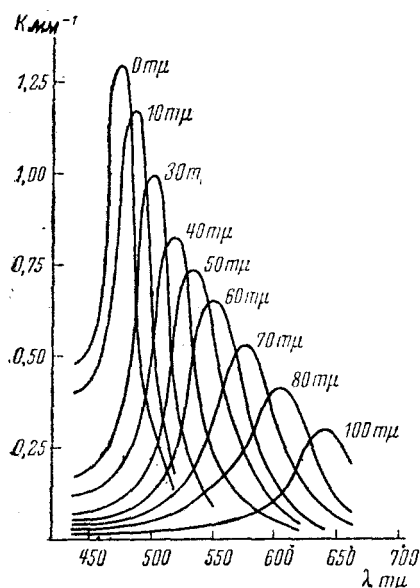


Рис. 11. Поглощение Na — эфир

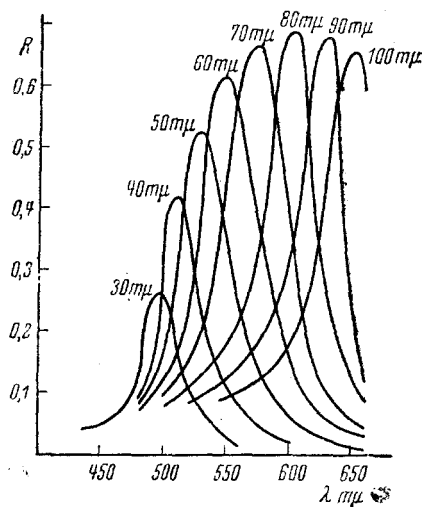


Рис. 12. Рассеяние Na — эфир

Эта зависимость хорошо видна на рис. 11 (поглощение) и 12 (рассеяние), относящихся к системе Na — эфир (по вычислениям О. Ф. Машировой-Павловой¹⁸).

Резкое уменьшение рассеяния для мельчайших частиц — чрезвычайно важное обстоятельство при экспериментальном изучении коллоидов по их оптическим свойствам; действительно, употребление ультрамикроскопа основано на рассеянии света частицами; если поле ультрамикроскопа остается оптически пустым, то отсюда еще нельзя делать заключения, что испытуемый объект действительно не содержит коллоидных частиц.

Интенсивность рассеянного света зависит от угла между падающим лучом и направлением наблюдения. Это обстоятельство важно

иметь в виду при ультрамикроскопических наблюдениях, так как при не очень малых частицах почти весь свет рассеивается в одном направлении (эффект Ми, см. Борн³, стр. 392).

Следует еще остановиться на поляризации света, рассеянного частичками; так как степень поляризации зависит и от длины волны, то получаются весьма сложные соотношения, обуславливающие кажущийся полихроизм частиц (см. Борн³, стр. 398).

Для иллюстрации вышесказанного остановимся несколько подробнее на создающем окраску поглощении света коллоидными растворами.

Автором²⁸ был подсчитан ход кривых поглощения для ряда металлов (Ag, Al, Au, Ba, Be, Bi, C, Ca, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, J, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pt, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Tl, Zn) при мельчайшем раздроблении (диаметр $2\rho \ll 10 \text{ м}\mu$) в среде с показате-

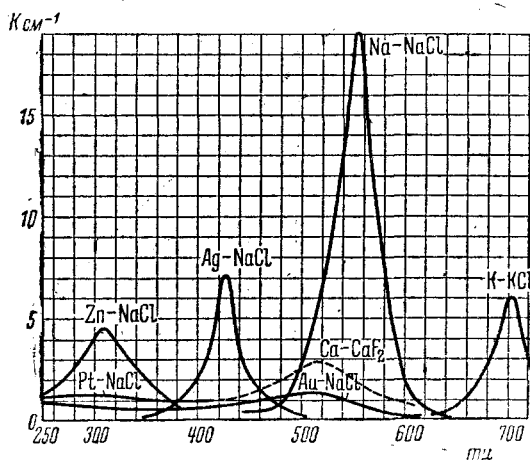


Рис. 13

лем преломления $\sim 1,5$ (NaCl). На рис. 13 приведены результаты для некоторых из этих металлов.

Все исследованные вещества, за исключением Tl, обнаруживают в мельчайшем раздроблении более или менее резко выраженные максимумы. Как по виду, так и по положению в спектре они чрезвычайно разнообразны. Ход кривых поглощения обуславливается значениями оптических постоянных металла, растворителя и величиной коллоидных частиц.

По абсолютным значениям оптических постоянных поглощающих тел и по их спектральному ходу все исследованные металлы могут быть разделены на 3 группы:

α) n (показатель преломления) мал ($0,2-0,5$) и значительно (раз в 5) меньше показателя поглощения $n\kappa$ (Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Na, K, Ag).

β) n того же порядка, что и $n\kappa$ (большинство металлов).

γ) n больше, чем $n\kappa$ (неметаллы C, J, Se, Te, фуксин).

Для случаев β) и γ) мы имеем очень широкие и плоские максимумы поглощения, охватывающие главным образом ультрафиолетовую часть и лишь частью заходящие в видимую часть, где они опускаются к красной части спектра более или менее полого. Поэтому в этих случаях нельзя ожидать ярких цветов коллоидных растворов. Действительно, как известно, яркая окраска какого-либо вещества на просвет наблюдается лишь в тех случаях, когда кривые поглощения этого вещества лежат в видимой области и тушат участок спектра, соответствующий одному цвету. Здесь же можно предполагать только все оттенки от бурого до красного цвета. Так, золи меди должны иметь яркокрасную окраску, так как кривая поглощения весьма круто опускается при 590 м μ ; в противоположном случае, когда кривая идет почти параллельно оси абсцисс, цвет раствора должен быть черно-бурый (Mn, Fe, Co, Cr).

В случае α), как показывает рассмотрение кривых, максимумы поглощения, во-первых, отличаются своею узостью и абсолютной величиной (например Na) и, во-вторых, лежат преимущественно в видимой части спектра. Здесь можно поэтому ожидать яркой и разнообразной окраски.

Первое место в этом отношении занимает натрий; причина этого — ничтожно малый ($n < 0,05$) показатель преломления.

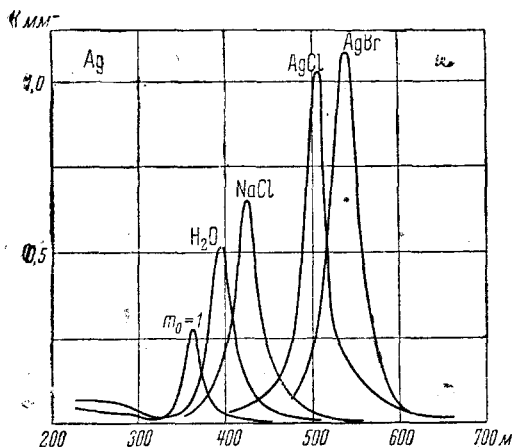


Рис. 14

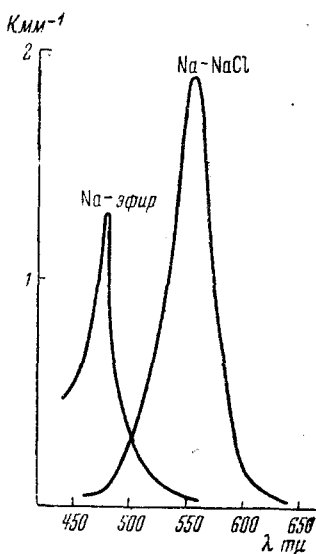


Рис. 15

Следующий за натрием металл калий, обладающий показателем преломления, почти вдвое большим, дает максимум, расположенный на границе красной и инфракрасной части спектра; поэтому здесь разнообразия цветов ожидать нельзя по субъективным причинам. Вероятно, еще более яркие цвета дает коллоидный литий. На третьем месте по резкости максимумов, а следовательно, яркости

окраски стоит серебро. Далее идут Са и, наконец, золото, с поглощением, широко распространяющимся в далекую ультрафиолетовую область.

Влияние показателя преломления растворителя сказывается в том, что при увеличении n полосы поглощения смещаются в сторону длинных волн; это обстоятельство иллюстрируется рис. 14 для серебра и рис. 15 — для натрия.

При увеличении диаметра частиц кривые поглощения, как указано выше, в большинстве случаев смещаются в сторону длинных волн (рис. 16), вследствие чего можно ожидать изменения окраски. Наиболее чувствительными в этом отношении являются те коллоидные системы, которые обладают высокими максимумами поглощения (Ag, Na). Наименее чувствительными, как показывает анализ формул, являются Си и Au; здесь вплоть до диаметров порядка 40 $m\mu$ максимум поглощения почти не смещается в спектре (см. Ми²⁰, рис. 25), следовательно, окраска остается неизменной. Кажущееся резкое изменение окраски золотых золь при дальнейшем изменении диаметра частиц обусловлено главным образом тем, что максимум лежит в средней части спектра, где глаз обладает наибольшей чувствительностью к изменению оттенков.

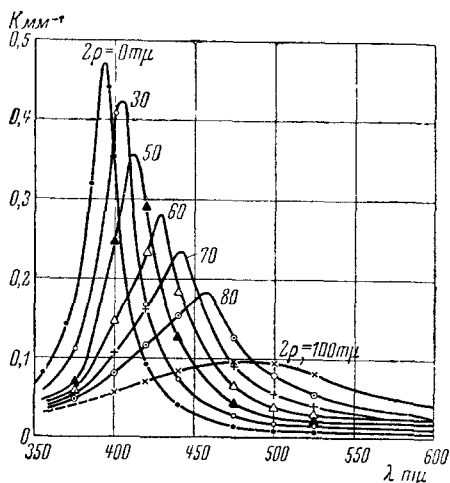


Рис. 16. Кривые поглощения системы Ag — H₂O по вычисления А. Ащеулова

§ 5. Определение природы красящих центров, а также размеров и формы коллоидных частиц

а. Определение коллоидной природы раствора.

Как мы видели в предыдущем параграфе, коллоидные растворы металлов являются более или менее резко окрашенными. В некоторых случаях (Na, Ag) полосы поглощения имеют такую же форму, как и атомарные (F -полосы), а иногда, как мы уже упоминали, в солях AgCl и AgBr, расположены в том же участке спектра, что и атомарные. Поэтому, например, при работе с окрашенными кристаллами необходимо прежде всего установить природу красящих центров (с такого рода задачами весьма часто приходится сталкиваться минералагам¹⁾).

¹⁾ Актуальность этого вопроса свидетельствуется многочисленными докладами и дискуссиями на конференции по цветам минералов, имевшей место в январе 1938 г. при Ломоносовском ин-те АН СССР. См. Труды конференции, а также книгу А. Е. Ферсмана³⁵.

Здесь может быть ряд возможностей.

1. Окраска может вызываться вкрапленными в решетку посторонними цветными ионами (например Cu , Co и многими другими). Такие соли обладают определенным спектром поглощения, в настоящее время, однако, еще почти не изученным. Несмотря на распространенность этого случая в минеральном царстве, мы его здесь касаться не будем, так как он выходит за рамки настоящей статьи, трактующей о частицах чистых металлов.

2. Окраска может быть обусловлена собственным поглощением, заходящим в видимую часть спектра (AgBr).

3. Красящими центрами атомарного типа (по всей вероятности, такова природа окраски дымчатого кварца).

4. Коллоидными частичками (синяя каменная соль).

Посмотрим, что могут нам дать оптические измерения при определении природы центров в том или ином случае.

Если коллоидальные частицы достаточно крупны, то природа вызываемой ими окраски может быть определена непосредственными ультрамикроскопическими наблюдениями. Этот метод является, однако, не всегда достаточным, так как, как было указано, частицы диаметром до 5μ света почти не рассеивают, и такие растворы представляются оптически пустыми.

Оптические измерения, правда, более косвенные, могут дать нам указания по этому вопросу и в случае мельчайших частиц. Так, если, промеряя поглощение света в целом ряде образчиков окрашенного вещества, мы получаем не одну, а целый ряд кривых поглощения или рассеяния, то уже по этому факту, указывающему на разные диаметры частиц в каждом отдельном случае, мы можем предполагать наличие коллоидальной, а не атомарной окраски. Совпадение всей системы кривых с теоретическими должно явиться дальнейшим подтверждением этого предположения.

Поясним сказанное примерами из интересующей нас в данной статье области окрашенных кристаллов.

Щелочногалоидные соли. Типичным примером является естественно окрашенная каменная соль, встречающаяся в природе преимущественно около калиевых месторождений в виде темносиних или фиолетовых кусков объемом до 100 см^3 . При нагревании синяя окраска переходит в фиолетовую и красноватую. Давно уже высказывались предположения, что мы имеем здесь дело не с какими-либо примесями, а с металлическим натрием в коллоидном распределении. Ультрамикроскопические наблюдения, произведенные еще Зидентопфом²⁹, действительно показали наличие весьма большого числа плотно расположенных ультрамикронов, окрашенных в цвет, дополнительный к цвету кристалла в проходящем свете (кирпично-красный для синих образчиков, зеленый — для фиолетовых). Подобная же картина наблюдается в кристаллах NaCl , окрашенных аддитивно (см. ниже).

Несмотря на достаточную убедительность непосредственных ультрамикроскопических наблюдений, ряд минералогов высказывают сомнения в том, что здесь мы имеем дело только с натрием — на-

личие его не могло быть обнаружено химическими методами. Поэтому представлялось интересным прибегнуть к изучению оптических свойств окрашенной каменной соли, что и было сделано автором.

Вычисленные автором²⁶ по формулам Рэля — Ми кривые поглощения системы $\text{Na} - \text{NaCl}$ приведены на рис. 17; на рис. 18 приведены экспериментальные кривые поглощения для ряда образчиков естественно окрашенной каменной соли.

Эти две системы кривых вполне совпадают по положению в спектре и общему характеру кривых: как мы видели, эти два фактора для натрия являются весьма характерными и выделяют его среди ряда других металлов, в большинстве случаев имеющих широкие максимумы в ультрафиолетовой области спектра. Особенно интересно, что помимо общего вида кривой передаются и частности ее, а именно, на кривой виден второй максимум для крупных частиц, обусловленный действием второй парциальной рассеянной волны и заметный только у натрия из-за исключительной узости и резкости кривых поглощения.

Этих данных достаточно для доказательства коллоидальной природы окраски каменной соли.

Фосфоры. Мы уже упоминали, что при введении внешних электронов в фосфор, содержащий ионы серебра, помимо атомарной полосы поглощения появляется еще вторая полоса, и кристалл окрашивается в желтый цвет. Медный фосфор при такой обработке дает яркокрасную окраску, никелевый — бурую, а золотой — малиновую и синюю. Только в последнем случае качественное наблюдение дает указания на коллоидную природу красящих центров: в первых двух поле ультрамикроскопа даже при сильнейшем освещении оставалось оптически пустым; если для серебра и замеча-

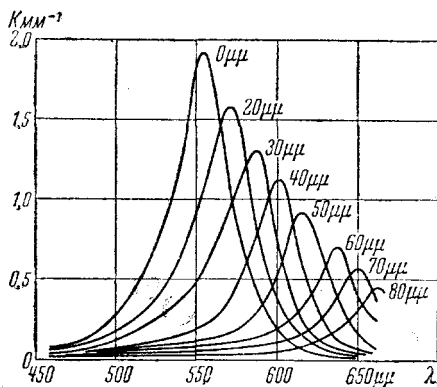


Рис. 17. Кривые поглощения системы $\text{Na} - \text{NaCl}$, вычисленные по теории Рэля — Ми

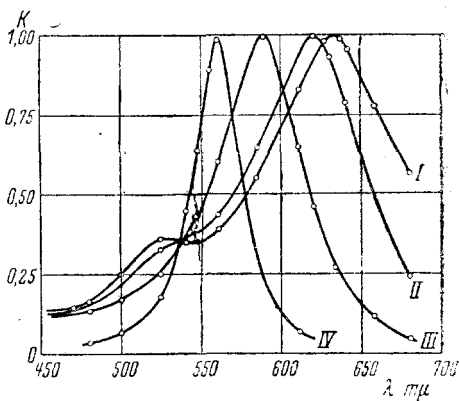


Рис. 18. Кривые поглощения для естественно окрашенной соли (в приведенных единицах)

лось некоторое изменение оттенка при нагревании, а также при переходе от кристалла к кристаллу, то для меди цвет оставался неизменным.

Были промерены кривые поглощения и сравнены с теоретическими для коллоидальной меди (Арцыбышев и Топорец²⁾, никеля (Погодаев²⁴⁾ и серебра. Беглый взгляд на эти кривые (рис. 19 и 20) показывает, что мы здесь действительно имеем коллоидальные частички. Вполне точно передается характер кривых: резкий пик на фоне широкой области поглощения у меди и узкие максимумы у серебра. Имеется совпадение с теорией и в деталях, а именно в зависимости от показателя преломления среды. Согласно теории (рис. 14) кривые поглощения системы $\text{Ag} - \text{AgCl}$ должны быть сдвинуты в сторону длинных волн по сравнению, например, с системой $\text{Ag} - \text{NaCl}$; это и наблюдается на опыте (рис. 20).

Случай щелочногалоидных солей, окрашенных коллоидным золотом, серебром, медью, по существу ничем не отличается от

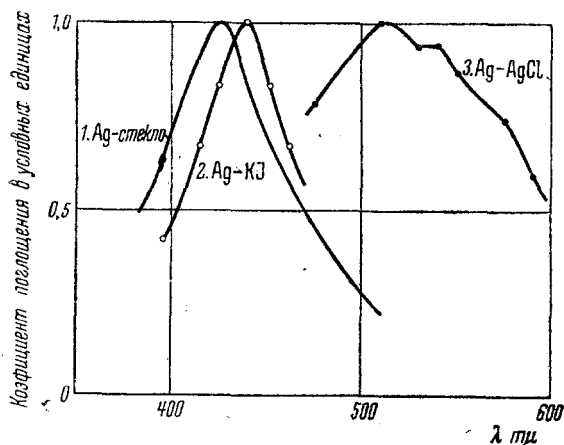


Рис. 20. Кривые поглощения серебра в различных средах (мельчайшие и мелкие частицы). 1 — $\text{Ag} - \text{стекло}$ — измерения Ащеулова, 2 — $\text{Ag} - \text{KJ}$ (0.05 моль % Ag) — измерения Брейдо, 3 — $\text{Ag} - \text{AgCl}$ (фотохимическое выделение) — измерения Мейкляра

случая стекло, окрашенных этими металлами, так как показатель преломления стекла весьма близок к n солей. Как показывает само название этих стекол (медный и золотой рубин), мы в случае Cu и Au имеем яркокрасную окраску; серебро дает желтые стекла.

Галоидно-серебряные соли. Вопрос о природе центров, получающихся при действии света на эти соли, связан с вопросом о природе скры-

того фотографического изображения. Первые опыты не с фотографическими эмульсиями, а с изолированными кристаллическими пленками хлористого и бромистого серебра, произведенные почти одновременно Р. Полем²² и автором данной статьи²⁷, показали, что эти пленки под действием активных лучей (из области собственного поглощения, т. е. синих и фиолетовых) окрашиваются: бесцветные AgCl в фиолетовый, а желтый AgBr в зеленый цвет. Промеры полосы поглощения показали, что по внешнему виду она имеет такой же вид, как и в хорошо изученном случае целочногогалогидных солей. Было естественно предположить, что и здесь первичный фотохимический акт приводит к возникновению атомарных центров. Ультрамикроскопическое наблюдение показало, однако, что это не так, что здесь мы имеем дело с коллоидным серебром. По этому поводу высказывалось сомнение: известно, что коллоидные растворы серебра в воде обычно имеют желтые тона, здесь же, для AgBr , поглощение лежит в красной части спектра. Это недоразумение вполне разрешается, если учесть влияние показателя преломления солей, которое для галогидносеребряных солей ($n \approx 2,3$) должно сказаться особенно сильно.

Сравнение всей системы экспериментальных и теоретических кривых и здесь дает полное совпадение.

Если коллоидная природа красящих центров установлена, то встает вопрос об их величине и форме.

б. Величина коллоидных частиц. Величина частиц может быть определена двумя методами: 1) по положению максимума поглощения или рассеяния в спектре и 2) по поляризационным соотношениям в рассеянном свете. Остановимся здесь только на первом методе.

Как известно, сравнением хода теоретических и экспериментальных кривых поглощения для определения диаметра частиц широко пользуются в случае «белых» золь (диэлектриков). Так как здесь, как указано выше, мы имеем, по Рэлею, равномерное увеличение поглощения с уменьшением длины волны, то для определения хода кривой можно ограничиться данными для поглощения двух длин волн, достаточно удаленных друг от друга.

Металлы, как указано выше, дают в ряде случаев резко выраженные максимумы, перемещающиеся по спектру при изменении диаметра частиц. Поэтому для этих металлов (Na , Ag , Ca , а для более крупных частиц также Au) более правильно судить о величине частиц именно по положению максимума¹⁾. В качестве примера приведем данные для уже рассмотренных коллоидных растворов серебра, меди и натрия.

Как можно судить из сравнения теоретических и экспериментальных кривых поглощения (рис. 19 и 20), частички, дающие

¹⁾ Казанцев¹¹, перенеся на случай серебряных золь метод измерения величины частиц диэлектриков и работая на «хвосте» кривой поглощения коллоидного серебра, где изменение поглощения при увеличении частиц почти не заметно, не использовал поэтому всех возможностей этого метода.

красную окраску в случае меди и желтую в случае серебра, очень малы; они не рассеивают света и потому в ультрамикроскопе не должны быть видны (это действительно и имеет место).

Приблизительная оценка диаметра дает следующий порядок величины (табл. 3). Изменение окраски при увеличении диаметра частиц для серебра выражено менее резко, чем для натрия.

Т а б л и ц а 3

Na — NaCl			Ag — NaCl (или Ag — стекло)		
Цвет кристалла	Положен максимум в $m\mu$	Величина частиц $2r$ в $m\mu$	Цвет кристалла	Положен максимум в $m\mu$	Величина частиц $2r$ в $m\mu$
Красный .	560—575	< 20	Желтый .	425—435	< 30
Фиолетовый . .	575—600	20—40	Оранжевый	435—500	30—80
Синий . .	600—650	40—80	Фиолетовосиний . .	500—550	80—100

в. Форма коллоидных частиц. Вопрос о форме коллоидных частиц имеет чрезвычайно большое значение при выяснении механизма их образования, т. е. механизма кристаллизации. Действительно, основные формулы оптики коллоидных металлов выведены в том предположении, что частички имеют сферическую форму. Если это условие может считаться удовлетворенным в том случае, когда кристаллик металла, кристаллизующегося в кубической системе, фактически представляет собой куб, то оно заведомо не выполняется для металлов, кристаллизующихся в гексагональной системе. Но даже и в случае металлов кубической системы мы имеем весьма большое число отличных от куба форм, в которых может происходить кристаллизация того или иного металла. Особенно часто встречается наряду с кубической октаэдрическая форма (для золота форма октаэдра встречается наиболее часто). Также и при искусственной кристаллизации, например при электрокристаллизации¹⁷, серебро выделяется в форме октаэдров.

Если произвести подсчет объема, занимаемого октаэдром с ребром a , и сравнить его с объемом сферы, описанной около октаэдра и вытянутого эллипсоида, вписанного в октаэдр (такой подсчет был произведен Кришнаном¹³), то окажется, что ближе всего к объему октаэдра ($0,47 a^3$) стоит объем вписанного эллипсоида ($0,65a^3$), тогда как объем описанной сферы ($1,50 a^3$) почти в три раза больше объема октаэдра. Таким образом, идентифицируя октаэдр со сферой, мы ошибаемся при оценке его величины.

Методы определения формы коллоидных частиц основываются на 1) изучении поглощения, 2) исследовании поляризационных со-

отношений в рассеянном свете (деполяризация). Остановимся опять-таки на первом способе.

Как указывалось выше, Ганс^{8,9} распространил формулы Рэлея — Ми на случай сплюснутых и вытянутых эллипсоидов, правда, только для мельчайших частиц. Основной результат его вычислений заключается в том, что если все частицы ориентированы беспорядочно, то основной максимум поглощения распадается на два. Чердынцев³⁸ видоизменил формулы Ганса на тот случай, когда все

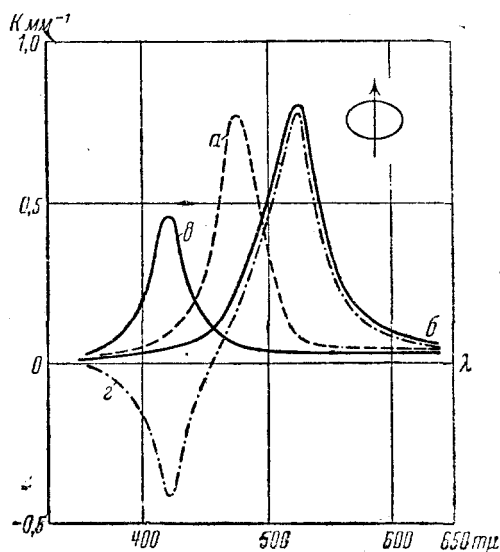


Рис. 21. Система Ag — AgCl. *a* — кривая поглощения сферических частиц, *б, в* — кривые поглощения сплюснутых эллипсоидов при отношении осей 0,62, при $\perp$ и $\parallel$ положение электрического вектора, *г* — кривая дихроизма $K_{\perp} - K_{\parallel}$

частицы ориентированы одинаково. В этом случае мы имеем дело не с раздвоением максимума, а с его смещением — для сплюснутых эллипсоидов в сторону коротких волн, когда электрический вектор параллелен оси (рис. 21) (кривая Ганса при беспорядочном расположении осей представляет собой наложение двух максимумов кривых *б* и *в*). В этом примере мы сталкиваемся с типичным дихроизмом. За меру дихроизма принимается обычно разность $K_{\perp} - K_{\parallel}$; эта величина, вообще говоря, очень малая, может быть измерена непосредственно (на поляриметре), что значительно повышает точность результатов.

(Продолжение в следующем выпуске)

ЛИТЕРАТУРА

I, §§ 1, 2, 3

1. С. Арцыбышев, Труды Физ. ин-та А. Н. СССР, I, вып. 3, 1937.
2. Ван-Аркель, Химическая связь, ОНТИ, 1934.
3. Де-Бур, Электронная эмиссия и адсорбция, ОНТИ, 1936.
4. P. Ewald u. C. Herrmann, Strukturbericht, Ergänzt. Band zur Z. Kristallogr., II, p. 211—213.
5. K. Fajans, Z. Elektrochem., **28**, 299, 1922.
6. K. Fajans, Science, **62**, 107, 1930.
7. J. Franck, H. Kuhn u. G. Rollefson, Z. Physik, **43**, 155, 1927.
8. В. Гольдшмидт, Кристаллохимия, ОНТИ, Химтеорет, 1937.
9. V. M. Goldschmidt, Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, VII, Norske Vid. Selsk. Skr. Oslo, Math. Naturw. Kl., 1923—1926.
10. R. Hilsch, Ann. d. Phys., **29**, 407, 1937.
11. R. Hilsch u. R. Pohl, Gött. Nachr., II 2, 1936, № 12.
12. A. Hippel, Z. Physik, **101**, 680, 1936.
13. В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, 2-е изд., 1937.
14. Л. Б. Милковская, Диссерт., Труды Ин-та им. Герцена, 133, 1938.
15. E. Mollwo, Z. Physik, **85**, 56, 1933.
16. E. Mollwo, Gött. Nachr., **1**, 79, 1934.
17. E. Mollwo, Gött. Nachr., **1**, 215, 1935.
- 17a. E. Mollwo, Gött. Nachr., **1931**, 97.
18. R. Pohl, Proc. Phys. Soc., **49** (extra part), 3, 1937; Physik. Z., **39**, 35, 1938.
19. Е. М. Пономарева и Г. И. Егорова, ЖЭТФ, **8**, 978, 1938.
20. Reichard u. Vonhoeffler, Z. Physik, **67**, 780, 1931.
21. Rögener, Ann. d. Phys., **29**, 386, 1937.
22. М. Савостьянова, Успехи физич. наук, **11**, 451, 1931.
23. E. Saur u. O. Stassi, Gött. Nachr., **3**, 77, 1938.
24. В. Зейт, Успехи физич. наук, **18**, 542, 1937.
25. F. Seitz, J. Chem. Phys., **6**, 150, 1938.
26. F. Seitz, Phys. Rev., **54**, IIII, 1938.
27. F. Seitz, Trans. Farad. Soc., **35**, 74, 1939.
28. G. Scheibe u. J. Franck, F. physik. Chem., Haberband, **22**, 1928; G. Scheibe, loc. cit., **5**, 355, 1929.
29. S. Sheppard a. A. P. H. Trivelli, Phot. Journ., **61**, 403, 1921.
30. A. Smekal, Hand. d. Phys., **24/2**, 1937.
31. O. Stassi, Gött. Nachr., № 50, 387, 1933.
32. O. Stassi, Z. techn. Phys., **16**, 343, 1935; Physik. Z., **36**, 737, 1935.
33. А. Н. Теренин, Успехи физич. наук, **17**, 1937.
34. А. С. Топорец, ДАН СССР, **4**, 25, 1935; **15**, 245, 1937.
35. А. С. Топорец, Искусственные монокристаллы, АН СССР, 1939.
36. C. Wagner u. J. Beyer, Z. physik. Chem., B **32**, 113, 1936.
37. K. Wolff u. K. Herzfeld, Handb. d. Phys., **20**, 632, 1928.
38. Vegard, Z. Physik, **5**, 17, 1921.
39. Л. М. Шамовский, Труды Всес. н.-и. ин-та минер. сырья, вып. 130, ГОНТИ — НКТП, 1938.
40. Юз, Успехи физич. наук, **17**, 55, 1937.
41. Юм-Розери, Структура металлов и сплавов, ГОНТИ — НКТП, 1938.

II, §§ 4, 5

1. M. Abraham, Wied. Ann., **66**, 435, 1898; Math. Ann., **52**, 81, 1899.
2. С. Арцыбышеви А. Топорец, J. d. Physique, **5**, 619, 1934.
3. М. Борн, Оптика, ОНТИ — НКТП, 1937.
4. P. Debye, Physik. Z., **9**, 775, 1908; Math. Ann., **67**, 635, 1909; Ann. d. Phys., **30**, 57, 1909.
5. Carey Lea u. Lüppo Cramer, Kolloidales Silber und die Photohaloide, Dresden 1908.

6. A. Carnejo, *Krist. Z.*, **12**, I, 1913.
7. M. Faraday, *Phil. Mag.*, **14**, 401, 512, 1857.
8. R. Gans, *Ann. d. Phys.*, **37**, 881, 1912; **65**, 97, 1921; *Handb. d. Experiment. Phys.*, **19**, 363, 1928.
9. R. Gans u. H. Happell, *Ann. d. Phys.*, **29**, 277, 1909.
10. W. Ignatovsky, *Ann. d. Phys.*, **18**, 495, 1905; **23**, 875, 1907.
11. Казанцев, Журнал физич. химии, **11**, 546, 1938.
12. G. Kirchhoff, *Vorlesungen über mathemat. Optik*, II, Leipzig, 1891.
13. R. S. Krishnan, *Proc. Ind. Ac. Sci.*, A **5**, 94, 1937.
14. H. Lamb, *Proc. Lond. Math. Soc.*, B **51**, 189, 1882.
15. R. Lorenz, *Pyrosol*, гл. II (Субгалоиды), стр. 24—43.
16. A. H. Love, *Lond. Math. Soc. Proc.*, **30**, 308, 1899.
17. Levi e Tabet, *Acc. Linc. Atti*, **18**, 463, 1933.
18. О. Маширова-Павлова, Труды ГОИ (в печати).
19. J. C. Maxwell-Garnett, *Phil. Trans.*, A **203**, 385, 1904; **205**, 237, 1906.
20. G. Mie, *Ann. d. Phys.*, **25**, 377, 1908.
21. F. Möglich, *Ann. d. Phys.*, **83**, 609, 1927; **17**, 825, 1933.
22. R. Pohl, *Z. Physik*, **64**, 606, 1930.
23. S. Poisson, *Mém. de l'Inst. de l'Académie*, Paris, **3**, 121, 1819.
24. К. Н. Погодаев, *ЖЭТФ*, **8**, 992, 1938.
25. Lord Rayleigh, *Scient. Papers*. I, 87, 104, 138, 139, 518; IV, 305, 397, 547; VI, 220, 540.
26. М. Савостьянова, *Изв. физ. мат. ин-та АН СССР*, III, 169, 1930; *Z. Physik*, **64**, 262, 1930.
27. M. Sawostjanowa, *Nature*, **126**, 399, 1930.
28. М. Савостьянова, Ученые записки НИФИ ЛТУ, 1939.
- 28a. М. Савостьянова и А. Топорец, *ДАН*, **2**, 225, 1934.
29. H. Siedentopf, *Physik. Z.*, **6**, 855, 1905.
30. A. Sommerfeld, *Encycl. d. Math. Wiss.*, II, 11, 504.; *Ann. d. Phys.*, **67**, 233, 1899; **28**, 665, 1909.
31. А. Зоммерфельд, Теория диффракции. Статья в книге Франк и Мизес, Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики, II, ОНТИ — ГТТИ, 1937.
32. G. Stokes, *Math. a. Phys. Paper*, II, 243; IV, 299.
33. J. J. Thomson, *Electricity and Magnetism*.
34. J. J. Thomson, *Proc. Lond. Math. Soc.*, **15**, 197, 1884; *Phil. Mag.*, **40**, 400, 1920.
35. А. Е. Ферсман, Цвета минералов, АН СССР, 1936.
36. Я. И. Френкель, Электродинамика, ОНТИ, 1935.
37. R. Zsigmondy, *Zur Erkenntnis der Kolloide*, Jena, 1919.
38. С. В. Чердынцев, Журнал физич. химии, **7**, 265, 1936; *Acta Physicochimica URSS*, **3**, 1, 1935; *Comptes Rendus du IX Congrès international de photographie pure et appliquée*, Paris 1935, P. 122.